



# Diëlectrische metingen aan solen

<https://hdl.handle.net/1874/346436>

*A. gul 192, 1940*

DIËLECTRISCHE METINGEN  
AAN SOLEN



H. KUNST

s.  
cht

20







DIÉLECTRISCHE METINGEN AAN SOLEN



*Diss. Utrecht, 1940*

# DIËLECTRISCHE METINGEN AAN SOLEN

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS  
DR. F. H. QUIX, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT  
DER GENEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN  
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BE-  
DENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN  
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG  
5 FEBRUARI 1940, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR

HARALD KUNST

GEBOREN TE MEDAN (OOSTKUST VAN SUMATRA)



1940

DRUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS, UTRECHT



DEPARTMENT OF THE ARMY

PROCEEDINGS

THE PROCEEDINGS OF THE BOARD OF SURGEONS  
OF THE ARMY MEDICAL DEPARTMENT  
HELD AT WASHINGTON, D. C.  
ON THE 15TH, 16TH, 17TH, 18TH, 19TH, 20TH, 21ST, 22ND, 23RD, 24TH, 25TH, 26TH, 27TH, 28TH, 29TH, 30TH, AND 31ST  
OF JANUARY, 1902.



PRINTED BY THE GOVERNMENT PRINTING OFFICE

*Aan mijn Ouders.*



Bij het afsluiten van mijn studietijd aan de Rijksuniversiteit te Utrecht breng ik hier dank aan de oud-Hoogleraren, Hoogleraren en Docenten, die hebben bijgedragen tot mijn wetenschappelijke vorming.

U, Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, ben ik veel dank verschuldigd voor hetgeen ik van U heb geleerd, in het bijzonder op het gebied der Kolloid-chemie. Uw bezielend woord heeft mijn blijvende belangstelling weten te wekken voor deze wetenschap, waarvan Gij een der grondleggers zijt.

De vele uren herdenkend, welke ik onder Uw leiding, Hooggeleerde Ornstein, in het Physisch Laboratorium heb doorgebracht, geef ik hier uiting aan mijn groote erkentelijkheid voor hetgeen ik daar, als een bezit voor altijd, heb mogen ontvangen.

Dat Gij, Hooggeleerde Boeke, mij in de gelegenheid hebt gesteld, gedurende bijna drie jaren in het Laboratorium voor Embryologie en Histologie te werken, stemt mij bijzonder dankbaar, te meer, waar ik aldus het voorrecht had te arbeiden onder de voortreffelijke leiding van U, Zeergeleerde Berkelbach van der Sprenkel, een arbeid, welke van groot nut is geweest voor mijn algemeene ontwikkeling. Hiervoor en voor onze aangename samenwerking zij U mijn welgemeende dank gebracht.

Voor zijn steeds bereidwillig verleende hulp zeg ik het Personeel van het van 't Hoff Laboratorium vriendelijk dank.

Ten slotte zij hier met erkentelijkheid vermeld, dat de kosten der apparatuur, gebruikt voor de onderzoekingen, in dit proefschrift neergelegd, zijn bestreden uit een gift van het Pieter Langerhuizen Lambertuszoonfonds.



## HOOFDSTUK I.

# DOEL EN OVERZICHT DER RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK.

### § 1. Inleiding.

Door een electricch veld wordt in een stof per volume-eenheid een electricch moment  $(\epsilon-1)E/4\pi$  opgewekt. Hierin stelt  $E$  de electriche veldsterkte en  $\epsilon$  de diëlectriciteitsconstante voor. Hoe grootter de diëlectriciteitsconstante, des te gemakkelijker wordt de stof gepolariseerd.

In een één-phase-systeem komt het electriche moment tot stand door polarisatie van de moleculen, en doordat moleculen, die een permanent dipoolmoment dragen, zich in het veld trachten te richten.

In een systeem, dat uit twee fasen bestaat, is het opgewekte moment (en dus de diëlectriciteitsconstante) niet alleen afhankelijk van de diëlectriciteitsconstante van beide fasen en van haar volume-verhouding, maar bovendien van de wijze, waarop de beide fasen over een volume-eenheid verdeeld zijn.

De wisselwerking tusschen beide fasen kan bovendien de physische eigenschappen van de fasen veranderen en hierdoor invloed hebben op de diëlectriciteitsconstante van het systeem.

Bij een sol hebben wij te maken met een twee-fasen-systeem.

Hierin vormt de water-phase een aaneengesloten geheel, waarin de andere phase in fijn verdeelden toestand is ingebed.

De volume-concentratie van de gedispergeerde phase is klein.

Wanneer de gedispergeerde phase uit bolletjes bestaat, kan men de diëlectriciteitsconstante van een dergelijk systeem berekenen met behulp van de formule van Rayleigh<sup>1)</sup>:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = \delta \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

In deze formule beteekenen  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_1$  en  $\varepsilon_2$  respectievelijk de diëlectriciteitsconstanten van systeem, gedispergeerde phase en dispersie-milieu, terwijl  $\delta$  de volume-concentratie (volume per  $\text{cm}^3$ ) van de gedispergeerde phase voorstelt.

Piekara<sup>2)</sup> heeft experimenteel voor emulsies de geldigheid van deze formule aangetoond.

Indien wij deze formule willen gebruiken om de diëlectriciteitsconstante van een sol te berekenen, moeten wij  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  en  $\delta$  kennen.

De vloeistof-phase is een verdunde electrolyt-oplossing, waarvan de diëlectriciteitsconstante weinig afwijkt van die van water.

De gedispergeerde phase geeft echter moeilijkheden:

1. de micellen zijn in het algemeen niet bolvormig;
2.  $\delta$ : het totale volume van de micellen per  $\text{cm}^3$  sol is gemakkelijk te bepalen, wanneer de micellen uit homogene brokjes materie bestaan. Wanneer echter de micellen een sponsachtige structuur hebben en daardoor een deel van het water immobiliseeren, wat bij hydrophiele solen het geval moet zijn, is  $\delta$  een minder gemakkelijk toegankelijke grootheid.
3. bij een sponsachtige micel mag men natuurlijk de diëlectriciteitsconstante van een micel niet gelijkstellen aan die van de gedispergeerde phase in drogen toestand. Ook is dit niet geoorloofd, indien de micel een permanent dipool-

<sup>1)</sup> D. A. G. Bruggeman: Ann. Physik. (5) 24 636 (1935).

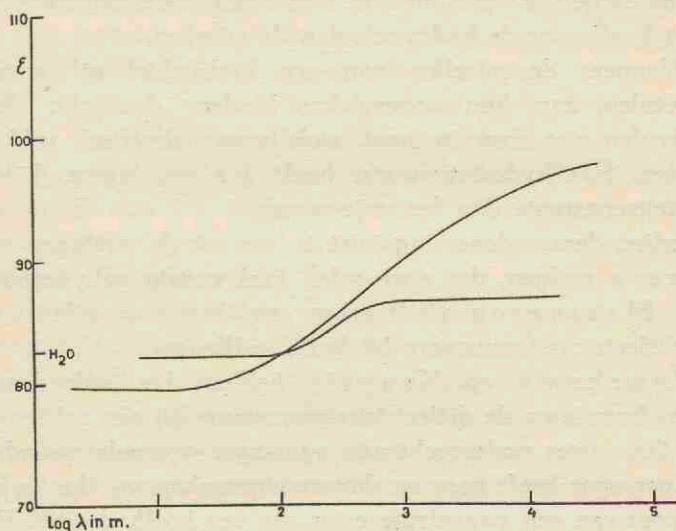
<sup>2)</sup> A. Piekara: Kolloid-Z. 58 283; 59 12 (1932).

moment draagt. In den vasten, niet gedispergeerden toestand kunnen die dipolen zich niet in een electricch veld richten, zoodat de polariseerbaarheid kleiner is dan in den gedispergeerden toestand.

Verder kan de polariseerbaarheid van een micel nog ver groot worden door oppervlaktegeleiding tengevolge van ionenadsorptie.

## § 2. Vroegere onderzoekingen over de diëlectriciteitsconstante van hydrophiele solen.<sup>3)</sup>

Errera<sup>4)</sup> heeft het eerst omvangrijke metingen verricht over de diëlectriciteitsconstante van eiwit-solen in een golflengte-gebied van 2 tot 30000 meter. Hij vond het volgende algemeene verloop van de  $\epsilon\text{-}\lambda$  curve:



Figuur 1.

De curven stellen dispersie-krommen voor van haemoglobinesolen bij twee verschillende concentraties.

<sup>3)</sup> een uitvoerig overzicht over diëlectrische metingen aan hydrophiele solen vindt men bij E. Heymann: Kolloid-Z. 66 358 (1934).

<sup>4)</sup> J. Errera: J. chim. phys. 29 577 (1932).



Eiwit-solen hebben dus bij lage frequentie een veel hogere diëlectriciteitsconstante dan water.

Errera concludeerde uit zijn metingen, dat eiwit-micellen een permanent dipoolmoment hebben, wat, gezien hun amphotere eigenschappen, ook heel waarschijnlijk is. Hij berekende, dat die momenten  $40-50 \times 10^{-18}$  e.s.e. bedragen. Overbeek<sup>5)</sup> berekent echter met een meer exacte formule uit de resultaten van Errera momenten van  $500 \times 10^{-18}$  e.s.e.

In het gebied onder 10 meter, waar de dipool-micellen de wisselingen van het veld niet meer kunnen volgen, vindt Errera een diëlectriciteitsconstante, die iets lager is dan die van water.

Marinesco<sup>6)</sup> heeft er het eerst op gewezen, dat men in een dergelijke verlaging van de diëlectriciteitsconstante een maat heeft voor de hydratatie van de micellen.

Wanneer de micellen van een hydrophil sol watermoleculen aan hun oppervlakte binden, dan zijn deze moleculen niet meer in staat, zich in een electricch veld te richten. Het hydratatie-water heeft dus een lagere diëlectriciteitsconstante dan het vrije water.

Indien deze redeneering juist is, zou uit de metingen van Errera volgen, dat eiwit-solen heel weinig gehydrateerd zijn. Marinesco vindt echter veel lagere waarden voor de diëlectriciteitsconstante bij korte golflengte.

Denekamp en Kruyt<sup>7)</sup> hebben den invloed van de hydratatie op de diëlectriciteitsconstante bij een golflengte van 261 meter onderzocht aan agar-agar- en gelatine-solen.

Agar-agar heeft geen amphotere eigenschappen (het is het Ca-zout van een zwavelzure ester van een koolhydraat). Het

<sup>5)</sup> J. Th. G. Overbeek: *Natuurw. Tijdschr.* 18 55 (1936).

<sup>6)</sup> N. Marinesco: *J. chim. phys.* 28 51 (1931); *Kolloid-Z.* 58 285 (1932); *Compt. rend.* 188 1163 (1929).

<sup>7)</sup> P. J. Denekamp: *Diss. Utrecht* 1933; P. J. Denekamp en H. R. Kruyt: *Kolloid-Z.* 81 62 (1937).

is dus niet waarschijnlijk, dat de micellen van dit sol een dipoolmoment hebben.

D e n e k a m p vond echter, dat dit sol ook een heel hoge diëlectriciteitsconstante heeft. Bij gelatineering daalt de diëlectriciteitsconstante van agar-agar niet, wat wel het geval is bij een gelatine-sol. Ook dit wijst erop, dat agar-agar-micellen geen dipoolmoment dragen.

Verder vond D e n e k a m p, dat dehydratatiemiddelen de diëlectriciteitsconstante van een hydrophiel sol doen dalen. Hieruit concludeerde D e n e k a m p, dat de hoge diëlectriciteitsconstante van hydrophiele solen, behalve door een eventueel dipoolmoment der micellen, veroorzaakt wordt door de hydratatie.

Als nu de diëlectriciteitsconstante van een sol een maat is voor den hydratatiegraad van de micellen, is het van belang om den invloed van geringe hoeveelheden electrolyt op de diëlectriciteitsconstante van een sol na te gaan.

De viscositeit van een hydrophiel sol daalt sterk na toevoeging van een geringe hoeveelheid electrolyt. K r u y t en B u n g e n b e r g d e J o n g <sup>8)</sup> hebben deze verlaging toegeschreven aan het wegnemen van de  $\zeta$  potentiaal, en niet aan vermindering van de hydratatie (electroviskeus effect).

Indien de theorie van D e n e k a m p juist is, dan zal de diëlectriciteitsconstante na toevoeging van een geringe hoeveelheid electrolyt niet mogen veranderen.

De methodiek van D e n e k a m p was voor een dergelijk onderzoek niet geschikt. Het is noodig, een methodiek te gebruiken, waarmee de diëlectriciteitsconstante van solen met een geleidingsvermogen van 0,0003 reciproke Ohm kan worden gemeten.

K r u y t en O v e r b e e k <sup>9)</sup> hebben dit onderzoek uitge-

---

<sup>8)</sup> H. R. Kruyt en H. G. Bungenberg de Jong: Kolloidchem. Beihefte 28 27 (1929).

<sup>9)</sup> H. R. Kruyt en J. Th. G. Overbeek: Kolloid-Z. 81 257 (1937).

voerd bij een heel hooge frequentie (golflengte 0,857 meter). Bij deze golflengte blijken hydrophiele solen echter geen hooge diëlectriciteitsconstanten meer te hebben. Ook stelde *O v e r b e e k* vast, dat van een verlaging van de diëlectriciteitsconstante ten gevolge van hydratatie niets te vinden was.

### § 3. Ons onderzoek aan hydrophiele solen.

Om het electroviskeus effect aan de hand van diëlectrische metingen te bestudeeren, was het dus noodig, weer op grootere golflengten over te gaan.

Wij hebben hiervoor een methodiek gebruikt, die door *M a z e e*<sup>10)</sup> is uitgewerkt voor het meten van de diëlectriciteitsconstante van electrolyt-oplossingen.

Oorspronkelijk hebben wij gewerkt met een golflengte van 300 meter.

Ook wij konden vaststellen, dat niet-amphotere hydrophiele solen als Na-agar-agar en Na-arabinaat een hooge diëlectriciteitsconstante hebben, dat door dehydrateering de diëlectriciteitsconstante daalt, en dat althans bij Na-arabinaat Na-ionen weinig invloed hebben op de diëlectriciteitsconstante. (Zie blz. 32).

Wij vonden echter ook verschijnselen, die met de theorie van *D e n e k a m p* in strijd waren. Zoo hebben electrolyten wel invloed op de diëlectriciteitsconstante van Na-agar-agar. (Dat Ba- en luteo-ionen de diëlectriciteitsconstante van Na-arabinaat sterk doen dalen, zouden wij nog wel aan dehydrateeren mogen toeschrijven, gezien de zeer groote viscositeitsdaling, die deze ionen geven. Zie blz. 32).

Door dehydrateeren met tannine daalt de diëlectriciteitsconstante wel, maar blijft toch hooger dan die van water. (Zie blz. 30).

Een hydrophiel sol als amyllum geeft slechts een zeer geringe verhooging van de diëlectriciteitsconstante. (Zie blz. 36).

Dit was voor ons de aanleiding, om te veronderstellen, dat

<sup>10)</sup> *W. M. M a z e e*: Diss. Amsterdam 1935; Phys. Z. 36 177 (1935).

de hoge diëlectriciteitsconstante van hydrophiele solen niet door de hydratatie, maar door polarisatie van de dubbellaag veroorzaakt wordt.

Juist amyllum is een hydrophiel kolloid, waarvan de micellen slechts weinig lading dragen.<sup>11)</sup>

Het afnemen van de diëlectriciteitsconstante door dehydrateren is van uit dit standpunt nog wel te begrijpen. In de eerste plaats zal door verminderen van de hydratatie het totale volume van de micellen per  $\text{cm}^3$  sol verminderen. Bovendien is het goed denkbaar, dat bij een zoo ingrijpende verandering als die, welke het miceloppervlak bij dehydrateeren ondergaat, de lading zal veranderen.

Wanneer echter de hoge diëlectriciteitsconstante veroorzaakt wordt door de dubbellaag, dan moeten hydrophobe solen ook een hoge diëlectriciteitsconstante hebben.

#### § 4. Vroegere onderzoekingen over de diëlectriciteitsconstante van hydrophobe solen.

Errera<sup>12)</sup> heeft gevonden, dat verouderde  $V_2O_5$ -solen zeer hoge diëlectriciteitsconstanten hebben. Voor een 1,4 % sol vond hij b.v. een waarde van 400 bij een golflengte van 440 meter.

Dergelijke hoge waarden voor de diëlectriciteitsconstanten zijn bij andere hydrophobe solen nooit gevonden. Een bevredigende verklaring van dit verschijnsel is nog niet gegeven.<sup>13)</sup>

Fricke en Havestadt<sup>14)</sup> hebben bij 450 meter voor verschillende hydroxyd-solen en suspensies hoge diëlectrici-

<sup>11)</sup> H. G. Bungenberg de Jong en P. van der Linde: Biochem. Z. 262 390 (1933).

<sup>12)</sup> J. Errera: Kolloid-Z. 31 59 (1922); 32 157 (1923); 32 373 (1923).

<sup>13)</sup> zie J. J. Bikerman: Physik. Z. 27 769 (1926); J. chim. phys. 32 285 (1935); J. Errera, J. Th. G. Overbeek en H. Sack: J. chim. phys. 32 681 (1935).

<sup>14)</sup> R. Fricke: Kolloid-Z. 56 166 (1931); L. Havestadt en R. Fricke: Z. anorg. allgem. Chem. 188 357 (1930); 196 120 (1931).

teitsconstanten gevonden. Ook zij veronderstellen, dat de oorzaak hiervan de oppervlaktegeleiding is.

Deze solen zijn echter eenigszins gehydrateerd en staan dus tusschen de hydrophobe en hydrophiele solen in.

Nanty en Valet<sup>15)</sup> hebben ook hoge diëlectriciteitsconstanten gevonden voor enkele organische kleurstoffen.

Errera<sup>16)</sup> heeft verder bij 440 meter geen verhooging van de diëlectriciteitsconstante gevonden bij de volgende solen:

$As_2S_3$ 0,5 gew. %	} concentratie niet aangegeven.
$Ag_2S$ 0,2 gew. %	
$Ag$ 7—9 mg/L sol	
	aniline-blauw
	benzopurpurine
	$Fe_2O_3$ (versch en verouderd)

### § 5. Ons onderzoek aan hydrophobe solen.

Wanneer wij echter de diëlectriciteitsconstante van hydrophobe solen met die van hydrophiele solen willen vergelijken, dan is het noodig, de solen bij dezelfde volume-concentratie te onderzoeken. Het is dus noodig, hydrophobe solen van b.v. 1 vol. % te gebruiken.

Wij hebben hiervoor  $AgJ$ ,  $AgBr$  en  $As_2S_3$  solen gebruikt. Van deze stoffen kan men gemakkelijk zeer geconcentreerde solen maken.

Bij deze solen vonden wij diëlectriciteitsconstanten van dezelfde grootte-orde als bij hydrophiele solen. (Zie blz. 36).

Het  $AgBr$ -sol, waarin de micellen de minste lading dragen, zooals bij titratie van het sol blijkt, heeft de laagste diëlectriciteitsconstante.

### § 6. De diëlectriciteitsconstante van hydrophobe en hydrophiele solen.

Na deze resultaten was onze conclusie, dat de hoge diëlectriciteitsconstante, zowel bij hydrophobe als bij

<sup>15)</sup> T. Nanty en M. Valet: Compt. rend. 194 883 (1932).

<sup>16)</sup> J. Errera: Kolloid-Z. 32 157 (1923).

hydrophiele solen (voor zoover de micellen niet zelf een dipoolmoment dragen), door oppervlaktegeleiding veroorzaakt wordt.

Een kwantitatieve berekening van de diëlectriciteitsconstante van een sol kunnen wij echter nog niet geven. (Zie blz. 43).

Wanneer wij de micellen beschouwen als bolletjes met een oneindig groot geleidingsvermogen, dan wordt het elektrische moment van een micel:  $R^3E$  ( $R$  straal van een micel,  $E$  veldsterkte en  $\epsilon_0$  de diëlectriciteitsconstante van water). De diëlectriciteitsconstante van een sol van  $\delta$  vol. % wordt dan  $(1 + 3\delta) \epsilon_0$ .

Wij vinden echter veel grootere waarden voor de diëlectriciteitsconstanten van solen. Bij hydrophiele solen zou men dit feit gemakkelijk kunnen verklaren. Bij deze solen is n.l. ten gevolge van de hydratatie het totale volume, dat de micellen in een  $\text{cm}^3$  sol innemen, veel grooter, dan het volume, dat de gedispergeerde phase in drogen toestand inneemt.

Bij hydrophobe solen kunnen wij ons echter op deze wijze niet helpen. Dat het moment, dat een micel in een elektrisch veld krijgt, grooter kan zijn dan  $R^3E$  komt, doordat de ionen zich ten opzichte van het deeltje kunnen verplaatsen, terwijl bij een geleidend deeltje in een diëlectricum de polarisatie alleen in den bol plaats heeft. Indien het oppervlaktegeleidingsvermogen zeer veel grooter is dan het geleidingsvermogen van het milieu, is  $R^3E$  een onderste grens voor het elektrische moment. Een bovenste grens vinden wij, door in de berekening de tegenwerkende krachten, die het deeltje op de ionen van de dubbellaag uitoefent, te verwaarloozen.

In een sol zullen ook niet alle ionen uit de dubbellaag in gelijke mate bijdragen tot het totstandkomen van een dipoolmoment van een micel. Een deel van de ionen gaat in het elektrische veld van de eene micel op de andere over. Deze ionen zorgen voor den geleidingsstroom en niet voor de polarisatie van de dubbellaag.

Het ligt nu niet meer voor de hand, dat toevoeging van

electrolyt de diëlectriciteitsconstante van een sol niet zal veranderen.

Wij vonden, dat bij *AgBr* en *AgJ* een geringe hoeveelheid electrolyt de diëlectriciteitsconstante van een sol bij lage frequentie doet stijgen en bij hooge frequentie doet dalen. (Er is dus ook een golflengte, waarbij toevoeging van electrolyt geen invloed op de diëlectriciteitsconstante heeft.) Wij zien dus, dat de statische diëlectriciteitsconstante en de relaxatie-tijd stijgen. Het toegevoegde electrolyt zal nu voornamelijk voor de electriciteitsgeleiding zorgen, terwijl er meer ionen van de dubbellaag voor de polarisatie van de micellen beschikbaar komen.

### § 7. Hydrophiele en hydrophobe solen.

Uit de resultaten van onze metingen hebben wij de conclusie getrokken, dat de hooge diëlectriciteitsconstante zoowel van hydrophiele als van hydrophobe solen door oppervlaktegeleiding van de micellen veroorzaakt wordt en dat het hydratatie-water bij hydrophiele solen geen bijzonderen invloed op de diëlectriciteitsconstante van het sol heeft.

Nu kunnen wij ons afvragen, of het werkelijk noodig is, om bijzondere eigenschappen aan het hydratatie-water toe te schrijven.

Om een hydrophiel sol te maken, is het gewoonlijk al voldoende, om de droge, te dispergeeren stof in water te brengen. De stof valt dan uiteen in gezwollen micellen. De moleculen van een hydrophiel kolloid moeten dus bestaan uit een oplosbaar en een onoplosbaar deel. De onoplosbare deelen blijven, wanneer de stof in het water wordt gebracht, zooveel mogelijk aan elkaar zitten, terwijl de oplosbare deelen van de moleculen water aantrekken en door water omringd worden. Het resultaat is, dat er een sol ontstaat met micellen, die een sponsachtig netwerk vormen, waarin de water-moleculen in denzelfden toestand verkeerden als in een normale oplossing.

Ook de micellen van een hydrophoob sol dragen aan hun

oppervlakte een oplosbare laag, die het sol zijn stabiliteit geeft. Deze laag wordt echter gevormd door adsorptie van in het water aanwezig electrolyt. Om een hydrophoob sol te maken, moet men dus eerst de stof in water dispergeeren en de deeltjes dan de gelegenheid geven, electrolyt te adsorbeeren. Een van de ionen-soorten wordt door het kristal-rooster vastgehouden. Deze ionen trekken de z.g. tegenionen aan, maar de hydratatie-krachten van het water zorgen er voor, dat zij op eenigen afstand van den wand blijven.

Het is dus niet noodig, een groot verschil te zien tusschen de stabiliteitsoorzaken van hydrophobe en hydrophiele solen; in beide gevallen hebben wij deeltjes, die door een oplossing omgeven zijn, die niet kan wegdiffundeeren. Wanneer twee deeltjes te dicht bij elkaar komen, zal de concentratie van die oppervlakte-oplossingen te groot worden, en zullen de deeltjes door de water-moleculen van elkaar gedreven worden.

Het hydratatie-water behoeft geen andere eigenschappen te hebben dan die van water, waarin een stof is opgelost. Bij hydrophiele solen is de hoeveelheid hydratatie-water waarschijnlijk altijd grooter dan bij hydrophobe solen.



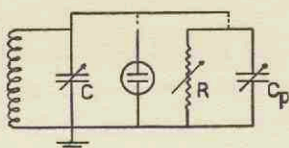
## HOOFDSTUK II.

### METHODIEK.

Voor het meten van de diëlectriciteitsconstante van solen, die een vrij groot geleidingsvermogen hebben, hebben wij gebruik gemaakt van de methode, die door M a z e <sup>10)</sup> ontwikkeld is.

#### § 1. Principe.

Om de diëlectriciteitsconstante van een sol te meten, moet de capaciteit van een met een sol gevulden vloeistof-condensator gemeten worden. Hiervoor wordt deze condensator parallel geschakeld aan een resonantie-kring, zie fig. 2.



Figuur 2.

Op dezen kring wordt nu een wisselspanning van zeer constante golflengte geïnduceerd. Vervolgens wordt de variabele condensator  $C$  zoo ingesteld, dat de impedantie van den kring voor de gebruikte golflengte maximaal is. De amplitude van de wisselspanning op den kring is dan maximaal. Met behulp van een detector met galvanometer in

<sup>10)</sup> Zie noot blz. 14.

brugschakeling wordt dit oogenblik van resonantie zichtbaar gemaakt.

Wanneer  $C$  in den juisten stand ingesteld is, wordt in plaats van den vloeistof-condensator een geijkte precisie-condensator  $C_p$  met daaraan parallel een variablen vloeistof-weerstand  $R$  ingeschakeld. Condensator en weerstand regelen wij nu zoo, dat wij in den kring dezelfde capaciteit en hetzelfde geleidingsvermogen hebben als tevoren. De galvanometer geeft dan denzelfden uitslag. Op den precisie-condensator lezen wij nu de z.g. substitutie-capaciteit af. Met behulp van een *Wheatstone*-brug meten wij vervolgens den weerstand van den vloeistof-weerstand.

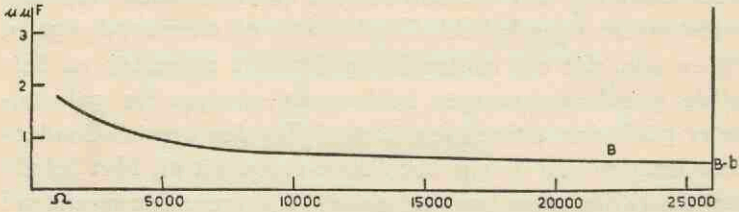
Ten gevolge van het geleidingsvermogen van het sol is de wisselspanning op den kring echter zoo sterk gedempt, dat het niet mogelijk is, den kring in resonantie te brengen. Het is daarom noodig, om de energie, die in den vloeistof-condensator verloren gaat, weer aan den kring toe te voeren, m.a.w. het systeem te ontdempen.

Hiervoor is de resonantie-kring opgenomen in den roosterkring van een teruggekoppelde triode, waarvan de terugkoppeling heel fijn geregeld kan worden. Wanneer wij te sterk terugkoppelen, gaat de triode genereeren; wanneer wij te weinig terugkoppelen, is de resonantie-kromme (uitslag van den galvanometer tegen de capaciteit van  $C_p$ ) niet steil genoeg.

Indien wij den vloeistof-condensator eerst met water en vervolgens met verschillende  $KCl$ -oplossingen (die alle binnen de proeffout dezelfde diëlectriciteitsconstante hebben) vullen, en wij telkens de substitutie-capaciteit bepalen, dan blijkt die afhankelijk te zijn van den weerstand van den vloeistof-weerstand (fig. 3).

Om nu de diëlectriciteitsconstante van een sol te meten, schakelen wij eerst den leegen vloeistof-condensator in en bepalen de substitutie-capaciteit; hiervoor vinden wij  $A\mu\mu F$ . Dan is:  $A = (C_0 + a)$ .  $C_0$  is de werkelijke capaciteit van den leegen vloeistof-condensator. Vervolgens wordt de vloeistof-

condensator met water gevuld: de substitutie-capaciteit zou dan  $\epsilon_0 C_0 + a$  moeten zijn. Wij vinden echter een grootere waarde B (zie fig. 3), omdat de weerstand in den kring ge-



Figuur 3.

De substitutie-capaciteit van KCl-oplossingen in afhankelijkheid van den weerstand.

ringer is. Het is daarom noodig, de curve van fig. 3 te extrapoleren tot den weerstand, dien wij gemeten hebben, toen het leege vat was ingeschakeld, en wij vinden dan de capaciteit B—b. Nu is:

$$\begin{aligned} B - b &= \epsilon_0 C_0 + a \\ A &= C_0 + a \\ \hline B - b - A &= (\epsilon_0 - 1) C_0 \end{aligned} \quad (1)$$

Teneinde den extrapolatie-afstand te verkorten, hebben wij parallel aan den vloeistof-condensator een vasten weerstand ( $R_3$  in fig. 5) geschakeld. Hierdoor is de weerstand van de keten, wanneer de vloeistof-condensator leeg is, 26000 Ohm, en indien de vloeistof-condensator met water gevuld is, 22000 Ohm, zoodat het extrapoleren slechts over 4000 Ohm behoeft te geschieden.

Vervolgens vullen wij den vloeistof-condensator met het sol en vinden voor de substitutie-capaciteit  $C_{\mu\mu F}$ . Een KCl-oplossing met denzelfden hoog-frequentweerstand geeft volgens de ijkcurve (fig. 3) de substitutie-capaciteit D.

$$\begin{aligned} C &= \varepsilon_x C_0 + \alpha^1 \\ D &= \varepsilon_0 C_0 + \alpha^1 \\ \hline C - D &= (\varepsilon_x - \varepsilon_0) C_0 \end{aligned} \quad (2)$$

Uit (1) en (2) volgt:

$$\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_0} - 1 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0} \frac{C - D}{B - b - A}$$

Op deze wijze vinden wij de relatieve verhooging van de diëlectriciteitsconstante ten opzichte van water.

De ijkcurve wordt geregeld opnieuw bepaald; de vorm is ook eenigszins afhankelijk van de gebruikte golflengte.

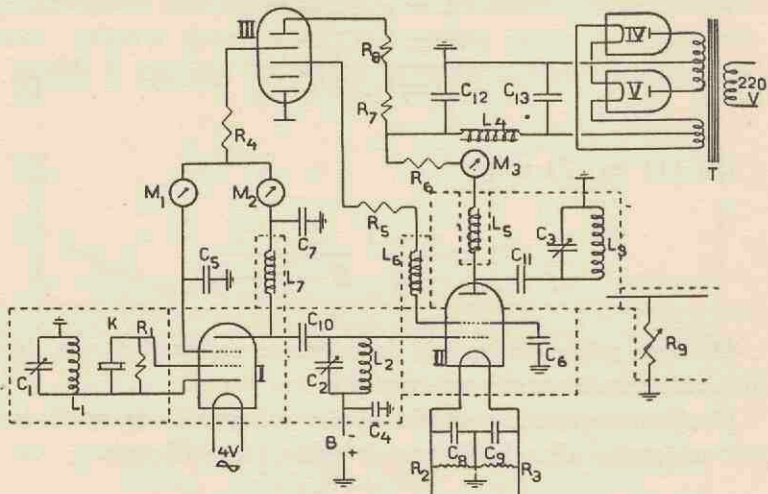
## § 2. Nadere beschrijving van de apparatuur.

Het schema van den door ons gebruikten zender (fig. 4) is voor ons opgesteld door Ir. Tj. de Cock Buning e.i., wien wij op deze plaats onzen dank betuigen.

Wij maakten gebruik van twee kristallen met een grondfrequentie van 500, 750 k.Hz. en 155,6 k.Hz. Deze kristallen hebben een zeer lagen temperatuurscoëfficiënt, zoodat zij niet in een thermostaat behoeften te worden opgesteld. Zij zijn vervaardigd op het laboratorium van de P.T.T.

Wij hebben onze metingen verricht met de volgende golflengten: 1930, 965, 600, 300, 200 en 150 meter, dus de grondfrequentie en eenige harmonischen van beide kristallen.

Het afstemmen van den zender geschiedt als volgt:  $C_2$  wordt op maximum ingesteld, dan wordt kring  $C_1-L_1$  afgestemd tot de eerste trap genereert. Dit is te zien aan het terugloopen van de meters  $M_1$  en  $M_2$ . Dan kan kring  $C_2-L_2$  afgestemd worden op de gewenschte harmonische. Op het oogenblik, dat deze kring is afgestemd, is de stroomsterkte op  $M_2$  minimaal en loopt de stroomsterkte op  $M_3$  op. vervolgens stemt men kring  $C_3-L_3$  af; ook dit is te zien aan een minimum van de stroomsterkte op den meter  $M_3$ .



Figuur 4.

I Philips E 463.

II Philips QC 05/15.

III STV. 280/80 Stabilovolt-lamp.

IV en V Philips 1832 gelijkrichters.

T transformator, die een wisselspanning van  $2 \times 550$  Volt geeft.

M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> en M<sub>3</sub> Weston-milliampèremeters van 25 m.amp.

K kristal (uitwisselbaar).

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> en L<sub>3</sub> ijzerkern-spoeltjes (uitwisselbaar).

L<sub>4</sub> smoorspoel.

L<sub>5</sub>, L<sub>6</sub> en L<sub>7</sub> hoogfrequent-smoorspoelen.

C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> en C<sub>3</sub> variabele condensatoren van  $500 \mu\mu$  F.

C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> blokcondensatoren van  $0,1 \mu$  F.

C<sub>12</sub> en C<sub>13</sub> blokcondensatoren van  $8 \mu$  F.

R<sub>1</sub> lekweerstand van  $0,5$  M.  $\Omega$ .

R<sub>2</sub> en R<sub>3</sub> weerstanden van  $10 \Omega$ .

R<sub>4</sub> weerstand van  $20000 \Omega$ .

R<sub>5</sub> weerstand van  $2400 \Omega$ .

R<sub>6</sub> weerstand van  $5000 \Omega$ .

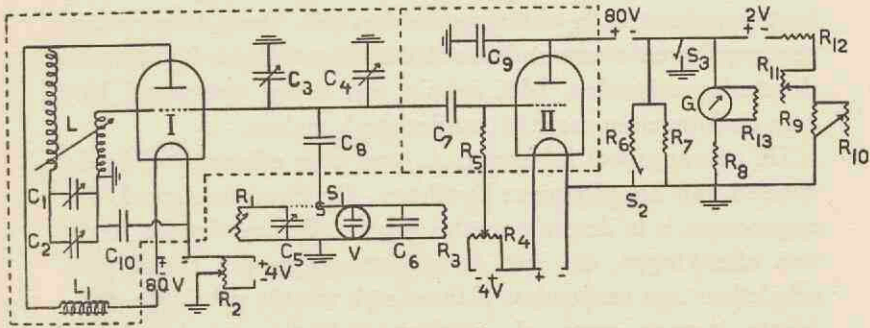
R<sub>7</sub> en R<sub>8</sub> ijzerdraad-weerstandslampen STV. H. 85 255/80.

R<sub>9</sub> variabele weerstand van  $1000 \Omega$ .

B droge batterij van 45 Volt.

- - - - -geaarde aluminium afscherming.

Fig. 5 geeft het schema van den door ons gebruikten ontvanger weer.



Figuur 5.

I Telefunken RE 604 (terugkoppellamp).

II Philips A 415 (detector).

G Cambridge spotgalvanometer inwendige weerstand  $60 \Omega$  met schaal van 160 mm en gevoeligheid van 35 mm per  $\mu$  amp.

V vloeistof-condensator.

R<sub>1</sub> vloeistof-weerstand.

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>10</sub> en R<sub>11</sub> variabele weerstanden van  $400 \Omega$ .

R<sub>3</sub> weerstand van  $26000 \Omega$ .

R<sub>5</sub> lekweerstand van  $1 M \Omega$ .

R<sub>6</sub> en R<sub>9</sub> weerstanden van  $10 \Omega$ .

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> weerstanden van resp. 500 en  $5000 \Omega$ .

R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> weerstanden van  $300 \Omega$ .

L<sub>1</sub> hoogfrequent-smooispoel.

L dubbele spoel.

C<sub>1</sub> variabele condensator van  $500 \mu\mu F$ .

C<sub>2</sub> variabele condensator van  $25 \mu\mu F$ .

C<sub>3</sub> variabele condensator van  $1150 \mu\mu F$ .

C<sub>4</sub> variabele condensator van  $7 \mu\mu F$ . (deze condensator is voorzien van een vertraging en een heel fijne schaalverdeling).

C<sub>5</sub> variabele precisie-condensator (General Radio Company type 722 F)  $45-500 \mu\mu F$ .

C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> mica-condensatoren van resp. 150 en  $500 \mu\mu F$ .

C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> en C<sub>10</sub> blokcondensatoren van  $0,1 \mu F$ .

S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> en S<sub>3</sub> schakelaars.

- - - - - geaarde aluminium afscherming.

Gloeidraad-, rooster- en anode-spanningen worden door accu-batterijen geleverd.

De koppeling van zender en ontvanger geschiedt via een afgeschermden draad, die van uit de kast, waarin zich de laatste trillingskring van den zender bevindt, loopt naar de kast, waarin zich de ontvangspoel bevindt. Deze draad is via een regelbaren weerstand van 1000 Ohm ( $R_9$  in fig. 4) met de aarde verbonden. Met behulp van dezen weerstand kan men de koppeling meer of minder sterk maken.

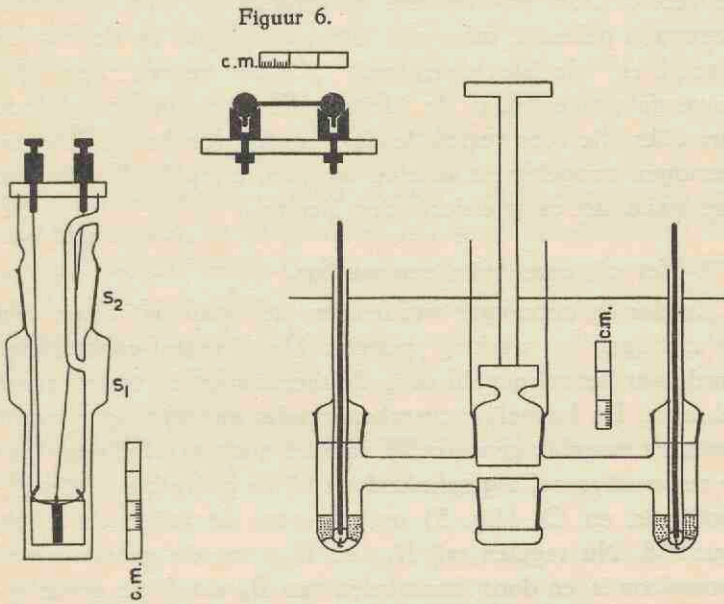
De ontvangspoel  $L$  bestaat uit twee over elkaar gewikkelde spoelen van hoogfrequent litsedraad. De binnenste spoel, die opgenomen is in den resonantiekering van den ontvanger, heeft tien aftakkingen, die met de contacten van een tienpoligen schakelaar zijn verbonden. Afhankelijk van de gebruikte golf-lengte kunnen meer of minder windingen worden ingeschakeld. De buitenste spoel, de terugkoppelspoel, heeft zestien aftakkingen, die met een zestienpoligen schakelaar zijn verbonden. Hiermee kunnen, afhankelijk van den weerstand in den kring, meer of minder windingen worden ingeschakeld. De fijnregeling van de terugkoppeling geschiedt met behulp van de condensatoren  $C_1$  en  $C_2$ . Bij gebruik van de golf-lengten 1930 en 965 meter is het noodig, nog mica-condensatoren van respectievelijk 6000  $\mu\mu F$ . en 1000  $\mu\mu F$ . parallel aan  $C_3$  in te schakelen.

De vloeistof-condensator en de vloeistof-weerstand staan elk in een afzonderlijke thermostaat, zoo symmetrisch mogelijk ten opzichte van den dubbelen schakelaar  $S_1$  opgesteld. De thermostaten zijn van binnen vertind en zijn met transformator-olie gevuld.

$S_1$  bestaat uit twee gelijke kwikschakelaars van het type afgebeeld in fig. 6.

De vloeistof-condensator, dien wij gebruikt hebben, is afgebeeld in fig. 7. Hij bestaat uit een vat van Jenaglas, dat met behulp van den geslepen conus  $S_1$  in een slijpstuk gezet kan worden, dat, in een ebonieten plaat vastgekit, in de thermostaat is bevestigd. In het vat, dat tot een bepaalde hoogte met de te onderzoeken vloeistof is gevuld, worden door middel van het slijpstuk  $S_2$  de beide elektroden altijd in dezelfde

positie geplaatst. De gearde electrode is een platina-cylinder (15 mm hoog, 18 mm diameter). In het centrum van dezen cylinder bevindt zich de tweede electrode, een platina cylinder met een hoogte van 14 mm en een diameter van 3 mm. De capaciteit van den met water gevulden condensator bedraagt



Figuur 7. <sup>1)</sup>

Figuur 8.

$38 \mu\mu F$ . Voor vloeistoffen met een groot geleidingsvermogen hebben wij een tweeden vloeistof-condensator van hetzelfde type gebruikt, maar met een capaciteit van  $16 \mu\mu F$ .

Fig. 8 geeft den gebruikten vloeistof-weerstand weer. Deze bestaat uit twee calomelectroden ( $\frac{1}{2}N.$ ), waartusschen, om den weerstand te regelen, een kraan is aangebracht. Aan dezen kraan worden hooge eischen gesteld. Wij hebben verschillende

\*) De vloeistof-condensator werd vervaardigd door den Heer J. D. Enderman, glasblazer bij de firma Marius, Utrecht.



kranen geprobeerd, voor wij een kraan vonden, waarmee reproduceerbare resultaten verkregen werden.

Ma z e e heeft als vloeistof-weerstand een vat gebruikt, gevuld met chinhydronzwavelzuur. De weerstand werd geregeld door den afstand van twee platina electroden te veranderen en door de concentratie van het zwavelzuur te variëeren. Ook wij hebben oorspronkelijk dien vloeistof-weerstand gebruikt, maar zijn later overgegaan op den boven beschreven vloeistof-weerstand. Hierbij vervalt het tijdroovende zoeken naar de juiste vulling, en verder zijn de correcties, die voor verschillende waarden van het geleidingsvermogen aangebracht moeten worden, bij gebruik van een weerstand met calomelelectroden kleiner.

### § 3. Het uitvoeren van een meting.

Zender en ontvanger worden een uur voor het begin van de metingen in werking gesteld. De vloeistof-condensator wordt met het sol gevuld en in de thermostaat op temperatuur gebracht. De koppeling tusschen zender en ontvanger wordt zoo sterk mogelijk gemaakt. Er worden zooveel windingen van de resonantiespoel ingeschakeld als bij de gebruikte golflengte noodig is, en  $C_3$  (fig. 5) op ongeveer de juiste capaciteit ingesteld. Nu regelen wij  $R_{10}$  en  $R_{11}$ , tot de galvanometer stroomloos is, en door inschakelen van  $R_6$  wordt de gevoeligheid van den galvanometer verminderd. Daarop wordt met behulp van condensator  $C_1$  zoo sterk mogelijk teruggekoppeld. Vervolgens schakelen wij zooveel windingen van de terugkoppelspoel in, dat de *RE 604* genereert. De galvanometer geeft dan een grooten uitslag. Met behulp van  $C_1$  wordt nu de terugkoppeling verminderd, tot het genereren juist ophoudt. Door  $C_3$  en  $C_1$  voorzichtig te verdraaien kunnen wij den juisten stand voor resonantie vinden. De galvanometer kan nu zonder shunt gebruikt worden. De koppeling met den zender wordt verminderd en  $C_2$  weer bijgeregeld, tot wij een scherpe resonantie-kromme krijgen. Wij zorgen er voor, dat in den toestand van maximale resonantie de galvanometer

15 cm uitslaat. Vervolgens wordt als volgt de juiste stand van  $C_4$  bepaald, die noodig is, om den kring nauwkeurig af te stemmen. De capaciteit van  $C_4$  wordt heel klein gemaakt en vervolgens langzaam vergroot, tot de galvanometer op 9 cm staat. De stand van  $C_4$  wordt afgelezen. Dan vergrooten wij de capaciteit van  $C_4$  nog verder, tot de galvanometer weer 9 cm aanwijst, waarop  $C_4$  weer wordt afgelezen. Beide waarden worden gemiddeld en  $C_4$  op deze middelwaarde ingesteld. Hierbij draaien wij  $C_4$  altijd in dezelfde richting, om geen fout te maken ten gevolge van een eventueelen dooden gang. De galvanometer staat nu op 15 cm. Nu worden de precisie-condensator en de vloeistof-weerstand ingeschakeld en de vloeistof-condensator uitgeschakeld.  $C_5$  en  $R_1$  worden nu zoo lang bijgeregeld, tot de galvanometer weer 15 cm uitslaat. De substitutie-capaciteit op  $C_5$  bepalen wij weer door de capaciteit van  $C_5$  te verminderen en vervolgens langzaam te vergrooten; beide keeren, dat de galvanometer op 9 cm staat, wordt  $C_5$  afgelezen. Het gemiddelde van deze waarden is de gezochte substitutie-capaciteit.

Wij meten de capaciteit van den vloeistof-condensator met een nauwkeurigheid van  $\pm 0,3\%$ .

## HOOFDSTUK III.

### EXPERIMENTEELE RESULTATEN.

Als eenheid voor de diëlectriciteitsconstante is in de volgende tabellen altijd de diëlectriciteitsconstante van water bij dezelfde temperatuur genomen.

De concentratie van de gebruikte solen werd bepaald door indampen op een waterbad en drogen in een droogstoof op 110° C.

#### § 1. Metingen aan Na-arabinaat.

Na-arabinaat werd bereid volgens Bungenberg de Jong en Van der Linde<sup>17)</sup> door arabische gom herhaaldelijk op te lossen in  $\text{NaNO}_3$ -oplossingen en weer met alcohol neer te slaan.

De metingen zijn verricht bij 25° C.

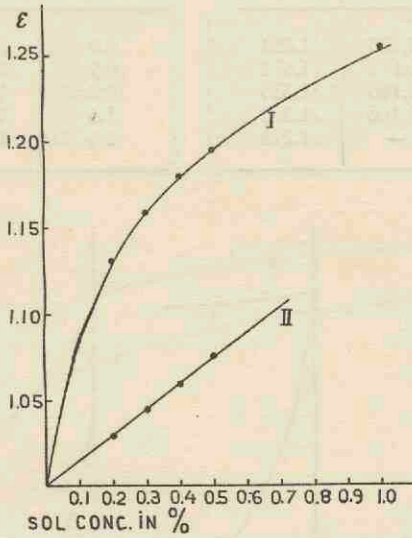
Tabel I en fig. 9 laten den invloed van de sol-concentratie op de diëlectriciteitsconstante zien met en zonder toevoeging van tannine, bij een golflengte van 300 meter.

TABEL I.

conc. sol	$\epsilon$ zonder tannine	conc. toev. tannine	$\frac{\epsilon \text{ sol}}{\epsilon \text{ tannine}}$
0,2 %	1,131	1,3 %	1,030
0,3 %	1,160	1,3 %	1,045
0,4 %	1,180	1,3 %	1,060
0,5 %	1,196	1,5 %	1,077
1,0 %	1,253	—	—

<sup>17)</sup> H. G. Bungenberg de Jong en P. van der Linde: Biochem. Z. 262 162 (1933).

Tabellen II, III en IV en fig. 10, 11 en 12 geven een vergelijking van den invloed van tannine en van electrolyten op de diëlectriciteitsconstante en op de viscositeit, bij een golf-lengte van 300 meter.



Figuur 9.

Na-arabinaat zonder tannine: I  
Na-arabinaat met tannine: II

TABEL II.

sol-conc. 0,38 %.

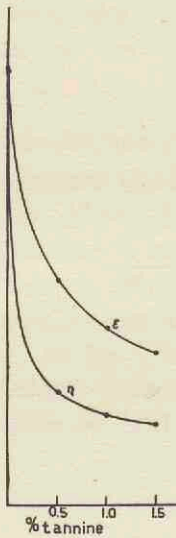
conc. tannine	$\epsilon$	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$
0,0 %	1,174	1,825
0,5 %	1,090	1,226
1,0 %	1,071	1,181
1,5 %	1,061	1,161

TABEL III.

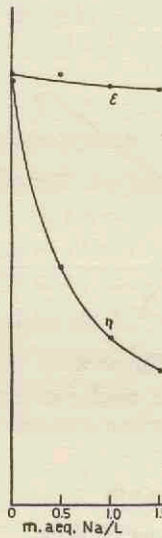
sol-conc. 0,38 ‰		
m. aeq./L Na Cl	$\epsilon$	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$
0,0	1,173	1,851
0,5	1,173	1,472
1,0	1,168	1,335
1,5	1,166	1,271
2,0	—	1,228

TABEL IV.

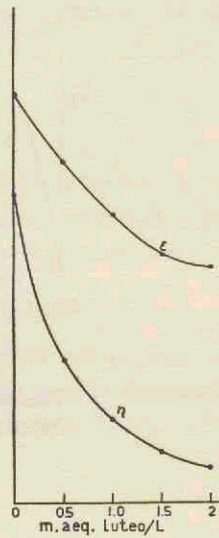
sol-conc. 0,3 ‰		
m. aeq./L luteo	$\epsilon$	$\frac{\eta_s}{\eta_0}$
0,0	1,164	1,618
0,5	1,137	1,286
1,0	1,116	1,168
1,5	1,100	1,104
2,0	1,095	1,071



Figuur 10.



Figuur 11.

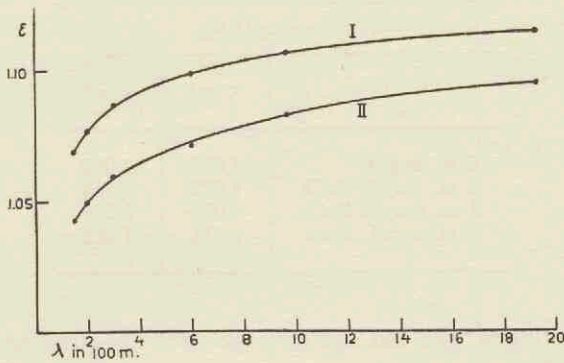


Figuur 12.

Tabel V en fig. 13 geven den invloed van de golflengte op de diëlectriciteitsconstante van een sol voor en na toevoeging van  $BaCl_2$ .

TABEL V.

sol-conc. 0,10 0/0		
golflengte	$\epsilon$ zonder Ba Cl <sub>2</sub>	$\epsilon$ met Ba Cl <sub>2</sub>
150 meter	1,069	1,043
200 "	1,077	1,050
300 "	1,087	1,060
600 "	1,099	1,072
965 "	1,107	1,083
1930 "	1,115	1,095



Figuur 13.

Na-arabinaat zonder electrolyt: I  
Na-arabinaat met BaCl<sub>2</sub>: II

Bij Na-arabinaat vinden wij de grootste verhoogingen van de diëlectriciteitsconstanten. Bij dit sol neemt de diëlectriciteitsconstante geheel niet evenredig toe met de concentratie van het sol. Merkwaardig is de groote invloed van de valentie van de toegevoegde ionen op de verlaging van de diëlectriciteitsconstante.

## § 2. Metingen aan Na-agar-agar.

Na-agar-agar werd bereid volgens Bungenberg de Jong en Van der Linde<sup>17)</sup> door agar-agar langens

tijd in geregeld ververschte oplossingen van  $\text{NaNO}_3$  te laten weeken en vervolgens na uitwasschen met water en alcohol aan de lucht te drogen.

De metingen zijn verricht bij  $40^\circ \text{C}$ . met een golflengte van 300 meter.

Tabel VI laat zien, dat de valentie van het toegevoegde ion slechts weinig invloed heeft op de verlaging van de diëlectriciteitsconstante van het sol; bij gelatineeren daalt de diëlectriciteitsconstante alleen bij het zuivere sol.

TABEL VI.

sol-conc. 0,6 ‰		
	$\epsilon$ sol.	$\epsilon$ gel
0 m. aeq./L	1,090	1,080
1 m. aeq./L NaCl	1,072	1,068
1 m. aeq./L $\text{BaCl}_2$	1,068	1,069
1 m. aeq./L luteo	1,071	1,075

### § 3. Metingen aan het systeem gelatine-Na-arabinaat.

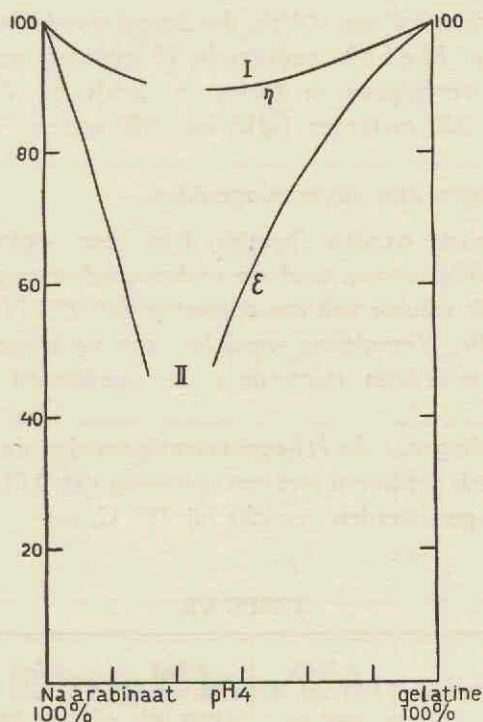
Gelatine werd door electro-dialyse gezuiverd, en zonder drogen als gel in de ijskist bewaard.

Deze metingen werden verricht bij  $40^\circ \text{C}$ . met een golflengte van 300 meter. De  $pH$  van de solen werd met zoutzuur op 4 gebracht.

174  $\text{cm}^3$  Na-arabinaat van 1,02 % en een  $\epsilon$  : 1,228 werden gemengd met 261  $\text{cm}^3$  gelatine van 1,35 % en een  $\epsilon$  : 1,125 en gaven 26  $\text{cm}^3$  van een coacervaat van 16,12 % en een  $\epsilon$  : 2,98, en een evenwichtsvloeistof van 0,28 % en een  $\epsilon$  : 1,03.

Het coacervaat heeft dus een zeer hooge diëlectriciteitsconstante, maar geen hoogere dan die, welke wij zouden verwachten bij een normaal sol van deze concentratie. In een microcoacervaat vinden wij echter, dat de diëlectriciteitsconstante van het geheele systeem veel lager is, dan wij

additief uit de diëlectriciteitsconstanten van beide componenten berekenen. Uit fig. 14 zien wij, dat de diëlectriciteitsconstante bij een coacervaat-reeks tegelijk met de viscositeit een minimum doorloopt. Ofschoon dus de coacervaat-druppeltjes een veel hogere diëlectriciteitsconstante hebben dan de evenwichts-



Figuur 14.

Tijd van uitstroomen in de viscosimeter: I  
 Diëlectriciteitsconstante: II

vloeistof, gedragen zij zich, alsof zij heel weinig polariseerbaar zijn. Blijkbaar is dus een coacervaat-druppeltje omgeven door een laag, waar ionen uit het milieu moeilijk doorheen kunnen. De verhoging van de diëlectriciteitsconstante ten opzichte



van water, die in een microcoacervaat nog overblijft, moet worden toegeschreven aan nog aanwezige vrije micellen en aan polarisatie van de dubbellaag, die buiten op de coacervaatdruppeltjes aanwezig is.

#### § 4. Metingen aan amylum.

Een amylum-sol van 0,9 %, dat bereid werd door amylum-solubile van Merck gedurende 15 minuten met water te koken en vervolgens te filtreren, heeft bij 25° C. een  $\epsilon$ : 1,002 bij 300 meter en 1,013 bij 1930 meter.

#### § 5. Metingen aan zilverhalogeniden.

Deze solen werden bereid door een oplossing van 0,1 N  $AgNO_3$  niet te snel en onder goed roeren te gieten bij een gelijk volume van een oplossing van 0,11 N  $KJ$  respectievelijk  $KBr$ . Vervolgens werd het zoo verkregen sol door electro-dialyse<sup>19)</sup> en electrodecantatie gezuiverd en geconcentreerd.

Ter bepaling van de  $HJ$ -concentratie werden de solen conductometrisch getitreerd met een oplossing van 0,01 N  $NaOH$ .

De metingen werden verricht bij 25° C.

TABEL VII.

Golflengte	$\epsilon$ AgBr 1,33 vol. $\%$ zuur sol	$\epsilon$ AgJ 1,26 vol. $\%$ zuur sol	$\epsilon$ AgJ 2,52 vol. $\%$ zuur sol
150 meter	1,031	1,081	1,150
200 "	1,037	1,087	1,174
300 "	1,043	1,098	1,191
600 "	1,051	1,117	1,226
965 "	1,060	1,132	1,255
1930 "	1,073	1,165	1,312

<sup>19)</sup> H. de Bruijn en S. A. Troelstra: Kolloid-Z. 84 192 (1938).

TABEL VIII.

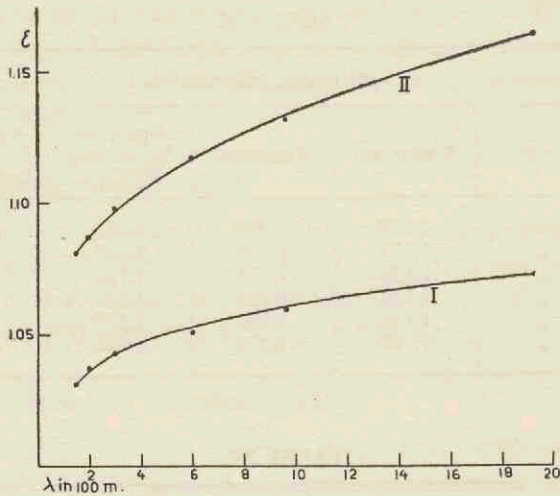
AgJ-solen van 1,31 vol. 0/0				
Golfengte	$\epsilon$ zuur sol	$\epsilon$ geneutr.	$\epsilon$ geneutr. $\frac{3}{7}$ m. aeq. KNO <sub>3</sub> /L	$\epsilon$ geneutr. $\frac{3}{7}$ m. aeq. Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /L
150 meter	1,119	1,094	1,080	1,080
200 "	1,123	1,104	1,089	1,085
300 "	1,128	1,114	1,101	1,098
600 "	1,138	1,138	1,141	1,136
965 "	1,156	1,160	1,179	1,174
1930 "	1,180	1,202	1,252	1,251

TABEL IX.

geneutraliseerd AgJ-sol van 1,46 vol. 0/0		
Golfengte	$\frac{2}{5}$ m. aeq. NaJ/L $\epsilon$	$\frac{2}{5}$ m. aeq. KNO <sub>3</sub> /L $\epsilon$
150 meter	1,096	1,093
200 "	1,105	1,094
300 "	1,119	1,115
600 "	1,156	1,155
965 "	1,196	1,196
1930 "	1,270	1,283

Tabellen VII, VIII en IX en fig. 15 en 16 geven den invloed weer van de golfengte op de diëlectriciteitsconstante van zilverhalogeniden.

Wij zien, dat *AgBr* de laagste diëlectriciteitsconstante heeft, dat neutraliseeren van het sol, en, nog sterker, het toevoegen van electrolyten den relaxatietijd en de statische diëlectriciteitsconstante verhoogden. Er is weinig verschil tusschen *K*-, *Ba*- en *J*-ionen te zien, wat betreft hun invloed op de diëlectriciteitsconstante van zilverhalogeniden.



Figuur 15.

I AgBr-sol 1,33 vol %, II zuur AgJ-sol 1,26 vol %.

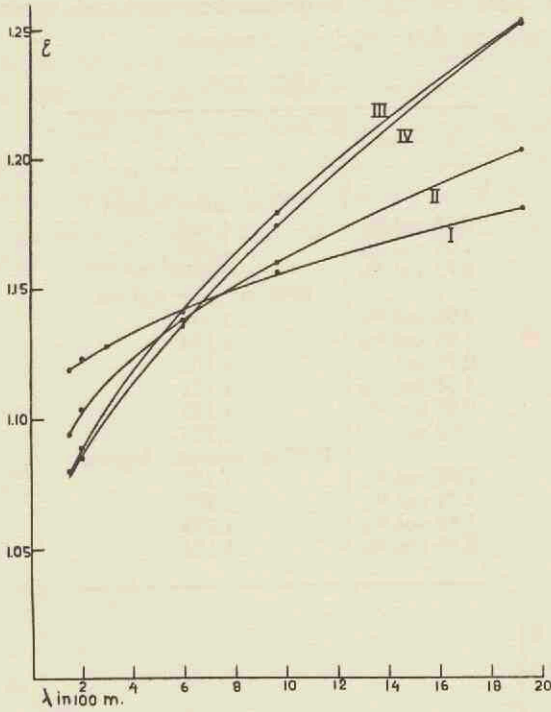
Tabellen X, XI en XII geven nog voor enkele golflengten den invloed van electrolyten bij verschillende concentratie weer.

TABEL X.

AgJ zuur sol 0,61 vol. % 300 m.		$\epsilon$
0 m. aeq./L		1,061
$\frac{1}{3}$ " <chem>NaNO3</chem>		1,042
$\frac{2}{3}$ " "		1,039
$\frac{1}{3}$ " <chem>Ba(NO3)2</chem>		1,041
$\frac{2}{3}$ " "		1,047
$\frac{1}{3}$ " <chem>KJ</chem>		1,046
$\frac{2}{3}$ " "		1,044

TABEL XI.

AgJ geneutr. sol 0,7 vol. % 1930 m.		$\epsilon$
0 m. aeq./L		1,109
$\frac{1}{3}$ " <chem>KNO3</chem>		1,114
$\frac{2}{3}$ " "		1,120
$\frac{3}{3}$ " "		1,131
$\frac{4}{3}$ " "		1,138
$\frac{5}{3}$ " "		1,145
$\frac{6}{3}$ " "		1,148
$\frac{1}{3}$ " <chem>Ba(NO3)2</chem>		1,111
$\frac{2}{3}$ " "		1,114
$\frac{3}{3}$ " "		1,123
$\frac{4}{3}$ " "		1,136
$\frac{5}{3}$ " "		1,152
$\frac{6}{3}$ " "		1,161



Figuur 16.

AgJ-sol: I zuur  
 II geneutraliseerd  
 III idem met  $\text{KNO}_3$   
 IV idem met  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

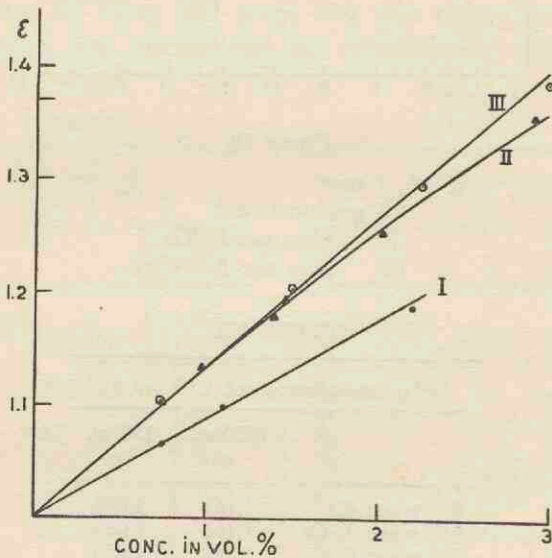
TABEL XII.

AgJ geneutraliseerd sol 1,10 vol. %		
	1930 m. $\epsilon$	150 m. $\epsilon$
0 m.aeq./L	1,161	1,076
1/6 m.aeq./L Ce	1,163	1,065
2/3 m.aeq./L Ba	1,242	1,050
2/3 m.aeq./L K	1,216	1,058
2/3 m.aeq./L J	1,225	1,067

Tabel XIII en fig. 17 geven het verband tusschen sol-concentratie en diëlectriciteitsconstante.

TABEL XIII.

sol-conc.	$\epsilon$
	300 m. zuur AgJ-sol
2,18 vol. 0/0	1,189
1,09 vol. 0/0	1,099
0,73 vol. 0/0	1,065
	1930 m. zuur AgJ-sol
2,90 vol. 0/0	1,357
1,45 vol. 0/0	1,194
0,75 vol. 0/0	1,103
1,38 vol. 0/0	1,179
0,97 vol. 0/0	1,135
2,02 vol. 0/0	1,253
	1930 m. geneutr. AgJ-sol
2,98 vol. 0/0	1,387
2,24 vol. 0/0	1,297
1,49 vol. 0/0	1,203
0,75 vol. 0/0	1,104

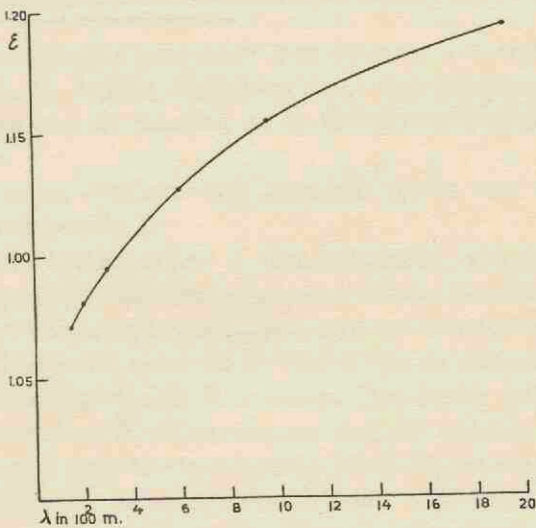


Figuur 17.

- I zuur AgJ-sol bij 300 m.  
 II zuur AgJ-sol bij 1930 m.  
 III geneutraliseerd AgJ-sol bij 1930 m.

### § 6. Metingen aan geneutraliseerde $As_2S_3$ -solen.

Deze solen werden bereid door 25 gr.  $As_2O_3$  te suspenderen in 300  $cm^3$  water en, onder voortdurend koken, gedurende vier uur een langzamen  $H_2S$ -stroom in te leiden. Vervolgens werd gedurende een etmaal stikstof doorgeleid, om de overmaat  $H_2S$  te verdrijven; daarna werd het sol door een Jena-glasfilter gefiltreerd en, na conductometrische titratie, met  $NaOH$  geneutraliseerd.



Figuur 18.

Tabellen XIV en XV en fig. 18 geven respectievelijk den invloed van de sol-concentratie en de golflengte op de dielectriciteitsconstante van een geneutraliseerd  $As_2S_3$ -sol weer.

TABEL XIV.

	1930 m.
conc. As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -sol	$\epsilon$
2,06 vol. ‰	1,399
1,31 vol. ‰	1,269
0,66 vol. ‰	1,149

TABEL XV.

As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -sol 0,86 vol. ‰	
golfengte	$\epsilon$
150 meter	1,071
200 „	1,081
300 „	1,095
600 „	1,127
965 „	1,155
1930 „	1,193

## HOOFDSTUK IV.

### BEREKENINGEN VAN DE DIËLECTRICITEITSCONSTANTE.

Reeds meer dan eens heeft men getracht, een mathematisch verband te leggen tusschen het oppervlakte-geleidingsvermogen van de micellen en de diëlectriciteitsconstante van een sol.

Wij zullen hier een kort overzicht geven van wat er op dit gebied bereikt is.

Bij alle berekeningen is men uitgegaan van één enkele micel, die zich in een oneindig groot volume van een verdunde electrolyt-oplossing bevindt. Nu wordt een homogeen electricch veld aangebracht, waarvan de veldsterkte op oneindig grooten afstand van het deeltje  $E$  bedraagt. Het deeltje krijgt nu een dipoolmoment  $mE$ . Wanneer per  $\text{cm}^3$   $N$  micellen aanwezig zijn, dragen deze met een bedrag  $NmE$  bij tot de polarisatie van  $1\text{cm}^3$ . De diëlectriciteitsconstante van het sol is dan  $\epsilon_{\text{sol}} = \epsilon_0 + 4\pi Nm$  ( $\epsilon_0$  is de diëlectriciteitsconstante van het milieu).

Bij een dergelijke berekening is dus verondersteld, dat het veld, waarin een micel zich bevindt, niet beïnvloed wordt door andere micellen. Dit is echter een veronderstelling, die alleen geldt voor zeer verdunde solen, waaraan zooveel electrolyt is toegevoegd, dat de ionen-atmosfeeren van de micellen elkaar niet storen. Dit laatste is bij de door ons gebruikte geconcentreerde solen zeker niet het geval.

De eerste berekeningen van het dipoolmoment, dat een micel in een electricch veld krijgt, zijn opgesteld, om de hooge



diëlectriciteitsconstante van het  $V_2O_5$ -sol te verklaren. Men ging daarbij uit van de veronderstelling, dat de micellen den vorm hadden van lange dunne cylinders.

Szegvari en Wigner<sup>20)</sup> gaan uit van cylinders, die parallel aan de krachtlijnen van het elektrische veld liggen. De tegen-ionen van de dubbellaag zitten als een starre huls om den cylinder. In het elektrische veld verschuift deze huls over een kleinen afstand t.o.v. den cylinder. Hierdoor komt aan de uiteinden een lading  $\sigma$  vrij en ontstaat een dipool met moment:  $\sigma l$  ( $l$  lengte van den cylinder). De huls heeft haar evenwichtsstand bereikt, zoodra de kracht, die de uitwendige veldsterkte  $E$  op  $\sigma$  uitoefent, gelijk is aan de Coulomb-kracht, die de beide uiteinden op elkaar uitoefenen:

$$E \sigma = \frac{\sigma^2}{\epsilon_0 l^2} \text{ dus } m = \epsilon_0 l^3 E.$$

Deze theorie is natuurlijk niet in staat, iets te voorspellen over den invloed van het milieu op de diëlectriciteitsconstante van het sol.

Bikerman<sup>21)</sup> berekent met enkele dubieuse veronderstellingen het dipoolmoment voor een micel, bestaande uit een langen dunnen cylinder met half-bolvormige uiteinden. Hij vindt hiervoor:

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 r l^2 \frac{\chi}{\kappa(l-r) + 2\chi} E.$$

Hierin is  $\chi$  het oppervlakte-geleidingsvermogen per eenheid van oppervlakte,  $\kappa$  het spec. geleidingsvermogen van het milieu,  $l$  en  $r$  resp. de lengte en de straal van den cylinder,  $\epsilon_0$  de diëlectriciteitsconstante van het milieu.

Voor niet langgerekte micellen is deze formule zeker niet bruikbaar.

<sup>20)</sup> A. Szegvari en E. Wigner: Kolloid-Z. 33 218 (1923).

<sup>21)</sup> J. J. Bikerman: J. chim. phys. 32 285 (1935).

De micellen van de door ons gebruikte solen hebben geen langgerekten vorm; wij moeten dus meer aandacht schenken aan de berekening van het dipoolmoment van bolvormige deeltjes.

Wij zouden kunnen uitgaan van het volgende model:

Het deeltje is niet geleidend en heeft een straal  $R_0$ . Het is omgeven door een dubbellaag, bestaande uit een bolschil met dikte  $r$  ( $R_1 = r + R_0$ ). Deze bolschil heeft een spec. geleidingsvermogen  $\varrho_1$ ; het milieu  $\varrho_2$ . In een electricch veld wordt dit systeem gepolariseerd, maar de bolschil blijft concentrisch om den bol.

Een eenvoudige berekening leert, dat het dipoolmoment van een dergelijke micel wordt:

$$m = \frac{\varepsilon_o R_1^3}{2} \frac{2 b (a^3 - 1) - (2 a^3 + 1)}{b (a^3 - 1) + (2 a^3 + 1)} E \quad (1)$$

waarin

$$a = \frac{R_1}{R_0} \text{ en } b = \frac{\varrho_1}{\varrho_2}$$

Het is niet moeilijk, dezelfde berekening uit te voeren voor een systeem, bestaande uit een aantal bolschillen van verschillende dikte en met verschillend geleidingsvermogen.

Wij kunnen nu de dubbellaag van een micel in een aantal bolschillen verdeelen, aan elk waarvan wij een geleidingsvermogen geven, gelijk aan de gemiddelde waarde van het geleidingsvermogen van dat deel van de dubbellaag, dat zich in die bolschil bevindt. Het dipoolmoment, dat wij voor een dergelijk systeem berekenen, is zeker groot genoeg, om de diëlectriciteitsconstanten van onze solen te verklaren. Deze theorie is echter niet in staat, de verhooging van de diëlectriciteitsconstante na toevoeging van electrolyt te verklaren. Toevoeging van electrolyt zal zoowel de uitgebreidheid van de dubbellaag, als de verhouding van het oppervlakte-gelei-

dingsvermogen tot het geleidingsvermogen van het milieu verkleinen. (In form. 1 worden  $R_1$ ,  $a$  en  $b$  kleiner.)

Op blz. 18 hebben wij onze opvatting over de oorzaak van het stijgen van de diëlectriciteitsconstante door toevoeging van electrolyt reeds uiteengezet.

Om een exacte waarde te krijgen voor het dipoolmoment, dat een bolvormige micel in een electricch veld krijgt, moet men trachten, de bewegingsvergelijkingen van de ionen der dubbellaag op te lossen.

H e r m a n s <sup>22)</sup> heeft het eerst dit probleem op deze wijze aangepakt.

Wij beschouwen een volume-element  $A$  in de dubbellaag. Hierin bevonden zich per volume-eenheid, voordat het electriche veld was aangebracht,  $f_k^0$  ionen van het soort  $k$  met lading  $e_k$ ; de potentiaal in  $A$  was toen  $\psi^0$ . Na het aanbrengen van een veld is de potentiaal in  $A$ ;  $P$ , en het aantal  $k$ -ionen  $f_k = f_k^0 + v_k$ .

De  $k$ -ionen in  $A$  bewegen zich in het electriche veld met een snelheid  $v_k$  t.o.v.  $A$ , terwijl  $A$  zich ten opzichte van den bol electrophoretisch met een snelheid  $q$  beweegt.

De bewegingsvergelijking van het  $k$ -ion luidt nu:

$$\varrho_k v_k = \frac{-kT}{f_k} \text{grad } f_k - e_k \text{grad } P + \varrho_k q \quad (2)$$

De eerste term rechts stelt de diffusie-kracht, de tweede de electriche kracht op het ion voor.  $\varrho_k$  is de wrijvingsconstante van het  $k$ -ion.

Volgens de continuïteits-vergelijking is:

$$\frac{d f_k}{d t} = - \text{div } (f_k v_k) \quad (3)$$

---

<sup>22)</sup> J. J. Hermans: Phil. Mag. [7] 26 650 (1938).

Uit 2 en 3 volgt:

$$-e_k \frac{d f_k}{d t} = -k T \Delta f_k - e_k \operatorname{div} (f_k \operatorname{grad} P) + e_k \operatorname{div} (f_k q) \quad (4)$$

Voordat het veld aangelegd was, luidde deze vergelijking:

$$0 = -k T \Delta f_k^0 - e_k \operatorname{div} (f_k^0 \operatorname{grad} \psi^0) \quad (5)$$

uit 4 en 5 volgt met

$$P = \psi^0 + \pi \text{ en } \frac{d f_k^0}{d t} = 0$$

$$\begin{aligned} -e_k \frac{d v_k}{d t} &= -k T \Delta v_k - e_k \operatorname{div} (v_k \operatorname{grad} \psi^0) \\ &\quad - e_k \operatorname{div} (v_k \operatorname{grad} \pi) \\ &\quad - e_k \operatorname{div} (f_k^0 \operatorname{grad} \pi) + e_k \operatorname{div} (f_k^0 q) + e_k \operatorname{div} (v_k q) \end{aligned} \quad (6)$$

Zoolang wij alleen werken met die termen, die lineair afhankelijk zijn van de uitwendige veldsterkte, mogen wij den 3den en 6den term rechts verwaarloozen. Wanneer er nu  $m$  verschillende ionen-soorten in de dubbellaag voorkomen, hebben wij  $m$  vergelijkingen van den vorm:

$$\begin{aligned} e_k \frac{d v_k}{d t} &= k T \Delta v_k + e_k \operatorname{div} (v_k \operatorname{grad} \psi^0) + e_k \operatorname{div} (f_k^0 \operatorname{grad} \pi) - \\ &\quad - e_k \operatorname{div} (f_k^0 q) \end{aligned} \quad (7)$$

en hier naast de vergelijking

$$\Delta \pi = - \frac{4 \pi}{\epsilon_0} \frac{m}{1} e_k v_k$$

Hermans heeft deze vergelijking opgelost voor een

deeltje met een heel dunne dubbellaag in een gelijkspanningsveld, dus als

$$\frac{d v_k}{d t} = 0$$

$R$  is de straal van het deeltje,  $r$  de afstand van een ion tot het middelpunt van den bol.  $h = R\kappa$  en  $r = R(1 + \sigma)$ .

$$\kappa^2 = \frac{4 \pi}{\epsilon_0 k T} \sum_1^m n_k e_k^2$$

Als  $h \gg 1$  mogen wij schrijven:

$$\psi^0 = \zeta e^{-h\sigma} \text{ en } f_k^0 = n_k \left( 1 - \frac{e_k \psi^0}{k T} \right)$$

( $n_k$  is de concentratie van de  $k$ -ionen op grooten afstand van den bol.  $\zeta$  is de potentiaal aan het oppervlak van den bol.)

Voor  $\pi$  schrijven wij  $\pi_0 + \varphi$  met  $\Delta \pi_0 = 0$ .  $\varphi$  is dan de potentiaal, die veroorzaakt wordt door de lading

$$\sum_1^m e_k v_k$$

De 3de term rechts in vgl. 7 wordt nu:

$$e_k \operatorname{div} (f_k^0 \operatorname{grad} \varphi) + e_k \operatorname{div} (f_k^0 \operatorname{grad} \pi_0)$$

Nu stelt Hermans:

$$f_k^0 \operatorname{grad} \varphi = n_k \operatorname{grad} \varphi$$

en verwaarloost den 2den term rechts van vgl. 7, zoodat wij overhouden:

$$e_k \operatorname{div} (f_k^0 q) = k T \Delta v_k + e_k n_k \Delta \varphi + e_k \operatorname{div} (f_k^0 \operatorname{grad} \pi_0)$$

Voor  $\pi_0$  wordt nu gesubstitueerd:

$$- E \left( r + \frac{R^3}{2r^2} \right) \cos \Theta$$

dit is de waarde van de potentiaal, die in  $A$  heerscht, indien de micel uit een isoleerend bolletje zonder dubbellaag bestaat.

Voor de component van  $q$  in de richting  $r$  wordt bij gebrek aan beter de waarde gesubstitueerd, die door H e n r y <sup>23)</sup> gevonden is door integratie van de vergelijkingen voor de vloeistof-beweging om een micel in de veronderstelling, dat het uitwendige veld eenvoudig bij het radiaal-symmetrische veld van de dubbellaag mag worden opgeteld. Bij deze afleiding van H e n r y wordt dus  $\varphi = 0$  gesteld.

De differentiaal-vergelijking krijgt na deze substitutie den volgende vorm:

$$\Delta S - \kappa^2 S = \frac{\cos \Theta}{R^3} \left\{ \left( \frac{\alpha E}{h} + \beta E \sigma \right) e^{-h\sigma} - \frac{\alpha E}{h} e^{-2h\sigma} \right\}$$

waarin:

$$S = \sum_1^m v_k e_k; \alpha = \frac{3 \varepsilon_0 \zeta R^2 \kappa^3 \varepsilon_0 \zeta}{4 \pi \eta} \frac{\sum_1^m n_k e_k^2 q_k}{\sum_1^m n_k e_k^2}$$

$$\beta = \frac{3 R^2 \kappa^3 \varepsilon_0 \zeta}{4 \pi k T} \frac{\sum_1^m n_k e_k^3}{\sum_1^m n_k e_k^2} - \alpha$$

Als oplossing vindt H e r m a n s :

$$S = \cos \Theta \left\{ \left( \frac{\alpha E}{3 h^3} - \frac{2\alpha + \beta}{4 h^2} E \sigma - \frac{\beta E \sigma^2}{4 h} \right) e^{-h\sigma} - \frac{\alpha E}{3 h^3} e^{-2h\sigma} \right\}$$

<sup>23)</sup> D. C. H e n r y: Proc. Roy. Soc. London. A 133 106 (1931).

Uit deze waarde van  $S$  vinden wij het dipoolmoment:

$$m = \int S r \cos \Theta d\tau$$

Wij vereenvoudigen nu door met één symmetrisch electrolyt te werken en  $q$  van beide ionen gelijk te stellen. Dan wordt:  $a = -\beta$  en

$$m = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_R^{\infty} S r \cos \Theta 2\pi r \sin \Theta r d\Theta dr = \infty \frac{R^2 \epsilon_0^2 \zeta^2 q}{8\pi \eta \kappa k T} E \quad (8)$$

Aan dit voorbeeld kunnen wij zien, welke groote vereenvoudigingen noodig zijn om zelfs voor een gelijkspanning het probleem op te lossen. Voor een wisselveld kennen wij  $q$  b.v. heelemaal niet.

Uit vgl. 8 volgt weer, dat  $m$  door toevoeging van electrolyt kleiner moet worden.

## INHOUD.

---

	Bladz.
HOOFDSTUK I.	
Doel en overzicht der resultaten van het onderzoek . . . . .	9
HOOFDSTUK II.	
Methodiek . . . . .	20
HOOFDSTUK III.	
Experimenteele resultaten . . . . .	30
HOOFDSTUK IV.	
Berekeningen van de diëlectriciteitsconstante	43

---





# STELLINGEN

---

## I.

De hoge diëlectriciteitsconstante van niet-amphotere hydrophiele solen wordt veroorzaakt door polarisatie van de dubbellaaag.

## II.

Het is niet noodig, dat het potentiaal-verschil tusschen twee vloeistofflagen door ionenverdeeling over die lagen bepaald wordt.

## III.

De reactie tusschen  $O_3$  en NO is een heterogene reactie, die niet door water katalytisch beïnvloed wordt.

E. M. Stoddart, J. Chem. Soc. 1939 blz. 5.

## IV.

Maxima in het vector-diagram volgens Patterson kunnen ook overeenkomen met afstanden tusschen minima in de electronen-dichtheidsverdeeling.

I. Langmuir en D. Wrinch, Nature 142, 581 (1938).

## V.

Het is niet bewezen, dat het cyclo-octatetraëen van Willstätter en Waser een geconjugeerd systeem van dubbele windingen vormt.

Ch. D. Hurd en L. R. Drake, J. Am. Chem. Soc. 61, 1943 (1939).

## VI.

De experimenten van M. H. Fischer en W. J. Suer maken het waarschijnlijk, dat katalase niet een stof is met een bepaalde chemische samenstelling.

M. H. Fischer en W. J. Suer, Kolloid-Z. 89, 13 (1939).

## VII.

Het gebruik van een condensator met impulsversterker biedt bij het meten van potentiaalverschillen in een keten met een hoogen inwendigen-weerstand, voordeelen boven het gebruik van een electrometerlamp.

## VIII.

De meening van F. Krüger, dat alcali-metalen kolloïd-dispers in vloeibaar ammoniak oplossen is onjuist.

F. Krüger, Ann. Physik (5) 33, 256 (1938).

E. Huster, Ann. Physik (5) 33, 477 (1938).

---







D  
Ut  
1