

**De diëlectrische constante van lyophiele kolloïden,**  
door J. TH. G. OVERBEEK.

---

*(Overgedrukt uit het Natuurwetenschappelyk Tijdschrift, XVIII, 1936, Congres-nummer, blz. 113-117).*

---

GENT  
Uitgevers- en Boekdrukkershuis v/h Ad. Hoste, N. V.  
Galgenberg, 21-23.

1936



## De diëlectrische constante van lyophile kolloïden,

door J. TH. G. OVERBEEK.

Het was bekend, dat de diëlectrische constante (D. K.) van eiwitsolen, gemeten bij lage frequenties ( $< 10^6$ ), grooter was dan die van water.

ERRERA liet zien, dat bij verhooging van de frequentie de D. K. daalt, om bij frequenties van de orde  $10^8$  zelfs beneden die van water te komen.<sup>(1)</sup> Hij schreef de verhooging van de D. K. toe aan een permanent dipoolmoment van de eiwitmicellen, het verdwijnen van deze verhooging bij hooge frequentie aan het feit, dat de eiwitmicellen te groot zijn om deze snelle wisselingen nog te kunnen volgen. Uit de dispersiefrequentie kan hij het micelgewicht berekenen, waarbij hij waarden vindt, die vergelijkbaar zijn met de waarden, die SVEDBERG berekent uit centrifuge proeven.

Uit het werk van DENEKAMP<sup>(2)</sup> blijkt dat de hooge D. K. bij frequenties van de orde  $10^8$  niet alleen bij eiwitten, maar ook bij agar voorkomt. Zijn proeven schijnen bovendien te bewijzen, dat deze verhooging van de D. K. in direct verband staat met de hydratatie.

Verder nam men in het algemeen aan, dat bij zeer hooge frequentie de D. K. verlaagd zou zijn tengevolge van de hydratatie. Het water, dat door het kolloïd gebonden wordt, zou zich n. l. minder gemakkelijk of in 't geheel niet

(1) J. ERRERA, Journ. de Chim. Phys. **29**, 577, (1932).

(2) P. J. DENEKAMP, Diss. Utrecht (1933).

kunnen richten naar een uitwendig veld, hetgeen tot een verlaging van de D. K. aanleiding geeft.

De experimenteele gegevens over dit gebied zijn echter tegenstrijdig. Er zijn auteurs, die bij frequenties boven  $10^8$  een kleine verlaging van de D. K. vinden<sup>(3)</sup>, anderen vinden veel grootere effecten<sup>(4)</sup>.

Het ziet er dus naar uit, of een nader onderzoek van de D. K. van lyophiele kolloïden ons iets meer over de hydratatie kan leeren. Wij besloten een dergelijk onderzoek uit te voeren en wel in de eerste plaats bij de hooge frequenties. We hoopten daarmee bovenvermelde tegenstrijdigheden uit de weg te ruimen; verder schenen de bij hooge frequentie verkregen resultaten gemakkelijk interpreteerbaar te zijn. Tenslotte is een belangrijk voordeel van de meting bij hooge frequentie, dat daarbij het geleidingsvermogen der oplossingen veel minder storend werkt.

Het onderzoek is gedaan bij de frequentie  $3,5 \times 10^8$  ( $\lambda = 85,7$  cm.) waarbij we door het gebruik maken van een Philips magnetron TAM 1,5/50 over een uitgangseenergie van enkele tientallen watts beschikten.

De meetmethode was een ietwat gewijzigde 2° methode van DRUDE<sup>(5)</sup>. Bij deze methode bepaalt men de resonantielengte van een systeem Lecherdraden, dat aan de twee einden kortgesloten is en op  $1/4 \lambda$  van één der einden overbrugd is door een vloeistof condensator-tje. De resonantielengte hangt af van de capaciteit van het condensator-tje en dus van de D. K. van de vloeistof, waarmee het condensator-tje gevuld is.

De sterkte der resonantie (en ook eenigszins de resonantielengte) hangt af van het geleidingsvermogen van de onderzochte vloeistof.

Het toestel werd geijkt met mengsels van water en aceton, waarvan de D. K. goed bekend is<sup>(6)</sup>. De invloed van het geleidingsvermogen op sterkte en plaats van de resonantie werd bepaald door aan de water-aceton mengsels kleine hoeveelheden HCl (tot 4 m. mol/L) toe te voegen. Volgens FALKENHAGEN<sup>(7)</sup> is de invloed van dit HCl op de D. K. te berekenen. In de meeste gevallen blijkt die invloed  $< 1\%$  te zijn.

Door het meten van plaats en sterkte van de resonantie is nu van elke onbekende stof uit te maken, welk mengsel van water-aceton en HCl dezelfde D. K. en hetzelfde geleidingsvermogen heeft. Daarna is de D. K. te berekenen uit het aceton gehalte van dit mengsel.

De condensator was omgeven door een mantel, waarin olie van constante temperatuur stroomde. De temperatuur bleef binnen  $0,2^\circ$  constant.

Tot een geleidingsvermogen van  $1,5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  was de nauwkeurigheid der metingen vrijwel onafhankelijk van 't geleidingsvermogen en bedroeg 0,2%. Door het aantal metingen op te voeren is in enkele gevallen een nauwkeurigheid van 0,1% bereikt.

(3) b. v. J. ERRERA l. c. blz. 580.

(4) b. v. N. MARINESCO, Koll. Z. **58**, 285 (1932).

A. L. FERGUSON, J. G. MALONE en L. O. CASE, Journ. of Chem. Phys. **2**, 94 (1934).

(5) P. DRUDE, Ann. der Phys. **61**, 446 (1897).

(6) P. DRUDE, Z. für Phys. Chem. **23**, 267 (1897).

(7) H. FALKENHAGEN, Electrolytes, 227, 228, (Paris, 1934).

Om nu de resultaten te interpreteren moet men er rekening mee houden, dat de D. K. van de gedispergeerde stoffen zelf veel lager is dan die van water. (ERRERA heeft de D. K. van verschillende eiwitten in drogen toestand gemeten en waarden gevonden tusschen 3 en 4). Als men deze stoffen nu in water oplost, zal dus een deel van het water door een stof met veel lagere D. K. vervangen worden, waardoor de D. K. onder die van water daalt.

Als per cc. mengsel  $\delta$  cc. ( $\delta \ll 1$ ) van de gedispergeerde phase aanwezig is in de vorm van bollen met D. K.  $\varepsilon_1$  en als  $\varepsilon_0$  de D. K. van water voorstelt, vindt men de D. K. ( $\varepsilon$ ) van het mengsel uit de volgende formule<sup>(8)</sup>

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left( 1 - 3 \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_1} \delta \right) \quad (1)$$

Om dus na te gaan in hoeverre de hydratatie (event. ook de lading) een invloed heeft op de D. K. moet men de gemeten D. K. vergelijken met de  $\varepsilon$  berekend uit formule (1).

$\delta$  is berekend uit de gewichtsconcentratie der onderzochte oplossingen en hun dichtheid.

Voor  $\varepsilon_1$  is steeds 4 gezet. Zoolang  $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_0$  is het niet noodig, dat de waarde van  $\varepsilon_1$  precies bekend is.

De D. K. is in het volgende steeds uitgedrukt in de D. K. van water als eenheid. Hierdoor zijn de metingen, bij verschillende temperatuur gedaan, gemakkelijker met elkaar te vergelijken.

Onderzocht werden oplossingen van amyllum solubile, Na-arabinaat, Na-agar, gelatine en ovalbumine bij 43° en bij kamertemperatuur.

Het blijkt nu dat in de onderzochte concentraties (max. 4%) de verlaging van de D. K. evenredig is met de *sol concentratie*

TABEL I.

Oplossing	Temp.	D. K.
Amyllum 1 %	43°	0,994
» 2 %	»	0,988
» 3 %	»	0,983
Na-agar 0,92 %	43°	0,995
» 1,84 %	»	0,990

Uit tabel II ziet men, dat de metingen bij 20° (behalve die aan gelatine) zich zeer behoorlijk bij formule (1) aansluiten, maar dat hij 43° de D. K. duidelijk boven de berekende waarden ligt.

We meten blijkbaar bij 43° al het eerste begin van de D. K. verhooging,

(8) A. PIEKARA, Koll. Z. 59, 12 (1932).

die bij de lagere frequenties voorkomt. Uit de formule voor de relaxatietijd

$$\tau = \frac{4 \pi \eta a^3}{kT}$$

ziet men dat bij temperatuurverhoging het dispersiegebied naar hogere frequentie moet verschuiven.

TABEL II.

Oplossing	Temp.	D. K. gemeten	D. K. berekend volgens (1)	DK gem.-DK ber.
Amylum 2 %	43°	0.988	0.983	+ 0.005
Na-arabinaat 1.64 %	43°	0.994	0.986	+ 0.008
Na-agar 1.84 %	43°	0.990	0.982 <sup>5</sup>	+ 0.007 <sup>5</sup>
Gelatine (p <sub>H</sub> = 4.7) 1.9 %	43°	0.997 <sup>5</sup>	0.981	+ 0.016 <sup>5</sup>
Na-arabinaat 1.64 %	22° 2	0.988 <sup>5</sup>	0.986	- 0.002 <sup>5</sup>
Na-agar 1.9 %	21° 0	0.982	0.982	± 0
Gelatine (p <sub>H</sub> = 4.7) 1.9 %	20° 5	0.988	0.982	- 0.006
Ovalbumine (p <sub>H</sub> = 4.75) 1.88 %	21° 4	0.980 <sup>5</sup>	0.980 <sup>5</sup>	± 0

De overgang van sol in gel deed noch bij gelatine van verschillende p<sub>H</sub>'s noch bij agar de D. K. veranderen. Dit werd geconstateerd door bij 20° een meting te doen enkele minuten nadat het warme sol in de cuvet gegoten was en nog een meting vele uren laten. Bij de eerste meting was het temperatuurevenwicht reeds volkomen ingesteld, maar het sol was nog geheel vloeibaar; bij de tweede meting was het een stijf gel geworden.

Ook verandering van de p<sub>H</sub> had, zoowel bij gelatine als bij ovalbumine, slechts een geringe invloed op de D. K.

TABEL III.

Temp. 43°

	p <sub>H</sub>	D. K.
1.97 % gelatine + 8 m mol HCl/L	3.9	0.996 <sup>5</sup>
» - 4 »	4.2	0.997 <sup>5</sup>
» + 2 »	—	—
1.97 % gelatine	5.0	0.997 <sup>5</sup>
1.97 % gelatine + 2 m mol NaOH/L	5.4	0.998
» + 4 »	6.4	0.999
» + 8 »		0.999

*Luteocobaltchloride* in een concentratie van 5 m. aequivalent per liter toegevoegd aan 2 % amyllum of 1,6 % Na-arabinaat had geen invloed op de D. K.

De toevoeging van 1 of 2 % *tannine* deed de D. K. iets sterker dalen dan uit de D. K. van de *tannine* oplossing zelf te verwachten was.

Ook de complex-coacervatie van gelatine en Na-arabinaat ging gepaard met een kleine verlaging van de D. K.

TABEL IV.  
Temp. 43°

Oplossing	D. K	D. K. berekend additief	D. K. ber.- D.K. gem.
tannine 1 %	0.994 <sup>5</sup>		
» 2 %	0.989		
Na arabinaat 1.64 %	0.994		
Na-arab. 1.64 % + tannine 1 %	0.987	0.988 <sup>5</sup>	+ 0.001 <sup>5</sup>
» 1.64 % + » 2 %	0.982	0.983	+ 0.001
Na-agar 1.84 %	0.990		
Na-agar 1.84 % + tannine 1 %	0.982 <sup>5</sup>	0.984	+ 0.002
» 1.84 % + » 2 %	0.975	0.979	+ 0.004
A = Na-arab. 1.64 % + 1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> m mol HCl (p <sub>H</sub> = 4)	0.992		
B = gelatine 1.94 % + 8 m mol HCl (p <sub>H</sub> = 4)	0.996 <sup>5</sup>		
75 % A + 25 % B	0.991 <sup>5</sup>	0.993	+ 0.001 <sup>5</sup>
50 % A + 50 % B (*)	0.993 <sup>5</sup>	0.994 <sup>5</sup>	+ 0.001
20 % A + 80 % B	0.992	0.995 <sup>5</sup>	+ 0.003 <sup>5</sup>

*Samenvatting* : Uit de metingen blijkt dat bij een frequentie van  $3,5 \times 10^8$  de D. K. van lyophile kolloïden geen bijzonder lage waarde aanneemt als gevolg van de hydratatie. Men vindt integendeel, vooral bij hogere temperatuur (40°), dat de D. K. iets hoger ligt dan de berekende waarde. In hoeverre deze verhoging door de hydratatie veroorzaakt wordt, is bij deze frequentie waar het effect nog zoo klein is, niet uit te maken. Wel mag men de conclusie trekken, dat het hydratatiewater slechts door zwakke krachten gebonden wordt, d. w. z. door krachten die niet veel sterker zijn dan de krachten, die reeds in zuiver water, door de watermoleculen op elkaar worden uitgeoefend.

Tot slot stel ik er prijs op mijn dank uit te drukken aan Prof. Dr. H. R. KRUYT voor zijn voortdurende belangstelling in het werk en aan het Nationaal Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek voor het beschikbaar stellen van de geheele apparatuur.

(\*) Het coacervaat bezonk gedurende de meting.