

SCHEIKUNDE

VOORDRACHTDE ROL VAN ENERGIE EN ENTROPIE BIJ DE
COMPLEX-COACERVATIE

DOOR

J. TH. G. OVERBEEK

Onder complex-coacervatie verstaat men reversibele ontmenging in systemen, die elektrisch geladen grote moleculen bevatten. Een eenvoudig voorbeeld vindt men in mengsels van arabische gom, gelatine en water beneden het iso-electrische punt van gelatine, waarbij dus de gelatine positief en de arabische gom, die per molecuul enige honderden carboxylgroepen bevat, negatief geladen is. Een dergelijk systeem ontmengt zich in een tamelijk geconcentreerde oplossing, die het grootste deel van de colloïden bevat, en in een veel verdundere oplossing. De geconcentreerde oplossing noemt men het *coacervaat*, de verdunde de *evenwichtsvloeistof*. Om complex-coacervatie te krijgen, blijkt een ladingstegenstelling onontbeerlijk te zijn. De positieve en de negatieve lading behoeven echter niet op twee verschillende colloïden aanwezig te zijn. Complex-coacervatie is ook waargenomen in systemen van een enkel b.v. negatief geladen colloïd met positieve kleine kationen, terwijl men zelfs het afscheiden van globulinen bij dialyse als complex-coacervatie kan opvatten, waarbij nu de positieve en negatieve ladingen op hetzelfde molecuul aanwezig zijn.

De complex-coacervatie werd in 1929 ontdekt, stricter gesproken, herontdekt, door KRUYT en BUNGENBERG DE JONG, en is in de jaren daarna vooral door BUNGENBERG DE JONG en zijn medewerkers zeer uitvoerig onderzocht. Van de daarbij gevonden eigenschappen komen de volgende in deze voordracht in discussie. Onttrekken van electrolyt bevordert, toevoegen van electrolyt belemmert de coacervatie. Toevoegen van organische stoffen als alcohol of aceton bevordert de coacervatie. Hoe hoger de ladingsdichtheid van de colloïden, hoe sterker de neiging tot coacervatie. Het coacervaat is vloeibaar en bevat veel, soms meer dan 90 %, oplosmiddel. De twee tegengesteld geladen colloïden hebben de neiging in ongeveer aequivalente hoeveelheden in het coacervaat te gaan.

Voor een verklaring van de complex-coacervatie heeft men altijd in de eerste plaats gelet op de sterke aantrekking tussen de tegengesteld geladen colloïde deeltjes. Dat deze aantrekking toch niet tot een compact neerslag maar tot een relatief waterrijke vloeistof voerde, werd oorspronkelijk aan de hydratatie der colloïden, later aan de kluwennatuur der ketenmoleculen toegeschreven.

Met mijn medewerker M. J. VOORN had ik mij tot doel gesteld een meer quantitative theorie der complex-coacervatie te ontwerpen, waarbij het ons meer om algemene beginselen, dan om een verklaring van specifieke bijzonderheden te doen was. Wij hebben ons daarbij laten leiden door de gedachte, dat in de meeste gevallen van ontmenging in twee vloeistoffen, de *mengenergie* de ontmenging bevordert, de *mengentropie*, die streeft naar de grootst mogelijke wanorde, echter de ontmenging tegenwerkt. Daarbij kunnen wij onmiddellijk opmerken, dat energie-bijdragen veelal evenredig zijn met volume of gewichtconcentraties terwijl het bij entropie bijdragen in de eerste plaats op de aantallen deeltjes aankomt. Wij mogen dus, wat ook de gedetailleerde vorm van de theorie zijn zal, verwachten, dat de entropie-bijdragen van de grote moleculen, waarvan er uiteraard maar weinig zijn, klein zal wezen, terwijl de energie-bijdragen een meer normale waarde zullen hebben. Ontmenging zal daardoor in systemen met grote moleculen gemakkelijk optreden.

Nu bestond er reeds een goede theorie over de meng-entropie van ongeladen ketenmoleculen met kleine moleculen, n.l. de theorie van FLORY en HUGGINS. Deze liet zich zonder veel moeite uitbreiden, tot de door ons beschouwde mengsels van oplosmiddel met grote en kleine ionen.

De elektrische wisselwerking tussen de geladen ketenmoleculen, waarvan men wel aannemen moet, dat ze op ingewikkelde wijze door elkaar heen kronkelen en waartussen eventueel ook nog kleine ionen aanwezig kunnen zijn, scheen ons voor een welhaast hopeloos probleem te plaatsen.

Houdt men er echter rekening mee, dat de lading der grote moleculen opgebouwd is uit afzonderlijke eenwaardige ladingsplekken (carboxylgroepen, aminogroepen, éénwaardige fosphaatgroepen etc.) en dat deze in veel gevallen niet al te dicht bij elkaar liggen, dan kan men in eerste benadering van de correlatie afzien, die bestaat doordat deze ladingsplekken aan één molecuul vastzitten en de elektrische wisselwerking tussen de grote en kleine ionen gelijk stellen aan die van een electrolyt-oplossing, waarin de grote moleculen in onafhankelijke éénwaardige ionen verdeeld zijn. Dit probleem is opgelost in de theorie van DEBYE en HÜCKEL voor de sterke electrolyten en zo konden wij ook de elektrische wisselwerking quantitatief beschrijven.

In formules ziet dit er als volgt uit. De mengentropie wordt volgens de theorie van FLORY en HUGGINS gegeven door

$$(1) \quad S_{\text{meng}} = k \sum n_i \ln \varphi$$

waarin n_i het aantal en φ_i de volume fractie van de deeltjes van soort i is.

De elektrische vrije energie, die de entropie en energie bijdragen van de onderlinge rangschikking van de geladen deeltjes bevat, wordt volgens DEBYE en HÜCKEL:

$$(2) \quad F_{\text{el}} = - \frac{e^2}{3\epsilon} \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum n z_i}{\epsilon k T}} \cdot \sum n_i z$$

waarbij e de elementair lading, ϵ de dielectrische constante, V het totale volume en z_i de valentie van de molecuul soort i is.

Onderzoek over de eigenschappen van de totale vrije energie $F_{\text{tot}} = F_{\text{el}} - TS_{\text{meng}}$ als functie van de diverse concentraties kan ons nu alle inlichtingen over eventuele ontmenging geven. Het gestelde doel is hiermee in beginsel bereikt, maar na de 1 % inspiratie moet de 99 % transpiratie van het rekenwerk nog volgen om te kunnen zien of deze eenvoudige opzet werkelijk de complex-coacervatie kan verklaren.

Allereerst kijken wij naar een eenvoudig twee componenten systeem, een combinatie van oplosmiddel en een zout bestaande uit een colloid anion en een colloid-kation, die identiek zijn behoudens het teken van de lading. Zowel energie als entropie kunnen nu uitgedrukt worden als functies van een enkele variabele waarvoor we de volume concentratie φ van het colloidzout kiezen. In fig. 1 ziet men, dat beide lijnen bol staan

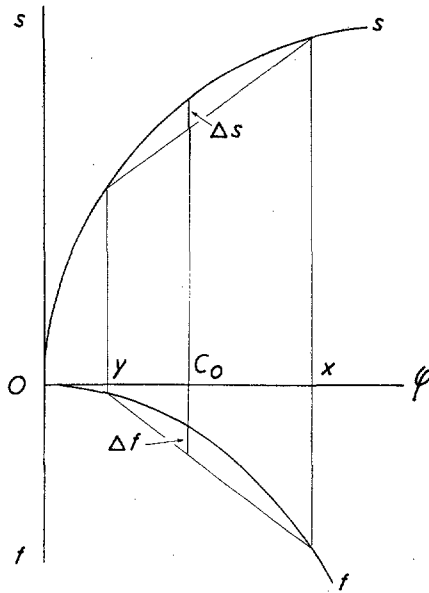


Fig. 1. Entropie (s) en elektrische vrije energie (f) als functie van de colloid concentratie φ . Als een mengsel C_0 zich splitst in twee fasen x en y wordt de entropie Δs lager, dus ongunstiger, de elektrische vrije energie Δf lager, dus gunstiger.

naar boven. Dit betekent, dat de entropie bij alle concentraties zich tegen ontmenging verzet, terwijl de elektrische vrije energie juist ten gunste van ontmenging werkt, kwalitatief te verklaren als de neiging van alle ladingen om op een kluitje te gaan zitten en zich daarbij ook sterker te ordenen. Bij de extreme concentraties van 0 en 100 vol % is, zoals altijd in dergelijke gevallen de rol van de entropie overheersend maar in het tussengebied kan de kromming van de F_{el} lijn sterker dan die van de TS_{meng} lijn zijn en dan zal het systeem zich spontaan ontmengen. Fig. 2 laat dit

schematisch zien. De dubbelraaklijn $B_I B_{II}$ bepaalt in de φ coördinaten van de raakpunten (x en y) de concentraties der twee fasen, waarbij ook de geconcentreerde phase x nog heel wat oplosmiddel bevat.

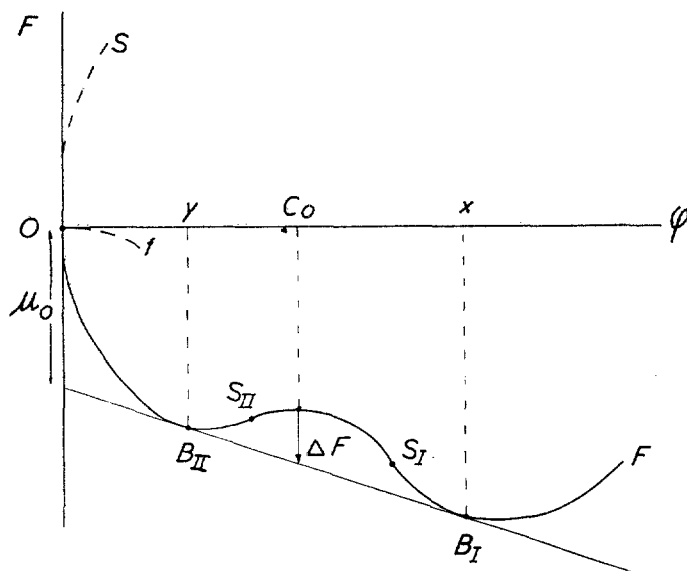


Fig. 2. F kromme met dubbelraaklijn in ontmengend systeem.

Wij zullen geen poging doen hier de gedetailleerde numerieke berekeningen verder te volgen, maar wel op enkele consequenties uit de formules (1) en (2) wijzen. Als M_i het moleculair gewicht van component i voorstelt, is $n_i \sim \varphi_i/M_i$ en $n_i z_i \sim \varphi_i (z_i/M_i)$. Bij constante ladingsdichtheid (z_i/M_i) is F_{el} alleen van de concentraties φ_i afhankelijk. De entropie bijdrage is echter omgekeerd evenredig met het moleculair gewicht en dus bevordert een groot moleculair gewicht de overheersing van F_{el} , dus de coacervatie. Bij gegeven M_i bevordert een hoge ladingsdichtheid de coacervatie. Toevoegen van alcohol of aceton doet de dielectrische constante ϵ dalen, dus F_{el} en daarmee de coacervatie neiging toenemen. Met dehydratatie, zoals vroeger verondersteld werd, behoeft de alcohol-invloed dus niets te maken te hebben.

Voegt men een electrolyt met kleine ionen b.v. KCl toe aan een systeem, dat coacerveert, dan zal het KCl, waarvan het moleculair gewicht klein is, zich vrijwel gelijkmatig over beide fasen verdelen. Anders wordt de entropie te ongunstig. Een kleine voorkeur voor het coacervaat, waar wegens de grotere concentratie geladen deeltjes de F_{el} gunstiger ligt, werd uit de theorie voorspeld en achteraf experimenteel bevestigd. Voor een overmaat van één der beide colloïd-ionen, natuurlijk gecombineerd met een aequivalente hoeveelheid kleine ionen, geldt eveneens, dat er enige maar geen grote voorkeur voor het coacervaat bestaat. Het is alweer de entropie bijdrage der kleine ionen, die zich tegen een sterk

ongelijke verdeling verzet. Hiermee is verklaard, dat in een onsymmetrisch systeem het complex coacervaat altijd ongeveer aequivalente hoeveelheden der twee colloid ionen bevat.

Het toevoegen van extra electrolyt of van één der colloid componenten maakt dus de concentratie van ladingen in de twee fasen hoger en relatief minder verschillend. De winst in elektrische vrije energie bij ontmenging wordt daardoor minder groot en zo zal voldoende zout of overmaat van één colloid de coacervatie opheffen.

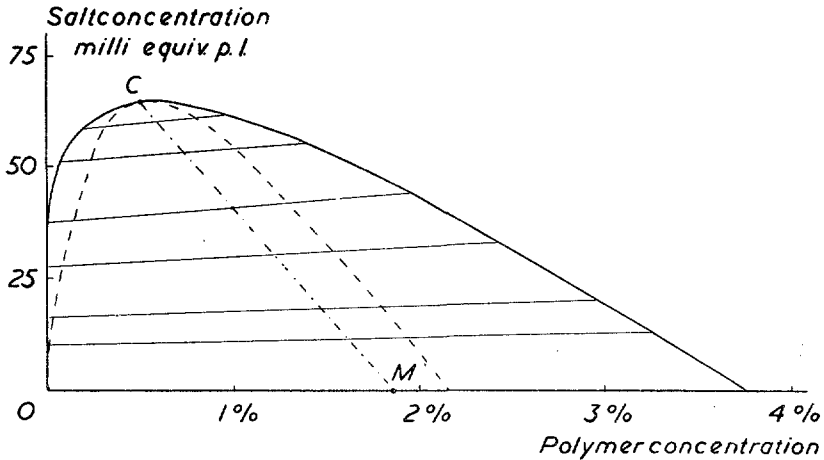


Fig. 3. Berekend fasen diagram met knooplijnen voor een „colloid zout” (moleculair gewicht per ion: 18.000; aequivalent gewicht 120), een 1-1 waardig zout en water.

Zelfs quantitatief is deze eenvoudige theorie niet onbevredigend, zoals b.v. fig. 3 aantoont. Daar ziet men, dat voor colloid componenten met een moleculair gewicht van 18.000 en een aequivalent gewicht van 120 de coacervatie door 65 m mol/l KCl wordt opgeheven, terwijl de colloid concentraties in het coacervaat enkele % bedragen, in goede aansluiting bij experimentele gegevens.