

Werken aan scheikunde

*24 memoires van hen die de
Nederlandse Chemie
deze eeuw groot hebben gemaakt*

Uitgegeven door Delftse Universitaire Pers in 1993.
(Copyright 1993 by Delft University Pers).

Met toestemming van IOS Press, Amsterdam
op de KNCV/CHG website geplaatst.

Hoofdstuk

J.Th.G. Overbeek

De Colloïdchemie in Nederland, in Utrecht in het bijzonder
(Oorspronkelijke pagina's:115-137)

De Colloïdchemie in Nederland, in Utrecht in het bijzonder

J.Th.G. Overbeek



5 januari 1911 geboren te Groningen
1928 eindexamen Stedelijk Gymnasium Breda
1933 doctoraal examen Wis- en Natuurkunde (scheikunde, fysische chemie, natuurkunde, Rijksuniversiteit Utrecht (met lof)
1933-1934 militaire dienst
1934-1935 Université Libre, Brussel, onder Jacques Errera
1935-1936 assistent H.R. Kruyt, Franquihoogleraar Gent
1936-1941 assistent H.R. Kruyt aan Rijksuniversiteit Utrecht (met veel onderbrekingen door voormobilisatie en mobilisatie 1938-1940
1941 promotie met lof [24]
1941-1946 wetenschappelijk medewerker Natuurkundig Laboratorium Philips
1946-1981 hoogleraar Fysische Chemie, Rijksuniversiteit Utrecht
1952-1953 gasthoogleraarschap Massachussets Institute of Technology, Cambridge, Mass.
1953 lid Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen
1956 gasthoogleraar Columbia University, New York, NY
1957 buitenlands lid Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Letteren en Schone Kunsten van België
1966-1967 gasthoogleraar Massachussets Institute of Technology, Cambridge, Mass.
1969-1981 gasthoogleraar enkele weken/maanden per jaar Massachussets Institute of Technology, Cambridge, Mass.
1967 Honorary D. Sc. Clarkson College (Later University), Potsdam N.Y.

1969 *Foreign Honorary Member American Academy of Arts and Sciences*
 1971-1976 *ondervoorzitter College van Bestuur Rijksuniversiteit Utrecht*
 1971 *Ridder in de Orde van de Nederlandse Leeuw*
 1983 *Honorary Fellow Royal Society of Chemistry*
 1984 *Honorary D. Sc. Bristol University*
 1984-1988 *gasthoogleraar enkele weken/maanden per jaar Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.*
 1989 *Wo. Ostwald Preis, Kolloid Gesellschaft*
 1993 *erelid Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging*

Werkterrein: Fysische en colloïdchemie

Inleiding: Waarom in Nederland?

Ik kreeg het verzoek een korte wetenschappelijke memoire te schrijven. Maar liever dan dit stukje op mijzelf te concentreren, wil ik schrijven over de colloïdchemie, die mij nog steeds dierbaar is, waarvan ik een groot deel van de ontwikkeling zelf heb meegemaakt, terwijl ik van de daaraan voorafgaande periode uit persoonlijke contacten en uit de literatuur althans de feiten vrij goed ken. Aan het eind, als ik over onderwijs en bestuur schrijf, maak ik toch een paar persoonlijke opmerkingen.

De *colloïdchemie* houdt zich bezig met de studie van kleine deeltjes (diameters van één nm tot enkele micrometers) gesuspendeerd in gas of vooral vloeistof en noodzakelijkerwijs ook met de fasegrensvlakken. Dit vak is in Nederland relatief sterk ontwikkeld. Internationaal spelen wij al vele decennia mee in de ere-divisie, horen wij bij de top-tien en de eerste vraag is dan: Hoe is dat zo gekomen? (fig. 1). Men moet dat ongetwijfeld vooral toeschrijven aan de grote invloed die Kruyt gehad heeft (Men leze bijvoorbeeld zijn afscheidscollege (fig. 2) er nog eens op na [1]), maar daarnaast speelde de betekenis van de colloïdchemie in de industrie en de op dit gebied goede relaties tussen Universiteit en Industrie een belangrijk rol. Kruyt was niet de eerste die colloïdchemie aan de Nederlandse Universiteit introduceerde (fig. 3). Van Bemmelen had vóór hem in Leiden mooi onderzoek over de waterdampspanning van silicagel en over andere adsorptieverschijnselen gedaan [2], maar dit bleef een geïsoleerde activiteit, terwijl Kruyt een school stichtte.

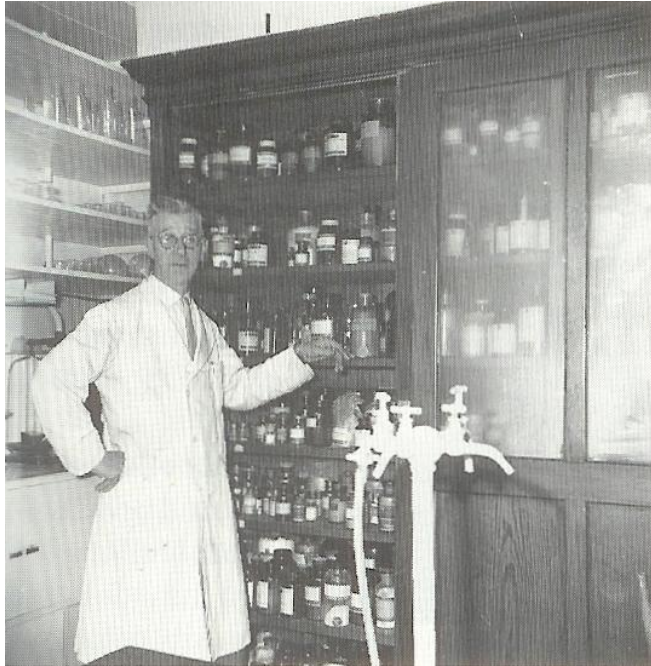


Fig. 1. Johan Bruggenwirth (1961), die vele jaren lang als amanuensis de colloïdchemici in Utrecht steunde.

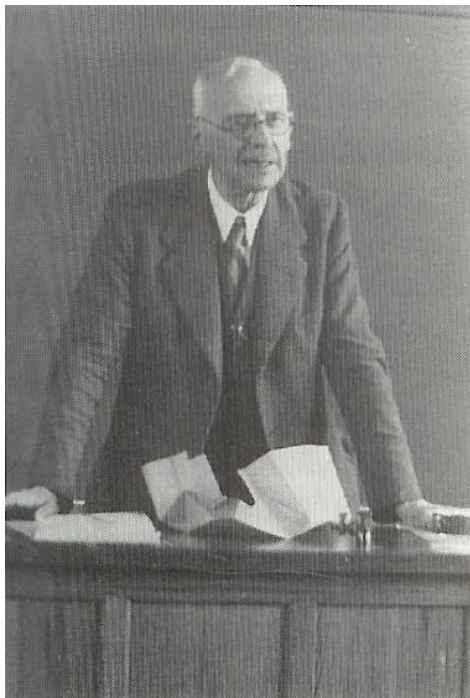


Fig. 2. Kruyt docerend.



Fig. 3. Het Van 't Hoff Laboratorium aan het Sterrenbos te Utrecht. Van 1910 tot 1971 centrum van de Nederlandse colloïdchemie.

Terug dus naar Kruyt. Na het overlijden van Bakhuis Roozeboom, bij wie Kruyt een onderzoek over de allotropie van zwavel gedaan had ging hij naar Utrecht om bij Cohen te werken en promoveerde daar in 1908 op het bij Bakhuis Roozeboom begonnen en in Utrecht afgemaakte onderzoek [3]. Nog enkele jaren werkte hij door aan de fasenleer en de elektrochemie (o.m. aan het CdHg normaalelement), maar reeds in 1910 werd zijn aandacht via werk van Lottermoser, Freundlich's boek 'Kapillarchemie' en Wo. Ostwalds 'Grundriss der Kolloidchemie' op de colloïdchemie gericht. Na een kort bezoek bij Zsigmondy in 1910 en een iets langer bij Freundlich in 1912 concentreerde hij zich geheel op de colloïd- en oppervlaktechemie met reeds in 1913 een voordracht voor het Provinciaal Utrechts Genootschap over stabiliteit van colloïden [4] en in 1914 zijn eerste publicatie over de stromingspotentiaal [5] in glazen capillairen. De twee onderwerpen: *zêta-potentiaal* (dat is het potentiaalverschil tussen deeltjesoppervlak en de vloeistof vèr van de deeltjes) en *colloïd-stabiliteit* zijn vele jaren centrale onderwerpen in het Utrechtse colloïdchemische onderzoek gebleven. Een colloïd is stabiel, wanneer de deeltjes ondanks Brownse botsingen onafhankelijk van elkaar blijven, onstabiel, wanneer ze bij die botsingen verklevan en aggregeren tot veel grovere conglomeraten en zich macroscopisch van het suspensiemedium afscheiden. Dit heet uitvlokking.

Wat die stabiliteit betreft wordt al spoedig met de dissertatie van De Jong [6] (later Bungenberg De Jong) in 1921 over het agarsol (sol is de naam voor de colloïde

suspensie), een jaar na het proefschrift van Van Arkel [7] over de uitvloksnelheid van het seleensol (een ‘hydrofoob’ sol), de nadruk gelegd op de ‘hydrofiele’ colloïden. De beide categorieën verschillen daarin dat *hydrofobe colloïden* als de deeltjes geen of te weinig lading (en dus ζ -potentiaal) hebben onherroepelijk uitvlokken, terwijl hydrofiele (lyofiele, als het oplosmiddel niet water is) colloïden ook zonder lading stabiel kunnen zijn. Voorbeelden van hydrofobe solen zijn Au, As₂S₃, Fe₂O₃, AgI, olie, alle in water. Eiwitten, gommen, zepen in water, rubber in benzeen zijn lyofiele solen.

Een opvallende trek in de beschouwingen van Kruyt en zijn school tot aan de tweede helft der dertiger jaren was de nadruk, die gelegd werd op de eenheid in de colloïdchemie, op de overeenkomsten meer dan op de verschillen tussen hydrofobe en hydrofiele colloïden. In beide gevallen deeltjes groter dan de moleculen die men toen als zodanig kende (zeg met een moleculair gewicht kleiner dan een paar duizend) maar te klein om in de gewone microscoop te zien, in beide gevallen elektroforese en dus geladen deeltjes, grote invloed van de valentie der tegenionen op het gedrag, bij de hydrofobe op de stabiliteit, die reeds door tamelijk kleine concentraties van toegevoegde elektrolyten verloren gaat, vooral als de tegenionen een hogere valentie hebben, bij de hydrofiele op de viscositeit (via het elektrovisceus effect, dat is een daling van de viscositeit na elektrolyt toevoeging). En dus werd de consequentie getrokken: deeltjes in hydrofobe colloïden zijn polymoleculaire aggregaten (denk aan emulsies van olie in water) en dus zullen ook de lyofiele colloïden wel polymoleculaire deeltjes bevatten. Bewijsbaar juist voor wat we nu associatie-colloïden noemen (voorbeeld: zeepoplossingen, die bij wat hogere concentraties reversibele aggregaten van enige tien- tot honderdtallen zeepmoleculen vormen) maar fout in de macromoleculaire oplossingen zoals eiwitten in water of rubber in benzeen. Het verschil tussen de beide categorieën zou alleen bestaan in het feit dat lyofiele colloïden een *solvatatiemantel* hebben, die ook ongeladen deeltjes verhindert te verkleven terwijl lyofobe colloïden zo'n beschermende mantel missen.

In de dertiger jaren werd ook de Kruytse school overtuigd van het bestaan van *macromoleculen* met moleculairgewichten van vele duizenden tot miljoenen toe. De eerdere wat te veel geschematiseerde beschouwing heeft echter vooral in de handen van Bungenberg de Jong [8] geleid tot het prachtige werk over *coacervatie* en *complexcoacervatie*, die herkend werden als vloeistof/vloeistof fasenscheidingen in echt thermodynamisch evenwicht.

De invloed van de *valentie der tegenionen* (dat zijn de ionen met een ladingsteken tegengesteld aan dat van de deeltjes) werd oorspronkelijk gezien als een neutraliseren van de deeltjeslading door adsorptie van ionen, waardoor de netto lading daalde tot een lage waarde en eventueel tot nul en met geschikte veronderstellingen over de invloed van de ionenlading op de adsorptie-isothermen konden stabiliteit, elektrovisceus effect en ionen invloeden bij de coacervatie keurig verklaard worden. Toen kwam een artikel van Freundlich, Joachimsohn en Ettisch [9] uit (1929) en hieruit en in het daarop aansluitende werk van Verwey [10] bleek dat de ontladingshypothese te simpel was en werd de invloed

van elektrolyten op de *dikte van de ionenatmosfeer* en dus op de reikwijdte van de afstoting nader bezien. Pas veel later [11] bleek de waarheid toch in het midden te liggen, speciaal wat de stabiliteit der hydrofobe colloïden betreft. De episode Freundlich, Joachimsohn en Ettisch had nog een belangrijk gevolg voor de Utrechtse colloïdchemie. Kruyt ging met Freundlich overleggen ‘hoe wij uit deze neerdrukkende toestand zouden kunnen geraken’ [1]. Hun conclusie was dat ‘een diepgaand onderzoek van één goed gedefinieerd sol’ nodig was, waarvoor Kruyt zonder aarzelen het in Utrecht door het werk van Van der Willigen [12] (fig. 4) reeds bekende AgI sol koos en waarmee Verwey toen als eerste aan de slag ging. Hij toonde aan dat uitwisseling van tegenionen (eerder beschreven als ‘adsorptie en ontlading’) en het indrukken van de elektrische dubbellaag (al bekend uit de Debye en Hückel theorie en uit de Gouy-Chapman beschouwingen over de dubbellaag aan het kwik-water grensvlak) tamelijk los van elkaar staan. De ionenuitwisseling beïnvloedt de stabiliteit niet, maar door voldoende indrukken van de dubbellaag gaat de stabiliteit verloren (fig. 5 en 6).

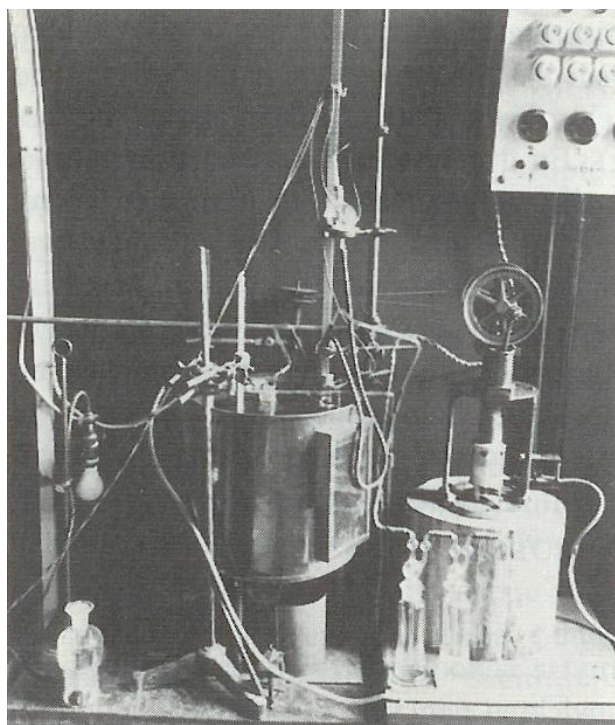


Fig. 4. Er was wel elektriciteit beschikbaar, maar de thermostaten werden met gas verwarmd en de roerders met door gas verwarmde hete lucht motoren aangedreven. Let op de ‘muizenvallen’, die dichtklapten en de gastoevoer afsloten, wanneer de slang ging branden.



Fig. 5. Kruyt met promovendi en studenten die circa 1938 bij hem werkten; collegezaal.



Fig. 6. Kruyt met promovendi en studenten op het platte dak boven de bibliotheek van het Van 't Hoff laboratorium.

De *verkleaving van deeltjes* bij een botsing was in eerste instantie toegeschreven aan het verdwijnen van het contactoppervlak en daarmee van een zekere hoeveelheid oppervlakte vrije energie. Dat beeld werd verfijnd, toen Kallmann en Willstaetter [13] in 1932 er op wezen, dat de *Van der Waals attractie* tussen de deeltjes zich over aanzienlijk grotere afstand doet gevoelen dan tussen kleine moleculen. De Boer [14] en vooral Hamaker [15] hebben van 1936-1938 dit idee uitgewerkt en Hamaker heeft het gecombineerd met een eenvoudige theorie over de elektrostatische afstoting. Zo gaf hij een beeld van lange afstand wisselwerking tussen deeltjes, dat na de nodige verfijning de basis van moderne stabiliteitstheorieën werd. Verwey [16] die toen evenals Hamaker en De Boer op het Philips Natuurkundig Laboratorium werkte was daar mee bezig en vroeg mij, toen ik in 1941 ook bij Philips kwam, hieraan mee te werken, hetgeen tenslotte leidde tot ons boek [17], waarin de stabiliteit van hydrofobe (lyofobe) colloïden in detail werd uitgelegd. Achteraf bleken (de oorlog had de internationale communicatie geheel verbroken) de Russen Derjaguin en Landau [18] (fig. 7) geheel onafhankelijk van ons een in grote trekken gelijklopende theorie te hebben uitgewerkt. Die theorie, die nog steeds als basis voor het begrijpen van de stabiliteit van ‘elektrocratische colloïden’ gebruikt wordt kreeg na enige tijd de naam *DLVO theorie*. Zij houdt rekening met de Hamaker-Van der Waals attractie, ook met de in 1946 ontdekte retardatie [19] van die attractie, die gebaseerd is op de eindige voortplantingssnelheid van wat in essentie een elektromagnetisch signaal is, en met de afstoting tussen de deeltjes, die berust op een subtiële wisselwerking tussen de elektrische dubbellen. Subtiel, want bij overlap daalt de energie, en dat zou attractie geven, maar de entropie daalt nog sterker door de opeenhoping van tegenionen tussen de deeltjes, en daardoor *neemt de vrije energie toe* bij nadering, zodat repulsie resulteert [20].

Na *mijn terugkeer in Utrecht* in 1946 als opvolger van mijn leermeester Kruyt, begon ik met mijn eerste assistenten Reerink [21] (fig. 8) en Sparnaay [22], zoals te verwachten was, onderzoek over de stabiliteit met het doel de uitvloksnelheid volgens de DLVO theorie te toetsen en over directe meting van de Van der Waals krachten tussen gladgepolijste plaatjes van glas en kwarts.

Maar daar kwamen al gauw andere onderwerpen bij, waarvan ik er in de volgende alinea's enkele noem. Een tot 1981 volledige lijst van mijn publicaties en promoties is te vinden in het door mijn vrienden Phil de Bruyn, Hans Lyklema en Agienus Vrij uitgegeven ‘Fifty years integration of Forces’ [23] (fig. 9).



Fig. 7. Euchem Conference, Portmeirion (Wales) 1968. Drie van het viertal DLVO: Derjaguin, Landau, Verwey en Overbeek (Verwey en ik hebben Landau nooit ontmoet).



Fig. 8. Uitreiking van de doctor's bul aan H. Reerink. Achter de tafel van links naar rechts Smittenberg, Bijvoet, Koningsberger Sr.



Fig. 9. Van links naar rechts Hans Lyklema, Theo Overbeek, Phil de Bruyn en Agienus Vrij.

De ζ -potentiaal, elektroforese en elektrokinetiek in het algemeen zijn mij sinds mijn proefschrift over de relaxatie bij elektroforese [24] blijven boeien. Deze onderwerpen werd nieuw leven ingeblazen door het onderzoek over stromingspotentiaal en elektro-osmose in membranen en netwerken [25] van capillairen en door het herkennen door Peter Mazur en S.R. de Groot [26] dat elektrokinetiek over onomkeerbare verschijnselen gaat, zodat er met profijt de beschouwingen van de irreversibele thermodynamica (Onsager, 1931 [27]) op toegepast kunnen worden. Daarmee konden exacte relaties tussen elektroforese en sedimentatie van geladen deeltjes en tussen stromingspotentiaal en elektro-osmose worden afgeleid [28]. Ook keerde ik weer terug tot het *Donnan-evenwicht* en de *Donnan potentiaal*, waarmee ik al via de dissertatie van Klaarenbeek [29] (1946) te maken had gehad. Eén der belangrijkste conclusies was, dat de ‘ideale’ formules, die Donnan zelf gebruikt had, alleen maar goed zijn als de oppervlaktepotentialen laag zijn en aanzienlijke correctie behoeven (ook voor zeer verdunde suspensies) als de oppervlaktepotentialen meer dan circa 25mV bedragen [30].

Polyelektrolyten (dat zijn macromoleculen, die een groot aantal ioniseerbare groepen bevatten, bijvoorbeeld polymethacrylzuur en zijn zouten) kwamen op enige manieren onder mijn aandacht. In de eerste plaats bleek gedurende het schrijven van enige hoofdstukken van ‘Colloid Science’ [31], dat inmiddels de hydrofiele colloïden die een elektrische lading dragen geïnterpreteerd moesten worden als grote moleculen die ioniseerbare groepen dragen. De ‘hydratatie’ die eerder genoemd is, moet als ware

oplosbaarheid van die grote moleculen gezien worden, gecombineerd met hun gedrag als losse kluwens, die veel water binnen het kluwen hebben, al is het meeste daarvan niet (of beter, slechts hydrodynamisch) gebonden aan de deeltjes. Ook bij een bezoeker uit Zuid-Afrika (Arnold, 1950 [32]) en in nauwe samenwerking met mijn vriend J.J. Hermans [33] kwamen de polyelektrolyten aan bod. Met die polyelektrolyten heb ik heel mooi ondervonden hoe bepaalde wetenschappelijke nieuwigheden in de lucht hangen en plotseling van verschillende kanten naar buiten gebracht worden. In 1948 was Hermann Mark [34], die gedurende de oorlog in de V.S. gewerkt had, Franqui hoogleraar te Luik en organiseerde daar met zijn medewerkers, Alfrey en Mesrobian, een symposium over macromoleculen. Jan Hermans en ik spraken daar over ons recente werk [35] over de verklaring van het elektrovisceus effect (zwellen der kluwens door onderlinge afstoting van ladingen, maar minder zwellen als elektrolyt toevoegen de dracht van de repulsie verkleint) en over de titratiekrommen van polyelektrolyten. Op datzelfde congres deden W. Kuhn, O. Kuenzle (Zwitserland) en A. Katchalsky (Israel) [36] een mededeling over precies hetzelfde onderwerp en naar aanleiding van deze coïncidentie zei Mark: Het is jammer dat Fuoss (New Haven) [37] niet hier is, want hij heeft ook resultaten die heel nauw met die van jullie twee groepen overeenkomen. En toch was dit in 1948 nog een echt nieuwtje.

Met het inzicht dat geladen hydrofiele colloïden veelal kluwenvormige polyelektrolyten zijn werd het mogelijk een kwantitatieve theorie van *complexcoacervatie* en *autocomplexcoacervatie* (de vloeistof/vloeistof fasenscheiding in mengsels van positieve en negatieve polyelektrolytionen, die zo voortreffelijk door Bungenberg de Jong [38] en zijn medewerkers bestudeerd was) op te stellen, hetgeen tot het proefschrift van Michel Voorn [39] leidde.

Twee andere onderwerpen kwamen in de vijftiger jaren op het programma, om daar lang op te blijven, te weten *zeepmicellen* en *schuimen* en *zeepvliezen*. De zeepmicellen kwamen binnen doordat Dirk Stigter onverwacht gelegenheid kreeg om bij Karol Mysels in Los Angeles aan dat onderwerp te gaan werken, hetgeen in 1954 tot zijn promotie [40] leidde. De zeepmicellen en vooral de uitbreiding tot *microemulsies*, die men als oplossingen van gezwollen zeepmicellen kan beschouwen blijven mij tot de huidige dag bezig houden [41]. Schuimen werden binnen gebracht door A.J. de Vries [42] (fig. 10), die bij de Rubberstichting aan schuimrubber werkte en in dat verband naar eenvoudige modelsystemen zocht en die vond in schuimen van zeepoplossingen en van gewone emulsies. Hij bekeek de diffusie van lucht uit de kleine schuimbelletjes naar de grotere en het al of niet breken van de lamellen tussen de belletjes. Hij was ook de eerste om te veronderstellen dat de zeer dunne ‘zwarte plekken’ in zeepvliezen berusten op een evenwicht tussen elektrostatische repulsie van de zeepionen die op de buitenkant van het vlies geadsorbeerd zitten en de Van der Waals kracht die het water uit het midden van het vlies naar de randen (de ‘Plateau-borders’) wegduwt.



Fig. 10. Aan de wieg van het onderzoek over zeepvliezen. Van links naar rechts F. van Voorst Vader (Unilever), A. Scheludko (Sofia), T. Overbeek, E.M. Duyvis (Utrecht), A.J. de Vries (Rubberstichting) circa 1958 voor de deur van het Van 't Hoff Laboratorium.

Een belangrijk intermezzo in het zeepvliezen onderzoek was mijn verblijf in Los Angeles waar ik met het echtpaar Vold en vooral met Karol Mysels samenwerkte. Hij had juist met Shinoda en Frankel een boek [43] gepubliceerd over in hoofdzaak gekleurde zeepvliezen, dus de wat dikkere en ik bracht de Utrechtse belangstelling voor de zwarte vliezen mee, waarmee men inlichtingen over attractie en repulsie kon krijgen. Het onderwerp werd later in Utrecht door Vrij [44] overgenomen, die de lichtverstrooiing (dus niet de reflectie) van de zeepvliezen mat. Hij bedacht, dat die verstrooiing op de fluctuaties (het niet geheel vlak zijn) van het oppervlak berusten en kon die fluctuaties kwantitatief in verband brengen met de krachten in het zeepvlies. Het onderwerp werd tenslotte afgesloten met de promotie van Donners [45], die met de lichtverstrooiing de waarde van de Van der Waals constante van water bepaalde en de elektrostatische repulsie tussen de ionenlagen in het oppervlak mat. Vrij was het ook die verklaarde waarom nog vrij dikke zeepvliezen (zeg 50-100 nm dik) plotseling breken, als gevolg van een zich zelf versterkende en uit de hand lopende fluctuatie [46].

Geïntrigeerd door het feit, dat toevoeging van macromoleculen (hydrofiele colloïden) aan hydrofobe deze laatste soms beschermt tegen uitvlokking maar soms juist uitvlokking veroorzaakt, had ik in 1937 een voordracht [47] gehouden over *bescherming* en *sensibilisatie*. Bescherming treedt op bij overmaat hydrofiel colloïd en berust op adsorptie van het hydrofiele materiaal op de hydrofobe deeltjes, die zich dan als hydrofiel gedragen (In een goudsol met gelatine zitten 'gelatinedeeltjes met een gouden hart'). Bij ondermaat

hydrofiel colloïd bindt één macromolecuul zich aan twee hydrofobe deeltjes en bevordert zo de agglomeratie en uitvlokking. Het onderwerp werd bij ons pas veel later weer opgenomen door Theo Hesselink [48] en speelt in Vrij's recente werk over geconcentreerde suspensies in apolaire media een essentiële rol [49]. In de groep van Hans Lyklema in Wageningen zijn de adsorptie en de wisselwerking van geadsorbeerde macromoleculen in mooie voor de computer geschikte modellen door Fler en Scheutjens [50] uitgewerkt. Het hoeft wel geen betoog dat de kennis en vooral het begrip van bescherming en sensibilisatie voor veel praktijktoepassingen van belang is. Ik noem er één. Een verf moet na aanbrengen goed glad uitvloeien. Dat eist dat de verfsuspensie zich als een stabiel systeem gedraagt en voor 'olieverf' betekent dat, dat er een beschermende laag op de pigmentkorrels moet zitten. Maar een goed stabiele suspensie zakt in het blik uit en vormt dan een moeilijk op te roeren zeer dicht sediment op de bodem van het blik. Remedie: zorg voor een beetje sensibilisatie, waardoor de pigmentsuspensie net vlokt als ze met rust gelaten wordt en een gel vormt, zodat de verf niet uitzakt, maar dat met licht roeren verbroken wordt, zodat de verf gemakkelijk is aan te brengen, ook op een verticaal vlak, waar na het aanbrengen de sensibilisatie weer helpt te voorkomen dat de verf als geheel van deur of kozijn afloopt voordat hij gehard is.

Genoeg zover om te laten zien dat in Utrecht een ruim gebied van onderzoek over colloïden bestreken wordt. Niet genoeg om iedereen recht te doen die hieraan leiding gegeven heeft. Daarom nog het volgende. *Phil de Bruyn*, die ik bij mijn eerste sabbatical year aan MIT had leren kennen [51] en waarderen, kwam omstreeks 1970 naar Utrecht om met het opzetten van een studieprogramma vooral voor de jongste jaren te helpen. Hij ging omstreeks 1980 naar de vakgroep Fysische en Colloïdchemie over en leidde daar onderzoek over *nucleatie en groei* [52], zo essentieel voor het ontstaan van colloïde systemen. *Agienus Vrij*, die zoals reeds eerder gezegd het zeepvliezenonderzoek overnam, heeft met zijn leerlingen en medewerkers diverse vernieuwingen gebracht. Daaronder het gebruik maken van *fluctuaties* [53], die lichtverstrooiing geven en waarvan in de *dynamische lichtverstrooiing* ook de tijdschaal gemeten kan worden en dus informatie verkregen wordt over de beweging der deeltjes. Hij had ook de moed om van verdunde suspensies waar paarwisselwerking voldoende is om het gedrag te begrijpen, over te stappen naar *geconcentreerde systemen* [54]. Daarmee heeft Utrecht nu een wereldnaam op het gebied van maken en hanteren van geconcentreerde suspensies in het bijzonder van silica. *Henk Lekkerkerker*, die pas sinds enkele jaren bij de vakgroep is, werkt over suspensies van *niet bolvormige deeltjes* [55], dus over plaatjes en naaldjes, en zet ook het werk over micro-emulsies [56] voort.

Tot zover over de typische colloïdchemie in de geest van Kruyt. Daarnaast kwam met de helaas veel te jong gestorven *Gosse Bootsma* [57] het onderzoek aan grensvlakken in een zeer hoog vacuüm binnen de vakgroep. Dat wordt nu voortgezet door *Onno Gijzeman*, die daarbij samenwerkt met *John Geus*, die de toepassingen bij heterogene katalyse op zijn programma heeft. *Greet en Jan Sluyters* [58] werken reeds vele jaren aan de stroomdoorgang door het grensvlak kwik-water (soms ook met andere metalen dan kwik) en verdiepen daarmee het inzicht in de belangrijkste stap in de meeste elektrochemische processen.

Tenslotte moet ik nog vermelden, dat ik in het begin van de vijftiger jaren met *Victor Koningsberger* [59] een programma begonnen ben dat bedoelde de biofysische chemie in nauw contact met de oppervlakte en colloïdchemie te bedrijven. De biofysische chemie slaagde wonderwel, maar de band met de colloïdchemie bleef los, zodat na Victor's te vroege dood het werk via *Peter Bloemers* en *Voorma* naar de biologie overging waar het nog steeds bloeit.

Uitzwermen en uitstralen naar elders

De colloïdchemie in Nederland bleef bepaald niet tot Utrecht beperkt. In Leiden werd Bungenberg de Jong, na enkele jaren bij de Hollandsche Kunstzijde Industrie te Breda gewerkt te hebben, in 1926 hoogleraar in de medische chemie. Tendeloo [60], die bij Kruyt in 1926 promoveerde op een onderzoek over arabische gom en enige andere hydrofiele colloïden werd hoogleraar in de fysische chemie aan de Landbouwhogeschool te Wageningen. In Amsterdam was er onder leiding van Buchner colloïdchemisch onderzoek, waarbij veel aandacht aan de specifieke invloed van verschillende ionen van dezelfde valentie en aan andere oplosmiddelen dan water besteed werd [61].

In Leiden werkte Bungenberg de Jong later samen met Booy [62], die hem daar ook opvolgde. In Amsterdam kwam Los [63] met mooi onderzoek over de elektrische dubbellaag op kwik. In Wageningen bouwde *Hans Lyklema* [64], die daar Tendeloo opvolgde, een grote colloïdchemische groep op met veel onderwerpen en veel buitenlandse contacten. In Delft gaven W.G. Burgers en later W. Prins [65] aandacht aan de colloïdchemie. *A.J. Rutgers* [66] in Gent werd voor de colloïdchemie en vooral voor de elektrokinetiek gewonnen bij Kruyt's Franquihoogleraarschap aldaar (1934/35). *Stein* [67], leerling van Tendeloo (om formele redenen bij mij gepromoveerd) introduceerde colloïdchemie aan de TH Eindhoven en aan de TH Twente ontstond meer dan één centrum van colloïdchemische activiteit. Daar werkte *Smolders* [68] (promotie Utrecht (fig. 11), daarna AKU) die wel de Nederlandse membranen specialist is. Sparnaay die bij Philips werkte werd er buitengewoon hoogleraar en gaf onder andere veel aandacht aan dubbellen bij halfgeleiders [69]. Van Silfhout ging na een promotie in Utrecht [70] over de Van der Waals krachten en een tijd in de surfactant industrie naar de groep van Sparnaay in Twente en zet na Sparnaay's aftreden het werk daar voort. Van der Wallen Mijnlieff die in Utrecht promoveerde en daarna geruime tijd bij Shell werkte werd hoogleraar aan de Universiteit Twente en is nu in 1990 met emeritaat gegaan [71]. Hij legde zich in het bijzonder op de rheologie toe o.a. van micro-emulsies.



Fig. 11. De Rector Magnificus, Dr. H.Th. Fischer feliciteert Dr. C.A. Smolders na zijn promotie. Ik feliciteer Mevrouw Smolders.

Belangrijk en ook zeer essentieel waren de *bijdragen van de industrie* tot de ontwikkeling van de colloïdchemie. Philips is al eerder genoemd in verband met het werk van de Boer, Hamaker, Verwey en mijzelf. Aanleidingen om daar zoveel aandacht aan de colloïdchemie te besteden waren: 1. de bedekking van diverse elektroden in radiobuizen met isolerende of elektronen emitterende laagjes door elektroforetische bedekking, later elektrodepositie genoemd; en 2. de bedekking van de fluorescerende schermen van Braunse buizen, later televisieschermen en TL-buizen met een gelijkmatige laag van fluorescerende poeders, waarbij colloïdchemische stabiliteit en hechting een hoofdrol spelen. Ik heb er nog het door Philips betaalde promotieonderzoek van Koelmans [72] aan overgehouden.

Ook andere industrieën droegen bij tot de ontwikkeling van de colloïdchemie, de kunstzijde-industrie (HKI, AKU, later het Cellulose Instituut te Utrecht) op basis van cellulose en viscose vooral tot de lyofiele colloïden, Unilever, zoals te verwachten, veel op het gebied van emulsies (Van den Tempel [73]) en voor Shell waren zowel de emulsies (olie in water en water in olie) als suspensies (onder andere de boorspoeling) van doorslaggevend belang. Kruyt's adviseurschap bij de Lijm- en Gelatine Fabriek te Delft heeft er zeker toe geleid dat gelatine in Utrecht een belangrijk voorbeeld van de lyofiele colloïden werd. Het bij de Staatsmijnen gebruikte procedé Henry voor de uitvloeking van kolenwaswater met gemodificeerd zetmeel en kalk vormde voor Utrecht [47] het begin van het onderzoek over gesensibiliseerde vlokking. Die balans van de colloïdchemie tussen industrie, voor wie dit vak onmisbaar is en universiteit, waar het slechts een keuzemogelijkheid is, is ook in diverse andere landen vaak terug te vinden.

Via boeken hebben Nederlandse colloïdchemici ook veel invloed gehad. Het begon met Kruyt's 'Inleiding tot de fysische chemie, de colloïdchemie in het bijzonder' [74] dat in 19 drukken studenten van de bètafaculteiten met de colloïdchemie in aanraking bracht. Kruyt's boek 'Colloids' [75], een prachtig leerboek, maar in bepaalde opzichten iets te vroeg geschreven en vooral de twee delen 'Colloid Science' [31] die in de laatste jaren van de tweede wereldoorlog geschreven werden hebben jarenlang als standaardwerk over dit vak gefungeerd. Kruyt had het initiatief genomen om met Bungenberg de Jong, Booy, J.J. en P.H. Hermans, Houwink, Jonker, Troelstra (fig. 12), Verwey en mij dit boek te schrijven en kort na de oorlog verschenen, kwam het precies op tijd, met als hoofdpunten de moderne stabiliteitstheorie en een bundeling en modernisering van Bungenberg de Jong's werk over lyofiele colloïden, gecompleteerd met hoofdstukken over optiek, macromoleculen, gelen en enkele andere onderwerpen. Zelf gaf ik een aantal jaren colleges aan MIT in Cambridge, Mass., die op videoband werden opgenomen en met de bijbehorende 'Studyguides' [76], naar ik later merkte, vooral in de USA meer personen bereikt hebben, speciaal in de industrie, dan ik in mijn 35 jaar college geven rechtstreeks heb kunnen bereiken.

Veel Utrechtse studenten gingen naar het buitenland meestal de Verenigde Staten om daar als promovendus of post-doc te werken en niet zo weinig bleven daar permanent. Anderzijds ontvingen het Van 't Hoff Laboratorium en Lyklema's groep in Wageningen zeer veel buitenlandse gasten voor enkele maanden tot een jaar, waaronder de Volds, Ottewill, Mysels, Tadros, Duchin om er maar enkele bekende te noemen.

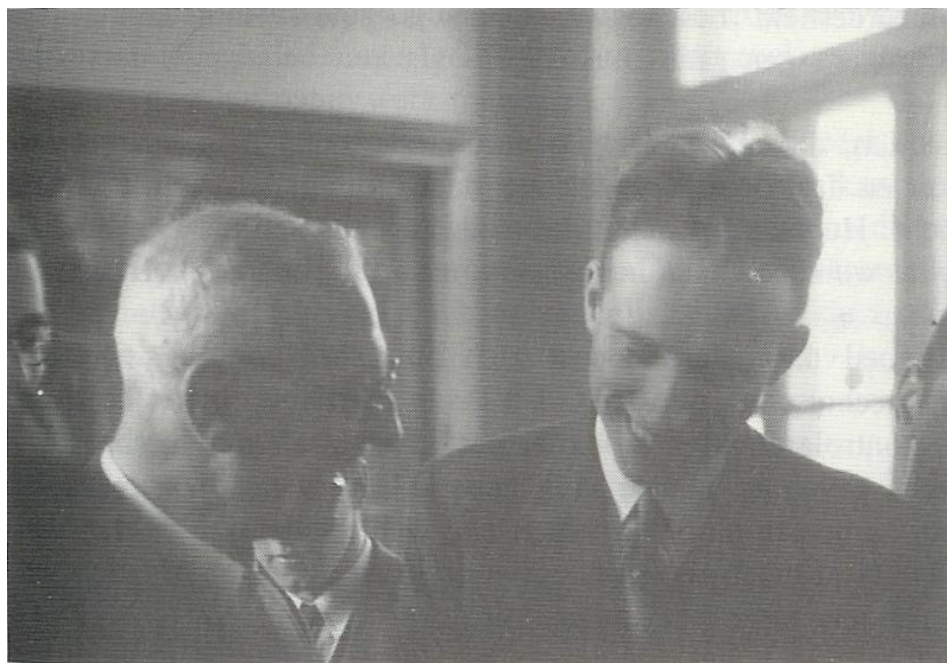


Fig. 12. Kruyt en S.A. Troelstra met wie ik tegelijk assistent was.

Onderwijs

Ik sluit dit overzicht af met een paar woorden over onderwijs en bestuur. Al in het laatst van mijn studie en in mijn Philips-jaren ontdekte ik dat ik graag doceerde, ook al had ik de scheikundestudie gekozen omdat ik beslist geen leraar wilde worden en die kans leek me bij het kiezen van wiskunde of natuurkunde veel groter. Later merkte ik ook dat de noodzaak om bij het doceren een veel ruimer gebied te bestrijken dan bij het onderzoek vaak inspiratie tot nieuw onderzoek geeft. Datzelfde geldt trouwens ook voor het schrijven van een boek. Dat onderwijs heb ik met liefde gegeven. Geloof het sprookje niet dat universitaire docenten, althans de hoogleraren, het doceren maar een lastige bijkomstigheid vinden en liefst alle tijd aan onderzoek willen besteden, en dat ze alleen maar op hun onderzoekskwaliteiten zijn uitgezocht, zonder op doceerkwaliteiten te letten. Ja, misschien zijn er wel enkele zo, maar de grote meerderheid beschouwt onderwijs geven - hun kennis en inzichten aan de jongere generatie overdragen - als een belangrijk deel van hun werk.

Het is mode te stellen, dat onderwijs geven een vak is dat men leren moet zoals elk ander vak en daartoe zijn er ook aan onze universiteiten didactische afdelingen opgericht. Hun taak is moeilijk omdat de didactici vaak de inhoud van het onderwijs te weinig kunnen beoordelen, en op die inhoud komt het in de eerste plaats aan.

Natuurlijk is het goed dat iedere docent zich bewust is van het feit dat doceren een aantal technische eisen stelt. Leesbaar schrijven op het bord en de transparanten, controleren of het ook achter in de zaal nog leesbaar is. Niet te veel in eens geven en niet te vlug gaan. Maar of de docent dan in staat is zijn gehoor te boeien en beseft aan welke moeilijke punten van de stof hij extra aandacht moet geven, hangt vooral van de gaven af, die men wel wat kan ontwikkelen, maar niet kan creëren.

Naar mijn ervaring was en is het niet zozeer het doceren door de individuele docenten waar het aan schort, maar veeleer de organisatie van het onderwijs. Nodeloze doublures (sommige zijn echt nodig) wegnemen, vooral een goed rooster maken, dat inclusief de tentamens niet te vol is en de student tijd laat om zich naast zijn studie ook in andere richtingen te ontwikkelen en mens te worden. Nog een zaak moet mij van het hart. Het onderwijs aan eerstejaars is van zeer veel belang omdat in dat jaar de student niet alleen moet leren studeren en een kijk op zijn vak moet krijgen, maar nog veel meer. Reden om vooral voor het hoofdvak de beste docenten uit te zoeken, zowel voor colleges als voor practica en die docenten onder andere door het beperken van de wisseling in stof en in roosters de kans te gunnen aan dat onderwijs bijzonder ruim aandacht te geven.

Bestuur

Zoals iedere universitaire docent heb ik tijd aan bestuur en beheer moeten geven. In het begin (globaal van 1946-1968) weinig, en met plezier. Beslissingen over geld en programma's werden in relatief kleine kring genomen. Wel was er, bij ons althans, veel

inspraak van staf en studenten. Na het invoeren van de WUB en vooral na mijn jaren, 1971-1976 in het College van Bestuur ging het plezier er af, omdat er zoveel tijd vermorst werd door alle betrokkenen en beslissingen maar moeizaam tot stand kwamen. In de studieprogramma's bijvoorbeeld leidde dat tot de neiging om alles te willen handhaven, want dat was het gemakkelijkste. Ook in het onderzoek gaat tegenwoordig te veel tijd verloren met het opstellen en beoordelen van onderzoek programma's. Zelfs in FOM en SON, die zo goed werken en relatief grote groepen van min of meer gelijkgerichte onderzoekers regelmatig bij elkaar brengen, gaat het papierwerk toenemen.

Samenvattend: ik heb genoten van mijn leven als docent en onderzoeker, zo zeer dat ik er nog altijd niet geheel afscheid van kan nemen. Het oude gezegde: 'De universiteit stamt uit het paradijs, maar na de zondeval kwamen de examens (let wel: niet de colleges) er bij' parafraserend zeg ik nu: 'De universiteit stamt nog altijd uit het paradijs, maar na de zondeval kwamen de WUB en zijn opvolgers er bij'.

Literatuur

1. H.R. Kruyt, Afscheidscollège, *Chem. Weekblad*, **42**, 264, 1946
2. J.M. van Bemmelen, *Z. Anorg. Chem.* **13**, 233, 1897; **18**, 98 1898; zie ook *Die Adsorption* (Wo. Ostwald, ed.) Dresden, 1910
3. H.R. Kruyt, *De dynamische allotropie der zwavel*, diss. Utrecht, 1908
4. H.R. Kruyt, zie *Chem. Weekblad*, **10**, 524, 1913
5. H.R. Kruyt, *Verslag Kon. Ned. Akad. Wetenschap.*, **23**, 252, 1914
6. H.G. de Jong, *Het agarsol*, diss. Utrecht, 1921
7. A.E. van Arkel, *Uitvlokkingsnelheid van het seleensol*, diss. Utrecht, 1920
8. Zie bijvoorbeeld: H.G. Bungenberg de Jong in *Colloid Science*, deel II (H.R. Kruyt, ed.) Elsevier, Amsterdam. 1949, de Hoofdstukken 8, 10, 11
9. H. Freundlich, K. Joachimsohn en G. Ettisch, *Z. Physik. Chem.*, **A141**, 249, 1929
10. E.J.W. Verwey en H.R. Kruyt, *Z. Physik. Chem.*, **A167**, 312, 1934. E.J.W. Verwey, *Dubbellaag en stabiliteit van lyophobe colloïden*, diss. Utrecht, 1933
11. J.Th.G. Overbeek, *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 1151, 1980
12. H.R. Kruyt en P.C. van der Willigen, *Z. Physik. Chem.*, **139**, 53, 1928
13. H. Kallmann en M. Willstaetter, *Naturwissenschaften*, **20**, 952, 1932
14. J.H. de Boer, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 21, 1936
15. H.C. Hamaker, *Rec. Trav. Chem.*, **55**, 1015, 1936; **56**, 3, 727, 1937; *Physica*, **4**, 1058, 1937; *Chem. Weekblad*, **35**, 47, 1938
16. E.J.W. Verwey, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 192, 1940; *Chem. Weekblad*, **39**, 563, 1942
17. E.J.W. Verwey en J.Th.G. Overbeek, with the collaboration of K. van Nes, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948
18. B. Derjaguin, *Acta Physicochim. URSS*, **10**, 333, 1939, **12**, 181, 341, 1940; *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 203, 730, 1940; B. Derjaguin en L.D. Landau, *Acta Physicochim. URSS*, **14**, 633, 1941; *J. Exptl. Theoret. Phys. (USSR)*, **11**, 802, 1941, **15**, 662, 1945.
19. J.Th.G. Overbeek, *Verhand. Kon. Vlaam. Acad. Wet. België, Symposium*

- Grensvlakverschijnselen*, (1946) p. 130; H.B.G. Casimir, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, **51**, 793, 1948; H.B.G. Casimir en D. Polder, *Nature*, **158**, 787, 1946; *Phys. Rev.*, **73**, 360, 1948
20. J.Th.G. Overbeek, *Colloids and Surfaces*, **51**, 61, 1990
21. H. Reerink, *De uitvloksnelheid als criterium voor de stabiliteit van zilverjodidesolen*, diss. Utrecht, 1952; *Disc. Faraday Soc.*, **18**, 74, 1954
22. M.J. Sparnaay, *Directe metingen van Van der Waalskrachten*, diss. Utrecht, 1952; *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap.*, **B 54**, 387, 1951; *J. Coll. Sci.* **7**, 343, 1952; *Disc. Faraday Soc.*, **18**, 12, 1954
23. J.Th.G. Overbeek, *Fifty years integration of forces*, Uitgeg. door P.L. de Bruyn, J. Lyklema en A. Vrij, Juni 1981, Utrecht
24. J.Th.G. Overbeek, *Theorie der electrophorese; het relaxatie-effect*, diss. Utrecht, 1941
25. J.Th.G. Overbeek en P.W.O. Wijga, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 556, 1946; W.T. van Est en J.Th.G. Overbeek, *Proc. Kon. Ned. Acad. Wetenschap.*, **A 55**, 347, 357, 1952; *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 97, 1953
26. P. Mazur en J.Th.G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, **70**, 83, 1951; S.R. de Groot, P. Mazur en J.Th.G. Overbeek, *J. Chem. Phys.*, **202**, 1825, 1952
27. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **37**, 405, 1931; **38**, 2265, 1931
28. J.Th.G. Overbeek, *J. Coll. Sci.*, **8**, 420, 1953
29. F.W. Klaarenbeek, *Over Donnan-evenwichten bij solen van arabische gom*, diss. Utrecht, 1946
30. J.Th.G. Overbeek, *J. Coll. Sci.*, **8**, 593, 1953; *Progr. Biophys. and Biophys. Chem.*, **6**, 57, 1956
31. H.R. Kruyt, ed. *Colloid Science, Vol. I en II*, Elsevier, Amsterdam, 1952 en 1949
32. R. Arnold en J.Th.G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, **69**, 192, 1950
33. J.J. Hermans en J.Th.G. Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 761, 1948
34. H. Mark, *État actuel de la chimie et de la physique des molécules géantes*, Science et Lettres, Luik, België, 1950
35. J.J. Hermans en J.Th.G. Overbeek, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **57**, 154, 1948; J.Th.G. Overbeek, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **57**, 252, 1948
36. A. Katchalsky, O. Kuenzle en W. Kuhn, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **57**, 421, 1948
37. R.M. Fuoss et al., *J. Polymer Sci.*, **3**, 246, 1948; **4**, 91, 119, 1949
38. H.G. Bungenberg de Jong, *Colloid Science* (H.R. Kruyt, ed.) Deel II, hoofdst. 8, 10, 11. Elsevier, Amsterdam, 1949
39. M.J. Voorn, *Complex coacervation*, diss. Utrecht, 1956; *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 317, 405, 925, 1021, 1956; J.Th.G. Overbeek, I. Michaeli, en M.J. Voorn, *J. Polymer Sci.*, **23**, 443, 1957
40. D. Stigter, *On the thermodynamics and the mobility of micelles in soap solutions*, diss. Utrecht, 1954
41. J.Th.G. Overbeek, *Progress Colloid Polymer Sci.* **83**, 1, 1990. J.Th.G. Overbeek, 'Droplet size distributions and phase equilibria with ionic microemulsions', in: *Surfactants in Solution*, Vol II (K.L. Mittal and D.O. Shah, eds.), Plenum Press, New York 1991, 3-16

42. A.J. de Vries, *Foam Stability*, diss. Utrecht, 1957; *Rec. Trav. Chim.*, **77**, 81, 209, 283, 383, 441, 1958
43. K. Mysels, K. Shinoda, en S. Frankel, *Soap Films*, Pergamon Press, New York, 1959
44. A. Vrij, *J. Coll. Sci.* **19**, 1, 1964
45. W.A.B. Donners, *Studies on thin liquid films*, diss. Utrecht, 1976
46. A. Vrij, *Disc. Faraday Soc.*, **42**, 23, 60, 1966; A. Vrij en J.Th.G. Overbeek, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3074, 1968
47. J.Th.G. Overbeek, in: *Hydrophobic Colloids, a Symposium*, Utrecht, 1937, *Chem. Weekblad*, **35**, 121, 1938
48. F.Th. Hesselink, *On the theory of the stabilization of colloïdal dispersions by adsorbed macromolecules*, diss. Utrecht, 1971; *J. Phys. Chem.*, **75**, 65, 1971; F.Th. Hesselink, A. Vrij en J.Th.G. Overbeek, *J. Phys. Chem.*, **75**, 2044, 1971
49. A.K. van Helden en A. Vrij, *J. Colloid Interf. Sci.*, **76**, 418, 1980; *J. Colloid Interf. Sci.*, **78**, 312, 1980; A. Vrij, C.G. de Kruif en H. Lekkerkerker, *Colloïdale dispersies opgevat als supramoleculaire vloeistoffen*, Stichting S.O.N., Jaarverslag 1985, pp. 45 - 49; C.G. de Kruif, J.W. Jansen en A. Vrij, 'Sterically stabilized silica colloïd as a model supramolecular fluids' in: *Physics of complex and supermolecular fluids*, Eds. S.A. Safran, N.A. Clark, Wiley, New York, 1987
50. G.J. Fleer en J.M.H.M. Scheutjens, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **16**, 341, 361, 1982
51. P.L. de Bruyn, J.Th.G. Overbeek en R. Schumann, *J. Transactions AIME*, May 1954, 519
52. T.P.L.M. Feenstra, *The initial stages in the formation of calcium and strontium phosphates from supersaturated solutions*, diss. Utrecht, 1980; T.P. Feenstra en P.L. de Bruyn, *J. Colloid Interf. Sci.*, **84**, 66, 1981
53. A. Vrij, *Lichtverstrooiing door geladen colloïdale deeltjes in zoutoplossingen*, diss. Utrecht, 1959; M.M. Kops-Werkhoven, A. Vrij en H.M. Fijnaut, 'Dynamic processes of silica dispersions in cyclohexane', in: *Photon correlation techniques in fluid mechanics*, Ed. E.O. Schulz-De Bois, Springer Verlag 1983, p. 350
54. A.A. Caljé, W.G.M. Agterof en A. Vrij, 'Light scattering of a concentrated w/o microemulsion; application of modern fluid theories', in: *Micellization, solubilization, and microemulsions*, Vol. 2. Ed. K.L. Mittal, Plenum Press, 1977, p. 799
55. G.A. van Aken, H.N.W. Lekkerkerker, J.Th.G. Overbeek en P.L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8468, 1990
56. J.Th.G. Overbeek, G.J. Verhoeckx, P.L. de Bruyn en H.N.W. Lekkerkerker, *J. Colloid Interface Sci.*, **119**, 422, 1987
57. F. Labohm, C.W.R. Engelen, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geus en G.A. Bootsma, *Surface Science*, **126**, 429, 1983
58. J. Struijs, M. Sluyters-Rehbach en J.H. Sluyters, *J. Electronanal. Chem.*, **146**, 263, 1983
59. R.A. de Kroon en V.V. Koningsberger, *Biochim. Biophys. Acta*, **204**, 560, 1970; J.G.C. van de Meene, H.P.J. Bloemers, en V.V. Koningsberger, *Biochem. J.*, **125**, 671, 1971
60. H.J.C. Tendeloo, *Lading en hydratatie*, diss. Utrecht, 1926

61. A. Voet, *Kolloïedale oplossingen in geconcentreerde electrolyten*, diss. Amsterdam 1935
62. H.L. Booij en H.G. Bungenberg de Jong, 'Biocolloïds and their interactions', in: *Protoplasmatologia*, Vol I, 2, L.V. Heilbrunn en F. Weber, redacteurs, Springer Verlag, Wien, 1956
63. H. Vos, J. Wiersema en J.M. Los, *J. Electroanal. Chem.*, **52**, 27, 1974; zie ook J. van Nieuwkoop, *The aqueous potassium chloride/mercury interface*, diss. Amsterdam, 1977
64. M.A. Cohen-Stuart, G.J. Fleer, J. Lijklema, W. Norde en J.M.H.M. Scheutjens, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**, 477, 1991. Zie ook: *Colloids and Surfaces*, Vol 51, 1990, Special Issue in Honour of Professor Hans Lyklema on the occasion at his 60th birthday, 23 November 1990
65. L.L. Dijkgraaf, *Grensvlak- en kolloidchemie naar de colleges van W.G. Burgers en W. Prins*, Delftse Uitgevers Maatschappij n.v. Delft 1967
66. A.J. Rutgers en M. de Smet, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 102, 1947
67. H.N. Stein, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**, 173, 1991
68. F.P. Cuperus en C.A. Smolders, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **34**, 135 1991
69. M.J. Sparnaay, 'The electrical double layer, Topic 14', in: *The international encyclopedia of physical chemistry and chemical physics*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1972
70. J.Th.G. Overbeek en A. van Silfhout, *Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia*, **31**, 143, 1967
71. *Rond de reologie; afscheidssymposium voor P.F. van der Wallen Mijnlieff*, aangeboden door de Faculteit der Technische Natuurkunde van de Universiteit Twente, 30 november 1990
72. H. Koelmans, *Suspensions in non-aqueous media*, diss. Utrecht, 1955
73. M. van den Tempel, *Stability of oil-in-water emulsions*, diss. Delft, 1953
74. H.R. Kruyt (vanaf de 14^e druk: H.R. Kruyt en J.Th.G. Overbeek). *Inleiding tot de fysische chemie, de kolloidchemie in het bijzonder; voor biologen en medici*, H.J. Paris, Amsterdam, Eerste druk 1924, 19^e druk 1977
75. H.R. Kruyt, *Colloids*, John Wiley, New York 1927, 2^e druk 1930
76. J.Th.G. Overbeek, *Colloid and surface chemistry, 55 videotaped lectures*, Parts 1-4 with Study guides, Parts 1-4, prepared with the assistance of S.T. Mayr, R.G. Donnelly, and A. Vrij. Center for advanced engineering study and Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. 1971-1974