

# Overzicht van 50 jaar Kolloïdchemie

door H. J. C. Tendeloo

541.18.,19"

Door het belichten van enige uiteraard min of meer willekeurig gekozen markante feiten of hoogtepunten in de geschiedenis van de kolloïdchemie wordt een beeld gegeven van de ontwikkeling welke deze tak van de scheikunde in de afgelopen 50 jaar heeft doorgemaakt.

Een overzicht samenstellen van de ontwikkeling der kolloïdchemie is vergelijkbaar met een opdracht om een excerpt te maken van een encyclopaedie. Wat voor de een van bijzonder belang is, kan voor een ander tot de bijzaken behoren. Wat zal men dan wel, wat niet opnemen? Elke beslissing hierover laat een gevoel van onvoldaanheid achter, elk overzicht, dat niet te min tot stand zal komen, eveneens. Temeer is dit het geval als men bedenkt, dat juist in de periode waarover geschreven zal worden de ontwikkeling der kolloïdchemie grotendeels gezien moet worden als een zoeken van de weg tot inzicht door het verrichten en beschrijven van een zeer groot aantal onderzoekingen aan nieuwe systemen, hun bereiding en zuivering, van hun eigenschappen, waarvan de theoretische achtergronden vaak nog te weinig vaststonden om bevredigende steun te vinden in het experiment. Deze ontwikkeling maakt elke tak van wetenschap door. Wie een deel dezer ontwikkeling zelf meemaakt groeit daarin mede en hij heeft vaak minder moeilijkheden om het heden uit het verleden te begrijpen, dan een ander die heden eerst begint. Het is ook eenvoudiger om het heden te beschrijven dan om heden aan het verleden alle recht te geven, dat het

verdient, tenzij men zich voorneemt om dit te doen in een veelvuldig werk, wat zeker voor geen onderdeel der wetenschap, de kolloïdchemie niet uitgezonderd, voor één persoon nog mogelijk is.

Men kan wel zeggen, dat de kolloïdchemie tot ontwikkeling is gekomen in de 20e eeuw. Uit geschriften van *Thomas Graham* (1861) blijkt wel, dat hij zijn tijd ver vooruit was. Wellicht daarom hebben zij aanvankelijk niet de aandacht gekregen, die zij waard waren. De beschreven verschijnselen pasten weinig in de gedachtenwereld dier jaren, waarin voor oplossingen van deeltjes, veel groter dan moleculen, geen plaats was. De onderzoekingen van *Wiedemann*, *Quincke* en *Helmholtz*, in de tweede helft van de 19e eeuw, belichtten het verband tussen electrokinetische verschijnselen en de elektrische dubbellaag. In diezelfde tijd deed de Nederlander *van Bemmelen* principiële onderzoekingen over adsorptie, waarin reeds de grond betrokken werd. Deze en veel andere pioniers op onbekend terrein hebben de enorme ontwikkeling voorbereid, die de kolloïdchemie in het bijzonder na de eeuwwisseling te zien heeft gegeven.

Volgens *Gortner*<sup>1)</sup> waren er in 1893 slechts twee

publicaties op het terrein der kolloïdchemie in de wereldliteratuur verschenen. In 1903 verschenen slechts 23 octrooien over de gehele wereld op dit gebied. In dit jaar las men in de literatuur de namen van *Hardy*, *Perrin*, *Wo. Pauli*, *Bredig* en *Freundlich*, onderzoekers, die in de jaren daarna vele belangrijke bijdragen leverden, en die a.h.w. een nieuwe geboorte der kolloïdchemie ten doop gehouden hebben.

Van eminente betekenis was de zichtbaarmaking van met het normale microscoop niet meer waarneembare deeltjes. Oude twistvragen over de homogeniteit of heterogeniteit van kolloïdale oplossingen, over het al of niet bestaan van een onderlinge samenhang der deeltjes, over bewegende of zwevende deeltjes enz. werden opeens voor beantwoording vatbaar.

Het is nog interessant om te lezen wat *Zsigmondy*<sup>2)</sup> in 1905 schreef. Onder de indruk van de eerste waarnemingen met het ultramicroscoop, schreef *Zsigmondy* voor een voordracht:

„Die kleinen Goldteilchen schweben nicht mehr, sie bewegen sich, und das mit staunenswerter Lebhaftigkeit. Wer einen Schwarm tanzender Mücken sieht im Sonnenschein, der kann sich eine Vorstellung machen von den Bewegungen der Goldteilchen im Hydrosol des Goldes. Das ist ein Hüpfen, Tanzen, Springen, ein Zusammenprallen und Voneinanderfließen, dass man Mühe hat, sich in dem Gewirre zurechtzufinden.

In het manuscript had hij deze passage geschrapt: da sie (nl. die Beobachtungen) nach damaligen Anschauungen entschieden übertrieben erschienen waren<sup>3)</sup>.

Voor de zichtbaarmaking van kolloïde-deeltjes zijn in de loop der jaren verschillende hulpmiddelen beschikbaar gekomen, (Donkerveld condensatoren), terwijl het electronenmicroscoop thans mogelijkheid biedt tot bestudering van de vorm der deeltjes en de veranderingen tengevolge van wijzigingen in de voor geschiedenis.

De ultramicroscopische zichtbaarmaking van kolloïdale deeltjes maakte het mogelijk om door tellingen van het aantal deeltjes in een bekend volume, als de concentratie in grammen per liter en het soortelijk gewicht van de kolloïdale stof bekend is, de gemiddelde grootte der deeltjes te berekenen. Het is duidelijk, dat de nauwkeurigheid dezer berekeningen afhangt van het aantal tellingen en van het gemiddelde aantal getelde deeltjes, waarop door *von Smoluchowski* in mathematische behandelingen dezer verschijnselen gewezen is.

De grootte-bepaling van kolloïdale deeltjes werd een belangrijke schrede vooruitgebracht door de ontwikkeling van de ultracentrifuge door *The Svedberg* en medewerkers<sup>4)</sup>. In een arbeid van vele jaren, met vele teleurstellingen, slaagden zij er in centrifuges te maken waarin het zwaartekrachtveld kon worden opgevoerd tot  $7 \cdot 10^6$  g (rotor 9 mm diameter,  $1,2 \cdot 10^6$  omwentelingen per minuut<sup>5)</sup>). Dit is vrijwel het uiterst bereikbare bij gebruik van het beste, geharde staal. De fraaiste resultaten met de ultracentrifuge zijn bereikt bij de studie der eiwitten, waarvan de grootte voordien eigenlijk niet bekend was.

In verschillende constructies is de ultracentrifuge, voorzien van een optische apparatuur voor de registratie van de sedimentering van de macromoleculen, thans beschikbaar.

Fundamentele vraagstukken over het ontstaan van kolloïdale systemen werden door *Tammann* (1903), *von Weimarn* (1911) e.a. bestudeerd. Bij kolloïdale systemen, die door condensatie ontstaan, toonde *von*

*Weimarn* bijv. aan, dat de graad van oververzadiging een belangrijke factor was.

Een van de meest fundamentele en schoonste waarnemingen is de beweging van *Brown* van kolloïdale deeltjes. De theorie der verplaatsing der deeltjes volgens *Einstein* en *von Smoluchowski* stelde *Perrin* in staat om in uiterst fraaie onderzoekingen het getal van Avogadro te bepalen.

*Reeds Burton* (1906) had in een betrekkelijk eenvoudig toestel bewezen, dat kolloïdale deeltjes zich in een electrisch veld naar een der elektroden bewegen. Zij dragen dus een lading, waardoor zij elkaar bij nadering afstoten.

De beweging der deeltjes — mits de beweging de bezinking overtreft — en de lading der deeltjes geven aan de kolloïdale oplossing een zekere stabiliteit, die door toevoeging van een electrolyt, gewoonlijk, verminderd of opgeheven wordt. De micellen vormen aggregaten, die een trage brownbeweging vertonen en die tenslotte zo grof worden, dat zij bezinken. Het sol vlokt uit, het coaguleert. Tegelijkertijd blijkt, dat de lading is afgenomen.

De vraagstukken, die betrekking hebben op de stabiliteit van solen en haar veranderingen, zijn in de loop dezer eeuw telkens weer het onderwerp van onderzoekingen geweest. In 1882 ontdekte reeds *Schulze* en in 1900 beschreef *Hardy* het treffende verschijnsel, dat de valentie van het coagulerende ion van grote betekenis is voor de uitvlokking van het sol. Een, met de valentie der ionen disproporionele, verhouding van de coagulerende werking bleek op te treden, die als de regel van *Schulze* en *Hardy* bekend is geworden. Voor een sol van  $As_2S_3$  zijn de grenswaarden voor een één-, twee-, en driewaardig kation, in millimolen per liter, resp. ongeveer 50, 0.8 en 0.09. Deze getallen zijn zeer verschillend voor verschillende solen, doch de disproportionaliteit is er steeds.

Het heeft niet aan pogingen ontbroken om dit verschijnsel een theoretische grondslag te geven. De grondslagen dezer beschouwingen waren zeer verschillend.

De grenswaarden voor één-, twee- en driewaardige ionen verhouden zich ongeveer als  $1 : (\frac{1}{2})^6 : (\frac{1}{3})^6$ , dus omgekeerd evenredig met de zesde macht der valentie van het coagulerende ion. Uitzonderingen treden op als het coagulerende ion sterk geadsorbeerd wordt (grote organische ionen), of wanneer het bijv. een onoplosbare verbinding vormt met ionen uit de dubbellaag. Een bekend voorbeeld hiervan is het sol van  $SnO_2$ , dat door *Heinz* (1914) en *Zsigmondy* (1914) uitvoerig onderzocht werd. De coagulatie door alkali-ionen vertoont een normaal gedrag, doch ionen, die onoplosbare stannaten vormen en zuren, geven grenswaarden, die equivalent zijn aan de hoeveelheid KOH, waarmede het  $SnO_2$  gepeptiseerd werd.

Vele theorieën over de vraag welke veranderingen de aan een sol toegevoegde ionen teweegbrengen, zodat bij bepaalde concentraties een zichtbare coagulatie optreedt, bleken inadaequaat. *Linder* en *Picton* stelden hiervoor de neutralisatie van de lading der deeltjes aansprakelijk, *Duclaux* de ionenwisseling; *Perrin* bracht een kritische electrokinetische potentiaal ter sprake, *Freundlich* in het algemeen adsorptie; *Wolfgang Ostwald* zag verband met de activiteitscoëfficiënt van het coagulerende ion in de oplossing, *Vester* met de activiteit dier ionen in de oplossing,

waarbij hij de theorieën van *Debye* en *Hückel* toe- paste op het medium, waarin de kolloïdale deeltjes zich bevinden en waardoor het mogelijk werd iets te begrijpen van antagonistische werkingen van meng- sels van coagulerende ionen, een verschijnsel waar- mede in de kolloïdchemie vaak nog te weinig rekening gehouden wordt.

*Freundlich*, die aanvankelijk aan de ionenwisseling grote waarde hechtte, is daar later op teruggekomen.

Een belangrijke bijdrage werd geleverd door *Verwey* en *Overbeek* (1948). In een monografie „Theory of the stability of lyophobic colloids” onderzochten zij de factoren, die voor de stabiliteit van een kolloïdale oplossing van belang zijn, de veranderingen, die hier- in optreden, en de onderlinge wisselwerking dezer factoren, in het bijzonder van de elektrische dubbella- gen der deeltjes en de van der Waals-krachten.

Het is bekend, dat zeer veel aandacht besteed is aan de elektrische dubbellaag van kolloïdale deeltjes (*Helmholtz*, *Gouy*, *Stern*, *Freundlich*, *Verwey*, *Over- beek* e.a.), de elektrokinetische potentiaal (e.k.p.) en de verandering daarvan door wijzigingen in het systeem, voornamelijk door toevoeging van electroly- ten. De verlaging van de e.k.p. hangt duidelijk samen met een geringere stabiliteit en met de coagulatie van een sol, doch is zeker niet de enige bepalende factor, evenmin als dat het geval is voor de eerder genoemde factoren als adsorptie, ionenwisseling, activiteit enz.

In hun analyse gaan *Verwey* en *Overbeek* uitvoe- rig in op de theorie der dubbellaag, de e.k.p., de wis- selwerking van dubbellaagen enz. Een volledig beeld van de wisselwerking van kolloïdale deeltjes is eerst mogelijk wanneer ook de van der Waals—London- krachten daarin betrokken worden.

Naast afstotende krachten zijn aantrekkende krach- ten tussen kolloïdale deeltjes werkzaam. De laatste zijn mede verantwoordelijk voor de coagulatie. *Koll- mann* en *Willstätter* (1932) konden aantonen, dat voor deeltjes, die uit vele moleculen bestaan, de attractiesfeer veel groter wordt dan de afmetingen van één molecuul.

Uit proeven van *von Buzágh* (1929) over de be- weging van kwartsdeeltjes die op een kwartsplaat waren gesedimenteerd, uit de sterke hechting van vlakke glasplaten aan elkaar en uit andere waarnemingen kende men dit bestaan van verreikende attrac- tiekrachten, die ook voor de thixotropie (*Péteri*, *Freundlich*) van belang zijn, waarvoor o.a. onder- zoekingen van *Hauser* pleiten, die waarnam dat ben- tonietdeeltjes, die elkaar niet raakten, toch geen brownbeweging vertoonden.

*De Boer* en *Hamaker* (1936) toonden aan, dat de invloedssfeer van de attractiekrachten vergelijkbaar is met die der afstotende krachten, d.i. van de orde van grootte van de afmetingen van het kolloïdale deeltje. Het belang van de o.a. op deze beschouwin- gen gebaseerde theorie van de coagulatie van kolloï- den van *Verwey* en *Overbeek* bracht *Sparnaay* er toe om de London—Van der Waals-krachten door directe metingen te onderzoeken (1952).

*Sparnaay* mat de attractiekrachten tussen glas en kwartsplaten op afstanden van 0.5—1.5  $\mu$ , soms 200 Å. De metingen werden verricht in vacuo ( $10^{-1}$  —  $10^{-2}$  mm). Electrostatistische effecten werden opgehe- ven door de aanwezigheid van een radioactief prepa- raat. De gemeten krachten waren van de orde van grootte van 1 dyne per  $\text{cm}^2$ , bij zeer korte afstand van

de orde van grootte van  $10^4$  dynes per  $\text{cm}^2$ ; de afhan- kelijkheid van de afstand kwam met de verwachting overeen, hoewel de gemeten krachten in het algemeen groter bleken te zijn.

*Hamaker* (1936) behandelde het probleem van de potentiële energie van twee deeltjes als functie van hun afstand. Hij kon aantonen, dat verschillende kol- loïdchemische verschijnselen kwalitatief konden wor- den begrepen uit de samenwerking van een aantrek- kende en een afstotende kracht. Verschillende andere auteurs (*Derjaguin*, *Levine* en *Dube*, *Langmuir* e.a.) hebben het vraagstuk van de wisselwerking van twee van een elektrische dubbellaag voorziene deeltjes be- handeld. Ook *Verwey* en *Overbeek* betrekken deze aspecten in hun studie en zij slaagden er in de ver- houding volgens de regel van Schulze—Hardy theo- retisch te funderen, terwijl voor enkele gevallen over- eenstemming werd gevonden tussen de berekende en experimenteel gevonden grenswaarde.

Uit een onderzoek van *Težak* (1953) en vele mede- werkers over de coagulatie van halogeenzilverzolen in statu nascendi, waarbij het sol gevormd wordt in een electrolytoplossing en de coagulatie tyndallometrisch gevolgd wordt, blijkt, dat de bezetting aan het opper- vlak der deeltjes met het peptiserend ion zeer ijl is, nl. ongeveer één ion per  $1000 \text{ \AA}^2$ .

Zij beschouwen coagulatie als een verstoring van het dynamische evenwicht tussen de ionen op het oppervlak en die in de oplossing, waarbij zij veel waarde hechten aan de wisselwerking van de tegen- ionen met ionen van tegengestelde lading. Zij betrek- ken hierin de beschouwingen van *Bjerrum* over de kritische afstand voor de vorming van ionenparen, waarbij zij verband vinden met de door hen gevonden grenswaarden.

Veel aandacht werd gewijd aan de verschijnselen, die zich voordoen bij menging van twee kolloïdale oplossingen, waarbij enerzijds wederzijdse coagula- tie, anderzijds de beschermende werking gevonden werd.

De wederzijdse coagulatie, later bestudeerd door *Mattson* met kolloïdale oplossingen, die in de grond voorkomen, leidde hem tot het begrip van iso-electri- sche precipitaten.

Het onderzoek van de beschermende werking leid- de *Zsigmondy* (1901) tot een kwantitatieve maat, het goudgetal, waarvan o.a. wel gebruik gemaakt is voor het onderzoek van lichaamsvloeistoffen van ge- zonden en zieken.

*Hinshelwood* schrijft in zijn boek „The structure of physical chemistry” (1951) aan het slot van het hoofdstuk over kolloïdchemie:

“It is hardly reasonable to expect a general theory of such systems. All that can be said is that the factors which govern their properties are already operative in simpler examples, and that the more complicated types must be understood in terms of analogies drawn from various sources. That is why the subject remains on the whole at the qualitative level. What does emerge in a striking way is the wealth of forms which arise from the interplay of relatively few fundamental motifs. This specially is significant for the understanding of the way in which natural forms originate and of the merging of physical chemistry into related parts of geology and biology.

Hoewel de inzichten in het verschijnsel der coagu- latie zeer verbreed en verdiept zijn, blijven nog vele vraagtekens staan. De coagulatie in afhankelijkheid met de tijd wordt bepaald door de brownbeweging

en de wisselwerking der deeltjes als zij elkaar naderen. Als de onderlinge afstoting der deeltjes na toevoeging van veel electrolyt te verwaarlozen is, en de deeltjes, binnen een z.g. attractiesfeer gekomen, coaguleren dan wordt deze snelle coagulatie geheel bepaald door de brownbeweging. Voor de snelheid dezer coagulatie werd de theorie voor monodisperse solen ontwikkeld door *von Smoluchowski* (1916).

Uit onderzoekingen van *Kruyt* en *van Arkel* (1920), *Westgren* en *Reitstötter* (1918) e.a., kon de theorie bevestigd worden. Bij polydisperse solen blijkt de coagulatie ingewikkelder te zijn. De kleine deeltjes verdwijnen veel sneller dan de grotere. Reeds *Wiegner* (1911) en *Galecki* (1912) hadden gevonden, dat de grote deeltjes coagulatiekernen voor de kleine deeltjes zijn, een effect dat te begrijpen is als men bedenkt, dat bij de samenleving van een groot en een klein deeltje het secundaire deeltje groot is. Het aantal grote deeltjes verandert niet, zodat de indruk gewekt wordt dat de kleine deeltjes aangelegd worden aan de grote. *Müller* (1926) heeft de theorie van de snelle coagulatie van heterodisperse systemen ontwikkeld, die door onderzoekingen van *Wiegner* en *Tuorila* (1928) bevestigd werd.

*Tuorila* (1927) en *Müller* (1928) breidden een reeds in 1917 door *von Smoluchowski* ontwikkelde theorie over de invloed van sedimenteren of centrifugeren op de coagulatiesnelheid uit. Onderzoekingen over deze z.g. orthokinetische coagulatie werden verricht door *Freundlich* en *Baru* (1925) aan koperoxydesolen, door *Tuorila* (1927) aan goudsolen, kwarts en kleisuspensies. In overeenstemming met de theorie werd gevonden dat, nadat de grootte der deeltjes door coagulatie een zekere waarde bereikt had, door de orthokinetische coagulatie een belangrijke versnelling optrad.

*Von Smoluchowski* meende, dat de langzame coagulatie van solen op dezelfde wijze behandeld zou kunnen worden, als de snelle coagulatie, met dit verschil, dat, tengevolge van het feit, dat de lading der deeltjes niet geheel is weggenomen, de coagulatiesnelheid verkleind werd.

Hij voerde hiervoor een constante factor in de formule in, die echter in vele experimenten niet constant bleek te wezen. Men kan dit begrijpen door te bedenken, dat de afstotende werking der deeltjes verandert als de deeltjes door de coagulatie groter worden. Het is tot dusver niet gelukt de langzame coagulatie kwantitatief te beschrijven.

Het verloop van de coagulatie kan gevolgd worden door tellen van het aantal deeltjes, een werkwijze die zeer vermoeiend is en met grote fouten gepaard kan gaan. *Troelstra* (1941) vervolgde de coagulatie door meting van de extinctie, nadat *Gribnau* (1935) uitvoerig de extinctie voor verschillende solen bestudeerd had. *Troelstra* kon het verschil in de structuur der vlokken aantonen bij coagulatie door één- en hogerwaardige ionen. De laatste gaven aanleiding tot minder compacte vlokken, een verschijnsel dat bij de structuur van grond van betekenis is en waarbij een groot verschil tussen bijv. natrium- en calciumionen vast te stellen is.

De dubbellaag is voor de stabiliteit van hydrophobe kolloïden verantwoordelijk. Het is duidelijk dat hij bij voortdurende aandacht van onderzoekers gebonden heeft, en dat bij dit onderzoek mede betrokken werden

de elektrokinetische verschijnselen, voornamelijk electroforese, stromingspotentialen en electrosmose.

Bij aspecten, die hierbij bezien moeten worden, moet men eigenlijk uitgaan van het algemene verschijnsel, dat aan een grensvlak adsorptie optreedt van één of meer bestanddelen van het systeem, waarbij bedacht moet worden, dat de adsorptie positief of negatief kan zijn.

De behandeling van de adsorptie is moeilijk en men kan haar van verschillende zijden benaderen. Van welke zijde men haar ook benadert „we will be only too glad if in many cases the right order of magnitude results from our calculations”, zegt *de Boer* in een bijdrage „Atomic forces and adsorption” (1950)<sup>1</sup>). Het is niet wel mogelijk om adsorptie en het verband met bijv. oppervlaktespanning in het bestek van dit overzicht te behandelen. De nodige beperking wordt gerechtvaardigd door te bedenken, dat de invloed van ionen op de dubbellaag voor de kolloïdchemie van de grootste betekenis is. Ondanks deze beperking mag toch niet onvermeld blijven, dat de kinetische beschouwingen van *Langmuir* over de adsorptie van gassen aan vaste oppervlakken door *Brunauer*, *Emmett* en *Teller* gegeneraliseerd zijn tot adsorptie in meer dan één laag. Hun beschouwingen hebben in het jongste verleden veel aandacht en ook bestrijding gevonden, waardoor het gehele vraagstuk van de adsorptie weer eens op de voorgrond gekomen is. *Hugh S. Taylor* gaf daarvan een overzicht<sup>7</sup>).

De juistheid van de langs thermodynamische weg door *Gibbs* afgeleide formule voor de adsorptie als functie van de verandering der oppervlaktespanning met de concentratie der opgeloste stof werd lange tijd betwijfeld. Aan dit twistpunt kwam een einde door een onderzoek van *McBain*, waarbij hij gebruik maakte van een ingenieuze microtoom-methode. De adsorptie van capillaire actieve stoffen aan het oppervlak van water bleek in overeenstemming te zijn met de uit de formule van *Gibbs* berekende waarden. Tevoren had *McBain* de formule afgewezen op grond van resultaten, die enorm afweken!

Voor de hydrophobe kolloïden is de ionaire dubbellaag van belang. *Abramson* geeft in zijn boek „Elektrokinetic phenomena and their application to biology and medicine” (1934) een uitvoerige behandeling. Uit het historische overzicht blijkt dat *Reuss* in 1808 de electro-osmose ontdekte. In 1879 komt *Helmholtz* met zijn bekende theorie en daarop aansluitende formules, die gebaseerd zijn op de opvatting van de elektrische dubbellaag als condensator. In 1910 komt *Gouy* met zijn theorie van de diffuse dubbellaag, waarbij rekening gehouden werd met electrostatische en osmotische krachten in de nabijheid van een geladen oppervlak (de binnenzijde van de elektrische dubbellaag). In de buitenzijde van de elektrische dubbellaag is de verdeling der ionen vergelijkbaar met de ionen-atmosfeer uit de theorie van *Debye* en *Hückel* voor de oplossingen van sterke electrolyten. Ook *Chapman* (1913) ontwikkelt deze gedachte. De invloed van de afmetingen der ionen, die het grootst is bij het oppervlak van het kolloïdale deeltje, wordt in de theorie van *Gouy—Chapman* verwaarloosd. Deze factor wordt door *Stern* (1924) in zijn theorie betrokken, waardoor tegelijkertijd enige zwakke punten (de hoge waarden van de capaciteit) in de theorie van *Gouy—Chapman* worden opgehe-

ven. In de z.g. Sternlaag, grenzend aan de wand van het kolloïdale deeltje, zijn de ionen geadsorbeerd, gewoonlijk anionen, die verantwoordelijk zijn voor de lading van het deeltje. *Bikerman* (1942) en *Graham* (1947) hebben zich nog met deze vraagstukken beziggehouden en verbeteringen voorgesteld.

Voor de kennis van grensvlakverschijnselen zijn vooral van betekenis geworden de zeer bekende onderzoeken van *Langmuir* (1917) en *Harkins*. De eerste verrichtte kwantitatief onderzoek over monomoleculaire lagen van in water onoplosbare stoffen (hogere vetzuren, alcoholen enz.), die uit een oplossing in een vluchtig oplosmiddel op het oppervlak van water tot spreiding werden gebracht. Bekend is, dat zijn onderzoek tot kwantitatieve resultaten geleid heeft, die zeer de aandacht getrokken hebben. Het onderzoek van monomoleculaire lagen werd, ook door anderen, verfijnd en uitgebreid. (*Adam, Dervichian, Guastalla* e.a.), eiwitten werden onderzocht door *Gorter, Grendel* e.a. Uit onderzoek van de viscositeit (*Rideal*) en de potentiaal (*Frumkin, Rideal, Yamins, Zisman* e.a.) van oppervlaktelagen werden belangrijke gegevens verkregen. Reacties in grenslagen werden onderzocht (*Kögl, Havinga*). In verschillende opzichten bleken al deze onderzoeken van betekenis voor biologische vragen.

*Harkins* begon zijn onderzoek met de meting van oppervlakte- en grensvlakspanningen, ook deze zijn in verschillende richtingen ontwikkeld waarbij de betekenis voor bevochtiging, flotatie e.a. vraagstukken gebleken is. Uit de publicatie van 1949 van een discussie te Bordeaux, gehouden in 1947 ter ere van *Henri Devaux*, blijkt de ontwikkeling van de vele belangrijke aspecten van de chemie van het oppervlak.

Aan het grensvlak tussen twee niet-mengbare vloeistoffen, olie-water, kan een diffuse dubbellaag bestaan, die zich in beide fasen uitstrekt. Dit vraagstuk is door *Verwey* en *Niessen* (1939) behandeld. Het is van belang voor een emulsie van olie in water. Bij aanwezigheid van een emulgator bijv. zeep, die aan het oppervlak van de oliedruppel geadsorbeerd wordt, zodanig dat de lyophile zijde van de emulgator in het water steekt, is het potentiaalverval in de waterfase veel groter dan in het geval dat de emulgator afwezig is, en daardoor wordt een veel grotere stabiliteit der emulsie verkregen. Het potentiaalverval in de oliephase is steeds klein.

De bereiding van een stabiele emulsie hangt van vele factoren af. De keuze van een geschikte emulgator is hierbij van bijzondere betekenis. Terwijl het aantal bruikbare emulgatoren in de eerste decennia dezer eeuw betrekkelijk gering bleef, heeft men in de laatste decennia de beschikking gekregen over een zeer groot aantal stoffen, die als anion- en kationactieve en non-ionogene emulgatoren betekenis gekregen hebben. De belangstelling voor het onderzoek van verschillende vraagstukken verband houdende met emulsies (grensvlakspanning, adsorptie) werd belangrijk gestimuleerd, en naast een groot aantal tijdschriftartikelen verschenen in de jongste tijd een aantal boeken, waarin de oppervlak-actieve verschijnselen uitvoerig behandeld werden.

Voor de bestudering van de elektrische dubbellaag is het grensvlak tussen kwik en een oplossing in water bijzonder gunstig. Het onderzoek van de elec-

trocapillaire curve (*Lippmann, Koenig, Gouy, Proskurnin, Frumkin, Adam, Butler*), waarbij de oppervlaktenspanning in afhankelijkheid van de potentiaal van het kwik bepaald wordt, heeft tot interessante resultaten geleid. De meting van het ladingsnulpunt bij het maximum in de curve leidde volgens verschillende methodes tot zeer goed overeenstemmende waarden (*Frumkin, Schofield, Philpot, Paschen, Larson, Poth* e.a.). Hetzelfde geldt voor de meting van de capaciteit van de elektrische dubbellaag, een grootheid, die van belang is voor beschouwingen over de structuur van de dubbellaag.

De bepaling van het ladingsnulpunt bij kolloïden werd voornamelijk verricht aan het negatief geladen zilverbijodidesol. Een eenvoudig verband tussen de geadsorbeerde jodideionen ( $x$ ) en de activiteit dezer ionen ( $a_J$ ) in de oplossing werd gevonden (*Verwey, Kruyt*) nl.

$$x = k \log a_J + \text{Constante.}$$

Aangezien in een goed gedialyseerd sol door potentiometrische titratie van de tegenionen, dus  $H^+$ -ionen, de totale lading, dus de geadsorbeerde  $J^-$ -ionen, bij verschillende waarden voor  $a_J$  bepaald kan worden, kan door extrapolatie naar  $x = 0$ ,  $a_J$  voor het ladingsnulpunt bepaald worden. Deze waarde voor  $a_J$  bleek  $10^{-10}$  te zijn. Met het ionenproduct  $[Ag^+][J^-] = 10^{-16}$  is dus  $a_{Ag} = 10^{-6}$ , een waarde, die op verschillende wijzen gevonden werd (*Kruyt* en *van der Willigen, Kolthoff* en *Lingane* e.a.).

De stabiliteit van kolloïdale oplossingen in een ander milieu dan water is veel minder vaak onderzocht. Men nam algemeen aan, dat de invloed van de elektrische lading op de stabiliteit van een kolloïdaal systeem in bijv. een milieu van koolwaterstoffen waarvoorloosd kon worden. In de laatste tijd is echter uit onderzoeken van *Rutgers* en *van der Minne* gebleken, dat de deeltjes in deze kolloïden zich in beginsel op dezelfde wijze gedragen als die ener dispersie in water. Bij aanwezigheid van in koolwaterstoffen oplosbare zouten is bij de zeer lage ionenconcentratie de opbouw van een elektrische dubbellaag toch mogelijk. De meting van het electroforetische transport der deeltjes, die grote experimentele moeilijkheden oplevert, leidt tot waarden voor de electrokinetische potentiaal, die van dezelfde orde van grootte zijn als bij systemen in water gevonden worden.

Veel onderzoek werd verricht over de meting van electrokinetische grootheden. Het is duidelijk, dat voor het begrijpen van de stabiliteit van kolloïden goede metingen van de  $\zeta$ -potentiaal van de grootste betekenis is. Vooral komen hiervoor in aanmerking metingen van de electroforese, stromingspotentialen en electro-osmose. Zowel theoretisch als experimenteel is hierover veel onderzoek gepubliceerd, waarvan het vrijwel onmogelijk is een bevredigend kort overzicht te geven. In theoretisch opzicht is belangrijk, dat *Rutgers* e.a. gewezen hebben op de rol van het oppervlaktegeleidingsvermogen bij de metingen van stromingspotentialen wanneer de electrolytconcentratie zeer laag is. Minder doorzichtige resultaten van oudere datum werden hierdoor opgeheven, terwijl het verband tussen de  $\zeta$ -potentiaal en de electrolytconcentratie beter kon aansluiten bij andere aspecten.

In experimenteel opzicht moet hier gewezen worden op de door *Tiselius* (1930) uitgewerkte apparatuur voor het onderzoek van de electroforese. De

methode berust op de oorspronkelijke methode van *Burton* (1906) waarbij, zoals bekend is, de beweging van het grensvlak tussen een sol en een oplossing, die geen kolloïd bevat, in een electrisch veld gemeten wordt. De verplaatsing van het kolloïd aan het grensvlak veroorzaakt aldaar een concentratieverandering, die door middel van een optisch systeem zichtbaar gemaakt wordt. De methode wordt vooral toegepast voor het onderzoek van mengsels van eiwitten (sera) waarbij de componenten verschillende electroforetische snelheden hebben en bij de fotografische registratie tijdens de proef als afzonderlijke bestanddelen bekend kunnen worden. De analyse der geregistreerde curven heeft in sommige pathologische gevallen reeds belangrijke resultaten opgeleverd ten aanzien van de samenstelling van het serum.

Berustend op het principe van de apparatuur van *Tiselius* zijn inmiddels minder kostbare, op microschaal uitgevoerde instrumenten, geconstrueerd.

In de laatste decennia werd veel aandacht besteed aan de bestudering van de ionenwisseling, een verschijnsel dat van grote betekenis is bij alle veranderingen die op kunnen treden wanneer in microheterogene systemen de evenwichten met de aanwezige electrolyten zich kunnen wijzigen. Op de ionenwisseling werd reeds door *van Bemmelen* en *Thomas Way* gewezen bij hun onderzoek van grond. Veel onderzoek werd daarna verricht aan grond en aan natuurlijke en synthetische permutieten. In hoofdzaak had dit onderzoek betrekking op kationen-wisseling. Ook verschenen publicaties van onderzoekingen over de ionenwisseling bij kolloïden, waarbij zowel de kationenwisseling bij negatief geladen kolloïden, als de anionenwisseling bij positief geladen kolloïden onderzocht werden. De grote betekenis van het verschijnsel werd erkend, moeilijk bleef echter de theoretische-kwantitatieve zijde. Zo is het eigenlijk nog. Er is veel experimenteel materiaal beschikbaar voor theoretische behandeling. Doch bij alle pogingen, welke ondernomen zijn, is de beperkte geldigheid van een theoretische behandeling telkens weer vastgesteld. Een uitzondering moet misschien gemaakt worden voor het werk van *E. A. Guggenheim* (1944), die statistisch tot een formule kwam, welke in enkele reeds onderzochte gevallen voldeed, maar waarvan nog te weinig gebruik gemaakt werd.

Voor allerlei practische vraagstukken, waarbij vooral te denken is aan de landbouw, is de ionenwisseling van zo grote betekenis, dat het tekort in de theoretische behandeling niet heeft verhinderd, dat men, door ervaring geleid, tot inzichten gekomen is waarmede gewerkt kan worden. Dit is vooral gebleken toen men de beschikking kreeg over kunstharsen met de eigenschappen van ionenwisselaars. Men heeft hierbij de mogelijkheid om uit te gaan van verschillende grondstoffen, waardoor ook de daaruit verkregen kunstharsen verschillende eigenschappen krijgen. De grote stroom van publicaties over het gebruik van dit soort ionenwisselaars voor het tot stand brengen van scheidingen, die op andere wijzen zeer moeilijk te verwezenlijken zijn, wijst op mogelijkheden, die tevoren niet vermoed werden. Het is te verwachten, dat op dit gebied nog vele vorderingen gemaakt zullen worden, zowel in de organische als anorganische scheikunde.

In kolloïdale systemen is de ionenwisseling zeer belangrijk. Veel aandacht werd hieraan geschonken,

o.a. door gebruik te maken van het z.g. Donnan-evenwicht (*Loeb* e.a.). In het laatste decennium maakte *Vervelde* gebruik van de theorie van het Donnan-evenwicht bij de bestudering van de evenwichten van plantenwortels in oplossingen van kaliumchloride bij verschillende pH, welk onderzoek tot nieuwe perspectieven leidde, die wellicht van betekenis kunnen zijn voor de plantenfysiologie.

De tegenwoordige tijd zal later misschien gekarakteriseerd worden als „de tijd der kunststoffen”. Dit zou dan niet betekenen, dat voordien geen kunststoffen bekend zouden zijn geweest, maar wel dat in deze tijd een zeer groot aantal nieuwe daaraan zijn toegevoegd, die voor allerlei doeleinden toegepast worden. Hieronder zijn er vele, bijv. polymethacrylzuur en zijn esters, waaraan onderzoekingen verricht werden (titraties, viscositeitsmetingen, osmotische druk enz.), welker resultaten voor het inzicht in kolloïdchemische verschijnselen van belang werden. Het begrip macromolecuul heeft ook zin gekregen in de kolloïdchemie van eiwitten, koolhydraten enz., lyophile stoffen, die in de kolloïdchemie als een naast de lyophobe groep staande groep een afzonderlijke beschouwing verdienen. In de voorrede van „*Modern Colloids*” (1948) schrijft *Dean*:

Colloid chemistry has made great strides in the past ten or fifteen years which may be said to mark the coming age of the science. It has also given rise to at least one lusty offshoot, polymer science, which is already a respectable science in its own right: so respectable in fact that some polymer chemists refuse to admit that they deal with colloids. This attitude undoubtedly reflects the bad repute into which colloid chemistry had fallen. Colloids was once a synonym for complex terminology and unpredictable behavior. Although it is still necessarily complex we are beginning to see our way clearly and much of the dead wood is being cleared away.

Het onderzoek van de rheologische eigenschappen van polymeren (*Staudinger*) heeft belangrijke resultaten opgeleverd o.a. voor beschouwingen omtrent grootte en vorm der deeltjes in oplossing, de theorie der elasticiteit, zwelling enz. Inzicht in de structuur van macromoleculaire natuurstoffen werd door onderzoek met röntgenstralen mogelijk gemaakt (*Katz, Haworth, Hess* e.a.). Dieper inzicht werd verkregen in de structuur van gelen (*Hermans, Frey Wyssling* e.a.).

Interessante resultaten werden verkregen bij het onderzoek van reacties van cellulose met zuren, basen en zouten, bij het onderzoek van de zwelling en over het bijzondere gedrag bij intensieve droging, bij strekking. In het laatste decennium werden fraaie resultaten verkregen bij de bepaling van de grootte der deeltjes (small angle scattering).

*Svedberg's* ultracentrifuge en *Tiselius' apparatus* voor de bepaling van de electroforetische snelheid hebben belangrijk bijgedragen tot de kennis der eiwitten. Volledigheidshalve moet hierbij terloops ook gewezen worden op de chromatografische analyse van eiwithydrolysaten, welke leidt tot de kennis der aminozuren der eiwitten, kwalitatief en kwantitatief. De structuur der eiwitten, de spiralisering van ketens, zijn vraagstukken die thans de belangstelling in ruime mate boeien. Daarnaast zijn het vraagstukken over de zuivering en kristallisatie waarbij het electronenmicroscop voor het onderzoek van de eiwitkristallen (virusonderzoek) van prominente betekenis is.

Door *Kruyt* en zijn leerlingen zijn onderzoeken verricht aan vele lyophiele kolloïden, die bijgedragen hebben tot verdieping van de kennis omtrent de stabiliteit dezer systemen.

Uit deze onderzoeken blijkt, dat in beginsel dezelfde elektrokinetische verschijnselen optreden als bij hydrophobe kolloïden. De stabiliteit wordt echter mede bepaald door de solvalutie (hydratatie) waardoor het gedrag der lyophiele kolloïden gecompliceerder wordt.

Coagulatie treedt eerst op bij hoge concentraties van zouten. Er treedt dan tegelijkertijd dehydratatie op. Het systeem wordt uitgezouten. De uitzouting is vele malen uitvoerig onderzocht vooral met het oog op de mogelijkheid om hiervan gebruik te maken bij de scheiding van eiwitten.

De viscositeitsmeting bleek hierbij een belangrijke methode. De formule van *von Smoluchowski* voor de viscositeit van kolloïden, een uitbreiding van de formule van *Einstein*, welke van zoveel betekenis is geweest voor het inzicht in het electroviskeuze effect werd door *Krasny-Ergen* opnieuw afgeleid, waarbij hij tot een iets andere uitkomst kwam. Ook *Booth* twijfelde eraan of de formule van *von Smoluchowski* kwantitatief juist is. Nieuwere inzichten omtrent de vervormbaarheid van ketenvormige moleculen hebben ertoe geleid, dat men het electroviskeuze effect is gaan zien als een gevolg van de verandering van de vorm der deeltjes (*Hermans, Overbeek*).

Het is duidelijk, dat hier ook een vruchtbaar terrein ligt voor onderzoek van lyotrope effecten, waaraan door *Buchner* en zijn leerlingen uitvoerig aandacht is gegeven en waarbij zij er in slaagden de lyotrope eigenschap der ionen in een getal uit te drukken.

De hydratatie is zonder twijfel een belangrijke eigenschap der hydrophiele kolloïden. Over de kwantitatieve zijde is men nog slecht ingelicht, hoewel vele pogingen gedaan zijn om deze experimenteel te bepalen (vriespuntsbepaling voor en na toevoeging van bijv. suiker, bepaling van smeltwarmten, diëlectrische metingen enz.). Onderzoeken over ontmenging in lyophiele systemen onder de invloed van zouten, alcoholen en (of) een tweede lyophiele kolloïd hebben geleid tot de invoering van het begrip coacervatie, dat door *Bungenberg de Jong* uitvoerig bewerkt werd.

Uitvoerige onderzoeken van *MacBain* (1910)

over de eigenschappen van zeepoplossingen met electrolyten, micel-vorming, troebelheid, geleidingsvermogen enz., werden later voortgezet door verschillende andere onderzoekers, die zepen van verschillende molecuulgewichten onderzochten, alsmede zouten van gesulfoneerde paraffinen, bevochtigers (detergents). De concentratie dezer stoffen waarbij micel-vorming optreedt (critical micel-concentration) bleek afhankelijk van het molecuulgewicht, de aard van de electrolyt en zijn concentratie. *Debye* (1949) leidde een formule af, die het mogelijk maakt om uit de meting van het Tyndall-licht en de refractie, met enkele uit het experiment bekende gegevens, het „molecuulgewicht” van micellen te berekenen. In 1950 verzorgde *McBain* nog een overzicht over de structuur van zeep-micellen<sup>8)</sup>.

De ontwikkeling der kolloïdchemie werd sterk gestimuleerd door de vragen, die door de biologie en industrie gesteld werden. Problemen over de werking, structuur en eigenschappen van membranen bijv. staan uiteraard in het midden der belangstelling bij biologische onderzoeken. De bereiding en zuivering van eiwitten (caseïne, gelatine e.a.) en koolhydraten (zetmeel, cellulose en hun derivaten), hun eigenschappen, het onderzoek van melk en andere emulsies, bijv. in gebruik bij de bestrijding van plagen in land- en tuinbouw, textiel, grond, grafische bedrijven, om enkele van een lange lijst te noemen, gaven en geven voortdurend aanleiding tot telkens weer nieuwe onverwachte vragen, tot welke oplossing de kolloïdchemie veel bijgedragen heeft, maar van welke zij ook veel geleerd heeft.

Het is te verwachten, dat de kolloïdchemie als bio-physische chemie enerzijds en anderzijds toegepast op industriële vraagstukken in de toekomst een belangrijke ontwikkeling tegemoet zal gaan.

<sup>1)</sup> *Ross Aiken Gortner*, Selected topics in colloid chemistry (1937).

<sup>2)</sup> *Richard Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide (2e druk 1919).

<sup>3)</sup> Vergl. <sup>2)</sup> pag. 107.

<sup>4)</sup> *The Svedberg en K. O. Pederson*, Die Ultrazentrifuge (1940).

<sup>5)</sup> *R. B. Dean*, Modern Colloids (1948), pag. 31.

<sup>6)</sup> Advances in colloid science III 1950.

<sup>7)</sup> Frontiers in Chemistry VIII 1950.

<sup>8)</sup> Frontiers in Chemistry VIII 1950.