

dubbel

Relaxatieverschijnselen in electrolytoplossingen

door J. Th. G. Overbeek.

541.135-145.2 : 532.77

In electrolytoplossingen komt een ordening van ionen voor in ionen-atmosferen en elektrische dubbellen. Bij verstoring van deze ordening door elektrische of hydrodynamische velden treden relaxatieverschijnselen op. Eenvoudige berekening van de relaxatietijd op grond van een geleidingsmechanisme. Half kwantitatieve berekening van de invloed van de relaxatie op het elektrische geleidingsvermogen. Invloed van de frequentie (*Debye-Falkenhagen*) en van de veldsterkte (*Wien*) op het geleidingsvermogen. Dielectrische constante, viscositeit en diffusieconstante van electrolyten. Relaxatieverschijnselen in colloïde systemen met electrolytkarakter.

Inleiding.

Onderzoekt men de thermodynamische eigenschappen van electrolytoplossingen, dan blijken reeds bij grote verdunningen afwijkingen van het ideale gedrag voor te komen. In de theorie van *Debye en Hückel*¹⁾ worden deze afwijkingen verklaard als een gevolg van de electrostatische krachten tussen de ionen, die in de oplossing een zekere ordening teweeg brengen. In de buurt van een positief ion bevinden zich gemiddeld wat meer negatieve ionen en wat minder positieve dan op een willekeurige plaats in de oplossing. Deze ionen-atmosferen kunnen gekenmerkt worden door een gemiddelde ladingsdichtheid, een gemiddelde potentiaal etc. Hun dikte, die men bijvoorbeeld kan karakteriseren door het gemiddelde van de reciproke straal, speelt in de theorie een grote rol. Deze dikte is gelijk aan

$$\frac{1}{r} = \kappa = \sqrt{\frac{4\pi F^2 \sum c_i z_i^2}{\epsilon RT}} \quad (1)$$

waarin ϵ de dielectrische constante is, R de gasconstante, T de absolute temperatuur, F de lading van een grammequivalent ionen, c_i de concentratie in mol. per ml en z_i de valentie van de ionen van het type i .

De dikte van de ionen-atmosfeer is dus omgekeerd evenredig met de wortel uit de concentratie en bedraagt voor een 1-1-waardig electrolyt bij 25° C in water bij een concentratie van 0.001 normaal ongeveer 10⁻⁶ cm.

Het opbouwen van deze ionen-atmosferen kost enige tijd en het is deze tijd die als relaxatietijd optreedt bij alle niet-omkeerbare processen in electrolyten, zoals geleiding van de elektrische stroom, viscositeit en diffusie. In de meeste gevallen voert de relaxatie hier slechts tot betrekkelijk kleine correctie termen, die echter zowel voor ons inzicht in bouw en gedrag van electrolytoplossingen als ook voor een betrouwbare extrapolatie naar "oneindige verdunning" van veel belang zijn.

Quantitatieve behandeling der relaxatieverschijnselen in electrolyten is steeds zeer ingewikkeld. Voorzover wij in het volgende meer dan een kwalitatief beeld geven zullen wij dat baseren op het zeer schematische beeld, dat de gehele ionenwolk zich in rust precies op een afstand $1/\kappa$ van het centrale ion bevindt en dat in de relaxatietijd τ deze wolk juist kan worden opgebouwd. De hierbij gevolgde gedachtengang is voor een belangrijk deel gebaseerd op het boek „The physical chemistry of electrolytic solution” van *Harned en Owen*²⁾ waarin ook de meer verfijnde theorie uitstekend is weergegeven.

De relaxatietijd.

Een eenvoudige berekening van de relaxatietijd is aan *Maxwell*³⁾ te danken. Als in de electrolytoplossing de evenwichtstoestand verstoord wordt doordat plaatselijk een extra ladingsdichtheid ρ met een bijbehorende extra potentiaal ψ optreedt, dan zal deze storing weer verdwijnen door een geleidingsmechanisme. Noemen wij het specifieke geleidingsvermogen van de oplossing σ dan ontstaat volgens de wet van Ohm een stroom

$$i = -\sigma \text{ grad } \psi \quad (2)$$

Deze stroom doet de extra lading verdwijnen en wel volgens

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div } i = \text{div } (\sigma \text{ grad } \psi) = \sigma \Delta \psi \quad (3)$$

ρ en ψ hangen met elkaar samen volgens de wet van Poisson

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (4)$$

Verg. (3) en (4) met elkaar combinerend vinden we

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{4\pi\sigma\rho}{\epsilon} \quad (5)$$

De oplossing van deze differentiaalvergelijking luidt

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{4\pi\sigma}{\epsilon}t} = \rho_0 e^{-t/\tau} \quad (6)$$

waarin ρ_0 de extra ladingsdichtheid op tijd nul is en τ de tijd waarin de storing tot op $1/e$ gedeelte na verdwenen is. Deze tijd noemt men de relaxatietijd.

$$\tau = \frac{\epsilon}{4\pi\sigma} = \frac{\epsilon}{4\pi\lambda c} \quad (7)$$

Hierin is λ het aequivalent geleidingsvermogen van de beschouwde oplossing en c de concentratie.

Voor KCl in water van 25° C wordt

$$\tau = \frac{0.5 \times 10^{-10}}{c} \text{ sec.} \quad (8)$$

als c wordt uitgedrukt in molen per liter.

Het elektrische geleidingsvermogen.

Het aequivalent geleidingsvermogen van electrolyten neemt af met toenemende concentratie, zoals uit onderstaand tabelletje voor KCl blijkt.

Tabel I.

Aequivalent geleidingsvermogen van KCl oplossingen in water bij 25° C.

c in mol/l	0	0.001	0.01	0.1
λ in $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{graeq}^{-1}$	149.86	146.95	141.27	128.96

Schreef men deze daling van λ vroeger toe aan

onvolledige dissociatie, tegenwoordig wordt aangenomen, dat de dissociatie wel praktisch volledig is, maar dat de ionen-atmosferen, die bij hogere concentratie hun invloed meer en meer doen gevoelen, de bewegelijkheid der ionen remmen.

In deze remming zijn twee effecten naast elkaar te herkennen, de *electrophoretische remming* en het *relaxatie effect*. De electrophoretische remming wordt veroorzaakt doordat in de buurt van een positief ion een overmaat negatieve ionen is, die „de verkeerde kant” uit bewegen en door tussenkomst van het tussenliggende water het centrale ion remmen. Dit effect hangt zoals zich gemakkelijk laat inzien, alleen van de configuratie der ionen af, dus van de dikte van de ionenatmosfeer, maar niet van hun bewegelijkheid. Door de electrophoretische remming wordt de bijdrage van een ion tot het aequivalent geleidingsvermogen vermindert met

$$\Delta \lambda = \frac{e F \kappa}{6 \pi \eta} \quad (9)$$

waarin η de viscositeit voorstelt.

Het relaxatie effect ontstaat doordat in het elektrische veld de ionenwolk als het ware van het centrale ion wordt afgestroopt. Wel zal zich voortdurend een nieuwe wolk trachten te vormen, maar deze is toch altijd, aangezien die vorming (en de afbraak van de oude wolk) tijd kost, een beetje achter. Het zwaartepunt van de ionenwolk valt dus niet meer met het centrale ion samen en de wolk oefent een terugtrekkende kracht op het centrale ion uit.

Als het ion zich met een snelheid v verplaatst zal het in de relaxatietijd τ een afstand $v\tau$ afleggen. Dit is dus ongeveer de afstand waarover het ion buiten het middelpunt van de atmosfeer komt. Denkt men zich de atmosfeer even als een ring met straal $1/\kappa$, loodrecht staande op de bewegingsrichting, dan is de kracht waarmee het ion, dat zich dus op een afstand $v\tau$ buiten het vlak van de ring bevindt, wordt teruggetrokken naar het middelpunt

$$k_{\text{relax}} = \frac{v\tau}{1/\kappa} \frac{e^2}{\epsilon(1/\kappa)^2} = \frac{v\tau\kappa^3 e^2}{\epsilon} \quad (10)$$

De kracht waarmee het aangelegde veld E aan het ion trekt is eE en de relatieve vertraging door het relaxatie effect wordt dus

$$\frac{k_{\text{relax}}}{k_{\text{veld}}} = \frac{v\tau\kappa^3 e^2}{\epsilon e E} = \frac{v\tau\kappa^3 e}{\epsilon E} \quad (11)$$

Gebruikmakend van verg. (7) voor τ , van verg. (1) voor κ^2 , gespecialiseerd voor het geval van een 1-1-waardig electrolyt,

$$\kappa^2 = \frac{8\pi F^2 c}{\epsilon RT}$$

en van de volgende relatie tussen de snelheid van de ionen en het elektrische geleidingsvermogen van de oplossing

$$\lambda = F \frac{v}{E} \quad (12)$$

kunnen we (11) omzetten tot

$$\frac{k_{\text{relax}}}{k_{\text{veld}}} = \frac{v\tau\kappa^3 e}{\epsilon E} = \frac{\lambda E}{F} \frac{\epsilon}{4\pi\lambda c} \frac{8\pi F^2 c}{\epsilon RT} \frac{\kappa e}{\epsilon E} = \frac{2e^2}{\epsilon kT} \kappa \quad (13)$$

welke uitkomst behoudens de numerieke factor correct is. De beide correcties op het aequivalent geleidings-

vermogen van een binaire electrolyt aanbrengend vinden we dan ²⁾

$$A = A_{\infty} \frac{eF}{3\pi\eta} \kappa - p \frac{e^2 A_{\infty} \kappa}{\epsilon kt} \quad (14)$$

waarin p een numerieke factor is, die nog van de verhouding van de ionenbewegelijkheden afhangt. De formule wordt goed door vele experimenten bevestigd ²⁾.

Invloed van frequentie en veldsterkte op het geleidingsvermogen.

Het elektrische geleidingsvermogen wordt meestal gemeten met wisselstroom van lage frequentie. Past men echter zeer hoge frequenties toe, dan wordt een oscillatie van het aangelegde veld snel vergeleken bij de relaxatietijd. In dat geval kan de asymmetrie van de ionen-atmosfeer zich niet meer instellen en het relaxatie effect verdwijnt. Het electrophorese effect, dat ook bij volkomen symmetrische atmosfeer optreedt blijft echter bestaan. De frequentie ν , waarbij het geleidingsvermogen van de lagere in de hogere waarde overgaat, is dus ongeveer

$$\nu = 1/\tau \approx 2c \times 10^{10} \quad (15)$$

d.i. dus het gebied van centimeter en metergolven.

Het is ook mogelijk de veldsterkte zo groot te nemen, dat het ion binnen de relaxatietijd geheel uit zijn atmosfeer wordt weggetrokken. Dan beweegt het zich dus geheel onbeïnvloed door zijn atmosfeer; zowel relaxatie- als electrophorese-effect verdwijnen.

Geheel correct is dit laatste niet. De ionen van hetzelfde teken bewegen allen met elkaar mee en voorzover de ionen-atmosfeer opgebouwd is uit een tekort aan ionen van hetzelfde teken als het centrale ion, blijft het hierbij behorende electrophorese effect nog bestaan.

De veldsterkte waarbij dit, naar zijn ontdekker *Wien-effect*⁴⁾ genoemde, verschijnsel belangrijk wordt, laat zich als volgt schatten. Volgens verg. (12) krijgt een ion onder invloed van een veld E een snelheid $v = \lambda E/F$. In de relaxatietijd legt het een afstand $v\tau$ af en als dit gelijk is aan de dikte der ionen-atmosfeer zal het *Wien-effect* goed merkbaar worden. Dus

$$v\tau = 1/\kappa$$

hetgeen met behulp van verg. (7) en (12) en het uit verg. (1) volgende gegeven, dat $\kappa = 10^{7.5} \sqrt{c}$, omgezet wordt tot

$$E = \frac{4\pi F \cdot 10^{-10.5} \sqrt{c}}{\epsilon} = 450.000 \sqrt{c} \text{ Volt/cm} \quad (16)$$

waarin c is uitgedrukt in molen per liter. Als de veldsterkte dus boven enige 10 000 Volt/cm stijgt, gaat het geleidingsvermogen merkbaar toenemen en geldt de wet van Ohm niet meer precies.

Exacte theorieën over het frequentie-effect en het veldsterkte-effect zijn gegeven door *Debye en Falkenhagen*⁵⁾ en door *Onsager en Wilson*⁶⁾. Er is goede overeenstemming met experimenten ²⁾.

Diëlectrische constante.

De door het relaxatie-effect asymmetrisch geworden ionenwolk heeft ook een met het veld evenredig dipoolmoment en geeft dus aanleiding tot een verhoging van de diëlectrische constante. Deze verhoging verdwijnt indien met hoge frequenties gemeten wordt omdat de asymmetrie dan geen tijd krijgt om te

ontstaan. De frequentie van het dispersiegebied wordt eveneens gegeven door verg. (15). Voor de volledige theoretische behandeling zie ⁵⁾.

Viscositeit.

In een laminair stromingsveld wordt de bolsymmetrische ionen-atmosfeer tot een ellipsoïde vervormd. Als de snelheidsgradient van de stroming $\partial v_x/\partial x = \alpha$ is, zal de snelheid van de atmosfeer ten opzichte van het centrale ion ongeveer $1/\kappa \times \alpha$ bedragen en de verschuiving tussen atmosfeer en centraal ion $\tau \times 1/\kappa \times \alpha$. Ion en atmosfeer oefenen nu een terugtrekkende kracht op elkaar uit van de orde van grootte

$$\frac{e^2 \kappa^2}{\epsilon} \times \frac{\tau}{\kappa} \alpha \times \frac{1}{1/\kappa} \quad (17)$$

Per seconde leggen ion en atmosfeer een weg α/κ ten opzichte van elkaar af. De daarbij verrichte arbeid is kracht \times weg

$$\frac{e^2 \kappa^2}{\epsilon} \times \frac{\tau}{\kappa} \alpha \times \kappa \times \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{e^2 \kappa \tau}{\epsilon} \alpha^2 \quad (18)$$

Voor n ionenparen per ml is de verrichte extra arbeid

$$\text{dissipatie per sec} = \frac{n e^2 \kappa \tau}{\epsilon} \alpha^2 \quad (19)$$

In een vloeistof met viscositeit η bedraagt de dissipatie per sec en per ml $\eta \alpha^2$ en dus is de bijdrage van de ionenwolven tot de viscositeit

$$\Delta \eta = \frac{n e^2 \kappa \tau}{\epsilon}$$

hetgeen met behulp van (7) en (12) omgezet wordt in

$$\Delta \eta = \frac{E e}{v} \cdot \frac{k}{4\eta} \quad (20)$$

Als we nu brutaalweg op een ion de wet van *Stokes* toepassen kan voor Ee/v $6\pi\eta a$ geschreven worden. Dit in (20) substituerend, vinden we

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} \sim \kappa a \quad (21)$$

De relatieve viscositeitsverhoging is van de orde van grootte ionstraal gedeeld door dikte van de ionen-atmosfeer. Een exacte beschouwing die o.a. door *Falkenhagen*⁷⁾ en door *Onsager en Fuoss*⁸⁾ gegeven is, bevestigt de bovenstaande vergelijking behoudens een numerieke factor 1/80 waarmee κa vermenigvuldigd moet worden om $\Delta \eta/\eta$ te krijgen. De experimenten, die zeer nauwkeurige viscositeitsmetingen vereisen, bevestigen de theorie goed ²⁾.

Diffusie constante.

Een eerste eis bij de diffusie van een binair electrolyt is dat de beide ionen zich even snel verplaatsen. In het algemeen zijn echter hun bewegelijkheden verschillend. Hierdoor ontstaat in de diffusie laag een potentiaalgradient, die het snellere ion remt en het langzamere versnelt.

Daar beide ionen even snel bewegen, blijven de ionenatmosferen bolsymmetrisch en is er dus geen invloed van de relaxatie.

Het electrophorese-effect laat zich echter bij hogere concentraties wel merken. Een deel van de diffusie is tenslotte beweging onder invloed van de diffusie-potentiaal, en in het elektrische veld hiervan ondervindt elk ion een electrophoretische remming door zijn atmosfeer.

Voor vollediger beschouwingen zij verwezen naar

Onsager en Fuoss⁸⁾ en naar Hermans⁹⁾).

De meeste metingen zijn nog bij te hoge concentratie gedaan dan dat men van een adequate toetsing van de theorie mag spreken.

Relaxatie van de dubbellagen in colloïde oplossingen.

Vele colloïden, zeker degene die in water gedispergeerd zijn, hebben electrolytkarakter, d.w.z. de colloïde deeltjes dragen een lading, die meestal aanzienlijk groter dan de elementaire lading is, terwijl een aequivalente hoeveelheid tegenionen zich in de vloeistof in de buurt van het deeltje ophoudt. Deze „ionendubbellagen” om de colloïde deeltjes kunnen evenals de ionen-atmosferen in gewone electrolytoplossingen relaxatie vertonen na deformatie. Het onderzoek naar deze relaxatie-verschijnselen bij colloïden is echter nog slechts weinig voortgeschreden. Toch zijn er wel enkele opmerkingen over te maken.

Relaxatietijd.

Deze berust bijna geheel op beweging van de kleine ionen en is dus gelijk aan die van de electrolyt-oplossing, waarin de deeltjes gedispergeerd zijn.

Electrisch geleidingsvermogen.

Dit is bij colloïden niet zeer uitvoerig bestudeerd. Wel bestaan er vele metingen en theoretische beschouwingen over electrophorese, de beweging der colloïde deeltjes in een electrisch veld. Bij colloïden kan de electrophoretische remming bijzonder grote waarden aannemen, waardoor de snelheid van het deeltje tot op slechts enkele procenten van zijn ideale waarde daalt. Electrophoretische remming en relaxatie-effect kunnen dan niet meer als twee van elkaar onafhankelijke effecten beschouwd worden, maar ze beïnvloeden elkaar zeer merkbaar. Dit maakt de theoretische behandeling bijzonder ingewikkeld. Benaderde oplossingen voor de relaxatie remming zijn gegeven door Overbeek¹⁰⁾ en door Booth¹¹⁾. Voor deeltjes, waarvan de afmeting van dezelfde orde van grootte is als de dikte van de ionenatmosfeer, is de relaxatiere-mming het grootst, voor zeer grote deeltjes blijkt het relaxatie-effect weer klein te zijn.

Frequentie en veldsterkte effect.

Kwalitatief zijn er geen verschillen vergeleken bij gewone electrolyten. Wel zijn de effecten kwantitatief meer geprononceerd, maar er zijn weinig metingen gedaan en de theorie is niet uitgewerkt. Schmidt en Erkkila¹²⁾ constateerden bijv. een verhoging van het geleidingsvermogen van enige 10-tallen procenten bij congo-solen en caseïne-solen als met een frequentie van ongeveer 10^{10} gemeten werd. Metingen van Malsch en Hartley¹³⁾ aan zeepmicellen gaven het eigenaardige effect te zien, dat bij lage veldsterkte de beweeglijkheid der micellen kleiner was dan die der losse ionen, maar dat de beweeglijkheid bij veldsterkten van ongeveer 100.000 Volt/cm aanzienlijk groter was.

Diëlectrische constante.

Bij lage frequentie wordt een verhoogde waarde van de diëlectrische constante gevonden terwijl het dispersie-gebied in overeenstemming met verg. (15) is¹⁴⁾. Bijzondere vermelding verdienen de zeer hoge waarden van de diëlectrische constanten van V_2O_5 solen (400!

voor een 1% sol) door Errera¹⁵⁾ gevonden. Deze zeer hoge waarde moet wel toegeschreven worden aan het feit, dat de V_2O_5 deeltjes lange staafjes zijn waardoor per deeltje zeer grote dipoolmomenten kunnen ontstaan. De relaxatie-tijd blijkt zeer groot te zijn, nl. in de orde van grootte van 10^{-4} sec, hetgeen er op wijst, dat hier voor herstel der symmetrie verplaatsingen over afstanden, die vergelijkbaar zijn met de lengte van het deeltje, kunnen optreden.

In veel gevallen, vooral bij eiwitten, wordt de interpretatie gecompliceerd, doordat de deeltjes ook permanente dipolen zijn, die zich in het veld oriënteren. De relaxatie-tijd is van dezelfde orde van grootte als die van de ionen-atmosfeer.

Viscositeit.

Het aan de viscositeitsverhouding van electrolyten analoge effect is voor colloïden reeds lang als *electrovisceus* effect bekend. Het werd voor het eerst in 1916 door v. Smoluchowski¹⁶⁾ berekend, dat is dus bijna 15 jaar voordat de analoge theorie voor zouten werd ontwikkeld. In 1950 gaf Booth¹⁷⁾ een verbeterde theorie. Het is overigens merkwaardig, dat in de laatste jaren tenminste twee andere verklaringsmogelijkheden voor het electrovisceus effect geopperd zijn¹⁸⁾ en dat het op het moment onzeker is of het echte Smoluchowski-Booth-effect ooit is gemeten.

Samenvattend mogen wij zeggen, dat de relaxatie van ionenwolken en electrische dubbellagen zich in vele verschijnselen manifesteert en dat de overeenstemming tussen theorie en experiment zeer bevredigend is.

Discussie:

Dr. J. Schrama vraagt:

a. Van welke orde van grootte is de van de frequentie afhankelijke toeneming van het geleidingsvermogen?

b. Deze van de frequentie afh. toeneming van het geleidingsvermogen impliceert nl. een afnemen van ϵ' met ω . Nu is $\tau = \frac{\epsilon''}{4\pi\lambda c}$ dus ook frequentieafhankelijk geworden. Leidt dit tot 1. inhaerent (smal) spectrum van τ ; of tot 2. falen van de lineaire nawerkings-theorie?

Antwoord:

a. Dit hangt van de concentratie af, zoals uit formule (13) en (14) blijkt. Voor 1/100 normaal oplossingen bedraagt het enkele procenten.

b. De afhankelijkheid van geleidingsvermogen en diëlectrische constante van de frequentie wordt niet door een eenvoudige Debye-functie gegeven, maar strekt zich over een breder gebied uit. Voor de diëlectrische constante geldt bijv.

$$\epsilon_{\omega} - \epsilon_{\omega=\infty} = \frac{A\sqrt{1+(\omega\tau)^2} - 1 - B(\omega\tau)\sqrt{1+(\omega\tau)^2} + C}{\omega\tau[D+(\omega\tau)^2]}$$

waarin A, B, C en D constanten zijn, die van aard en concentratie van de electrolyt afhangen.

Dr. IJ. Haven vraagt:

Wanneer het relaxatie-effect niet geldt voor diffusie maar wel voor electrische geleiding, zal niet aan de relatie van Einstein ($D = \beta kT$) zijn voldaan. Zijn er ook diffusie-metingen (bij voorkeur met isotopen) bekend, waaraan de relatie van Einstein is getoetst?

Antwoord:

Daar de relatieve beweging van kationen en anionen verschillend is bij de meting van geleidingsvermogen, van diffusie en van zelfdiffusie is niet te verwachten, dat aan de Einstein-relatie voldaan zal zijn.

Dr. A. H. Bloksma merkt naar aanleiding hiervan op:

Bij de zelfdiffusie in electrolyten speelt de relaxatie een rol, doordat er meer dan twee ionen bij betrokken zijn. Voorzover

deze zelfdiffusie gemeten is, is hij in voldoende overeenstemming met hetgeen men uit de equivalent-geleidingsvermogens kan berekenen.

Antwoord:

Inderdaad zijn de diffusiecoëfficiënten voor gewone diffusie en voor zelfdiffusie verschillend en moet bij de zelfdiffusie wel met het relaxatie-effect rekening worden gehouden. De belangrijkste theoretische beschouwing over zelfdiffusie is van de hand van *L. Onsager* (Ann. N.Y. Acad. Sci. **46**, 241 (1945)). In een recent artikel van *A. W. Adamson* (J. Phys. Chem. **58**, 514 (1954)) wordt een overzicht over theorie en experimenten gegeven, waaruit blijkt, dat de nauwkeurigheid van zelfdiffusiemetingen nog te veel te wensen overlaat om van een geslaagde toetsing der theorie te kunnen spreken. Men kan hoogstens constateren, dat de experimenten binnen de vrij grote proeffout niet met de theorie in strijd zijn.

Dr. J. van Dranen vraagt:

De (Lennard-Jones)-potentiaal tussen 2 moleculen kan direct bepaald worden uit de viscositeit of meer indirect, maar nauwkeuriger, uit compressibiliteitsmetingen. Mag ik U nu vragen, daar U toch over de viscositeit van colloïdale oplossingen hebt gesproken, of er een reële mogelijkheid bestaat de *A* uit de formule voor de van der Waals-London-krachten tussen colloïdale deeltjes met behulp van deze metingen experimenteel te bepalen?

Antwoord:

In beginsel zou de *A* te bepalen zijn uit de coëfficiënt *p* van de kwadratische term in de relatie tussen viscositeit en concentratie ($\eta_{rel} = 1 + \frac{5}{2}pc + pc^2$). De zuiver hydrodynamische bijdrage in deze coëfficiënt is echter nog steeds niet met zekerheid berekend, zelfs niet voor exact bolvormige deeltjes, zodat men over de van der Waals-bijdrage die waarschijnlijk kleiner dan de hydrodynamische bijdrage zal zijn, weinig kan zeggen. Wel is

heel duidelijk een bijdrage van de ver-reikende elektrische afstoting tot deze coëfficiënt gevonden, maar hier heeft men het voordeel dat de lading der deeltjes en de dikte der ionen-atmosfeer, op onafhankelijke wijze gevarieerd kunnen worden, terwijl analoge variaties voor de van der Waals-kracht veel moeilijker zijn aan te brengen.

Drs. G. W. van Oosterhout vraagt:

Mag men in de bewegingsvergelijking voor micellen ondanks de grote massa de term massa \times versnelling buiten beschouwing laten?

Antwoord:

Voor zover mij bekend, zijn de aanlooptijden, die samenhangen met de traagheid der deeltjes nog nooit gemeten. Een globale beschouwing geeft voor deze aanlooptijd de formule $\tau = m/6\pi\eta a$ waarin *m* de massa en *a* de straal der deeltjes is. Voor ionen wordt dit ongeveer 10^{-14} sec, voor midellen 10^{-11} a 10^{12} sec dus ver buiten de in deze voordracht beschouwde meetgebieden.

Prof. Dr. C. J. F. Böttcher vraagt:

Zou men bij eiwitten niet kunnen vaststellen of het relaxatie-verschijnsel al of niet aan Zwitterionen toegeschreven moet worden door bij verschillende temperaturen te meten?

Antwoord:

Er zijn in beginsel zeker verschillende mogelijkheden om dipool-relaxatie van ionenatmosfeerrelaxatie te onderscheiden, maar er is onvoldoende systematisch naar gezocht. Het dielectrische onderzoek is bij voorkeur aan isoëlectrische eiwitten in weinig electrolytbevattende media gedaan. De daarbij gevonden effecten berusten waarschijnlijk op dipoolorientatie (hetgeen nog niet de oriëntatie van het gehele eiwitmolecule met zich mee behoort te brengen). Voor een nader onderzoek zou variatie van de pH, van het electrolytgehalte en van de temperatuur interessant zijn.

- 1) *Debye, P.* en *Hückel, E.*, *Physik. Z.* **24**, 185, 305 (1923).
- 2) *Harned, H. S.* en *Owen, B. B.*, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, New York 1943.
- 3) *Zie Harned en Owen*, l.c. p. 64.
- 4) *Wien, M.*, *Ann. Physik.* [4] **83**, 327 (1927); **85**, 795 (1928); *Physik. Z.* **28**, 834 (1927); **29**, 751 (1928).
- 5) *Debye, P.* en *Falkenhagen, H.*, *Physik. Z.* **29**, 121, 401 (1928); *Z. Elektrochem.* **34**, 562 (1928).
- 6) *Wilson, W. S.*, *Diss. Yale University*, 1936.
- 7) *Falkenhagen, H.* en *Dole, M.*, *Z. physik. Chem.* **B 6**, 159 (1929); *Physik. Z.* **30**, 611 (1929); *Falkenhagen, H.*, *ibid.* **32**, 365, 745 (1931); *Falkenhagen, H.* en *Vernon, E. L.*, *ibid.* **33**, 140 (1932).
- 8) *Onsager, L.* en *Fuoss, R. M.*, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932).
- 9) *Hermans, J. J.*, *Rec. trav. chim.* **56**, 635 (1937).
- 10) *Overbeek, J. Th. G.*, *diss. Utrecht* 1941; *Kolloidchem. Beih.* **54**, 287 (1943); *Philips Research Repts* **1**, 315 (1946); *Advances in Colloid Sci.* **3**, 97-135 (1950).

- 11) *Booth, F.*, *Nature* **161**, 83 (1948); *Proc. Roy. Soc. London A* **203**, 514 (1950).
- 12) *Schmidt, G.* en *Erkkila, A. V.*, *Z. Elektrochem.* **42**, 737, 781 (1936).
- 13) *Malsch, J.* en *Hartley, G. S.*, *Z. physik. Chem. A* **170**, 321 (1934).
- 14) *Kruijt, H. R.* en *Kunst, H.*, *Kolloid-Z.* **91**, 1 (1940).
- 15) *Errera, J.*, *J. phys. radium* (6) **3**, 401 (1922); **4**, 225 (1923); **9**, 307 (1928); *Kolloid-Z.* **31**, 59 (1922); **32**, 157, 373 (1923).
- 16) *Smoluchowski, M. von*, *Kolloid-Z.* **18**, 194 (1916).
- 17) *Booth, F.*, *Proc. Roy. Soc. London A* **203**, 533 (1950).
- 18) *Kuhn, W.*, *Kuenzle, O.*, en *Katchalsky, A.*, *Bull. soc. chim. Belges* **57**, 421 (1948); *Helv. Chim. Acta* **31**, 1994 (1948); *Fuoss, R. M.* en *Strauss, U. P.*, *J. Polymer Sci.* **3**, 246 (1948); *Hermans, J. J.* en *Overbeek, J. Th. G.*, *Bull. soc. chim. Belges* **57**, 154 (1948); *Rec. trav. chim.* **67**, 761 (1948); *Harmen, G. J.*, *Schooten, J. van*, en *Overbeek, J. Th. G.*, *J. Colloid Sci.* **8**, 64, 72 (1953); **10**, 120 (1955).

