

14 N
32

ELECTROPHORETISCHE SNELHEID EN
ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN
VAN NATRIUM-CARBOXY-METHYL-
CELLULOSE IN OPLOSSING

P. J. NAPJUS



ELECTROPHORETISCHE SNELHEID EN
ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN
VAN NATRIUM-CARBOXY-METHYL-
CELLULOSE IN OPLOSSING

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS. EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP
GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR. S. E. DE JONGH, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER GENEESKUNDE, TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS. EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 23 APRIL 1958 TE 15 UUR

DOOR

PETRUS JAN NAPJUS
GEBOREN TE SLOCHTEREN IN 1920

UITGEVERIJ EXCELSIOR - ORANJEPLEIN 96 - 'S-GRAVENHAGE

Promotor: Prof. Dr. A. J. Staverman

Het is mij een groot genoegen, op deze plaats mijn erkentelijkheid tot uitdrukking te kunnen brengen aan Prof. Dr. J. J. Hermans, onder wiens leiding dit proefschrift bewerkt werd, voor de belangstelling welke hij voor het onderzoek en voor mij persoonlijk toonde. Het spijt mij oprecht, dat hij door zijn vertrek naar de Verenigde Staten niet meer in staat was, als mijn promotor op te treden.

Prof. Dr. A. J. Staverman wil ik hierbij mijn dank uitspreken voor zijn bereidwilligheid, mijn promotor te willen zijn. Ik stel het zeer op prijs dat hij, ondanks drukke werkzaamheden tengevolge van zijn ambtsaanvaarding, tijd heeft genomen om het manuscript te beoordelen.

Het onderwerp, in dit proefschrift beschreven, vormde een onderdeel van het programma van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie, Werkgroep Macromoleculen.

De schrijver spreekt hiermede zijn dank uit voor de gelegenheid die hem als medewerker van deze Stichting geboden werd, dit onderzoek ten uitvoer te brengen.

INHOUD

| | |
|---|----|
| Inleiding | 7 |
| Hoofdstuk I. Theorie van het statistische kluwenmodel | 9 |
| 1. Vorm en afmetingen van het ongeladen kluwenvormige molecuul in oplossing | 9 |
| 2. Vorm en afmetingen van het polyelectrolyt-molecuul in oplossing | 10 |
| Hoofdstuk II. Gebruikte stoffen | 15 |
| 1. Zuivering van de stoffen | 15 |
| 2. Karakterisering | 17 |
| 3. De bereiding van water met laag specifiek geleidingsvermogen | 19 |
| 4. Verdunningstechniek | 21 |
| Hoofdstuk III. Viscosimetrie | 23 |
| 1. Inleiding | 23 |
| 2. Viscositeitstheorie van Debye en Bueche | 25 |
| 3. Berekening van R , ζ , σ en p met behulp van de theorie van Debye en Bueche | 27 |
| 4. Experimenteel gedeelte | 29 |
| 5. Vergelijk met enkele theorieën | 33 |
| Hoofdstuk IV. Electrophorese | 39 |
| 1. Inleiding | 39 |
| 2. Binding van tegen-ionen | 40 |
| 3. Theorie van de electrophorese-meting | 41 |
| 4. De electrophoretische snelheid van kluwenvormige polyelectrolyt-ionen | 46 |
| 5. Toepassing van de door Lifson berekende potentiaalverdeling op de electrophorese-snelheid | 49 |
| 6. Relaxatie-effect | 54 |
| 7. Experimenteel gedeelte | 55 |
| 8. Discussie van de resultaten | 59 |
| Hoofdstuk V. Electrisch geleidingsvermogen | 62 |
| 1. Inleiding | 62 |
| 2. Relaxatie-effect | 63 |
| 3. Experimenteel gedeelte | 64 |
| 4. Discussie van de resultaten | 67 |
| Hoofdstuk VI. Lichtverstrooiing | 79 |
| Samenvatting | 80 |
| Summary | 82 |
| Literatuur | 84 |

INLEIDING

Hoewel in de loop van de laatste 20 jaar veel aan inzicht betreffende de eigenschappen van polyelectrolyten gewonnen is, heeft men betrekkelijk weinig aandacht besteed aan het onderzoek van de elektrokinetische eigenschappen van kluwenvormige macro-ionen. Wel heeft de electrophorese van proteïnen vele onderzoekers intensief beziggehouden, onder andere vanwege het belang van deze methode bij het scheiden van mengsels van biologisch belangrijke stoffen en de bepaling van het isoelectrisch punt van de componenten van deze mengsels.

Begint men echter aan een literatuurstudie met betrekking tot het electrisch geleidingsvermogen en de electrophorese van kluwenvormige polyelectrolyt-ionen, dan blijkt al spoedig, dat gegevens hierover zeer sporadisch te vinden zijn. Zo werd het electrisch geleidingsvermogen van natrium-carboxymethylcellulose gemeten door Sadhan Basu & P. Ch. Das Gupta (1952) doch in afwezigheid van laag-moleculair zout, terwijl een discussie over de theorie bijna geheel ontbreekt. Waarnemingen betreffende het transportgetal en de beweeglijkheid van polyelectrolyt-ionen zijn verricht door F. T. Wall & R. H. Doremus (1954). Electrophorese-experimenten werden beschreven door Alfrey en medewerkers (1950)(1952) die enkele copolymeren onderzochten, doch hun conclusies blijven zeer algemeen. Fitzgerald en Fuoss (1954) gebruikten poly-4-vinyl-N-n-butylpyridiniumbromide, maar zij beschouwen zelf hun waarnemingen niet als beslissend en geven geen theoretische beschouwingen. Typerend voor de situatie is wel dat in het bekende boek van Stuart „Die Physik der Hochpolymeren" (1953) slechts anderhalve bladzijde gewijd wordt aan het electrisch geleidingsvermogen en de electrophorese van polyelectrolyten.

Sedert 1955 zijn echter enkele artikelen verschenen waarin getracht wordt het electrisch geleidingsvermogen en de electrophorese van kluwenvormige polyelectrolytmoleculen in oplossing exact te beschrijven: Hermans & Fujita (1955), Fujita & Hermans (1955), Hermans (1955), Overbeek & Stigter (1956) en Longworth & Hermans (1957). Behalve in het laatst genoemde artikel worden geen experimenten vermeld, zodat het ons gerechtvaardigd leek, de besproken eigenschappen aan een polyelectrolyt te meten, waardoor informatie verkregen zou kunnen worden over die punten in de theorie, welke nog nadere uitwerking behoeven.

In dit proefschrift worden de resultaten van metingen aan Na-carboxymethylcellulose beschreven en conclusies getrokken welke beogen, de tekortkomingen van de theorie en mogelijke oorzaken hiervan aan te geven. Het zal blijken, dat de ingewikkelde aard

van de hydrodynamische wisselwerking en de intra- en intermoleculaire interactie een zeer complex beeld geeft, zodat aan een exacte analyse van de metingen voorlopig nog grote moeilijkheden in de weg zullen staan. Vooral de binding van tegen-ionen aan het polyelectrolyt-ion, op originele wijze door Huizinga, Grieger & Wall (1950) met behulp van een Na-isotoop onderzocht, is een zeer onzekere factor en de opvatting van van Duin (1957), dat de mate van deze binding afhankelijk is van de deelnemende ionen, lijkt ons zeer zeker gerechtvaardigd.

Wij zullen in Hoofdstuk I allereerst een beknopte beschouwing laten volgen over de vorm en de afmetingen van een polymeermolecuul in oplossing, waarna wij de invloed van vast gebonden ladingen, die gelijkmatig langs de keten verdeeld zijn, zullen bespreken. Hierbij beperken wij ons tot het statistische kluwen, terwijl vertakkingen van de keten afwezig worden verondersteld. In Hoofdstuk II zal de zuivering en karakterisering van de gebruikte stoffen beschreven worden. Daarna volgt in Hoofdstuk III het viscosimetrisch gedeelte en de berekening van de afmetingen van de Na-CMC-moleculen in oplossing. De electrophorese en het electrisch geleidingsvermogen van de onderzochte stoffen zullen respectievelijk in de Hoofdstukken IV en V behandeld worden, waarna in Hoofdstuk VI de uitgevoerde lichtverstrooiingsexperimenten vermeld worden.

Hoofdstuk I

THEORIE VAN HET STATISTISCHE KLUWENMODEL

§ 1. *Vorm en afmetingen van het ongeladen kluwenvormige molecuul in oplossing*

Zowel de natuurlijke als de synthetische polymeermoleculen worden gevormd door een keten van identieke groepen, de monomere eenheden. Stelt men zich een monomere groep voor als een bolletje en de valentiebinding, waarmee deze monomere eenheden aan elkaar verbonden zijn, als een staafje, dan is de hoek θ , waaronder elk staafje aangelegd wordt, constant. Hierbij wordt afgezien van fluctuaties. De lengte van de staafjes is eveneens constant en gelijk aan de lengte van de binding. Laten wij nu veronderstellen een dimeer voor ons te hebben, dus één staafje met de bijbehorende twee bolletjes. Het derde staafje zal dan zijn plaats moeten kiezen op een kegel, waarvan de top in het tweede bolletje is gelegen en waarvan de tophoek gelijk is aan het supplement van hoek θ . In werkelijkheid zal niet elke positie op de kegelmantel even waarschijnlijk zijn, aangezien rotatie om een enkele band, in ons geval het eerste staafje, door sterische belemmering bemoeilijkt kan worden, maar ondanks dat zullen meestal enkele standen mogelijk zijn. Hetzelfde geldt voor elke volgende monomere eenheid, zodat het aantal mogelijke configuraties voor het gehele molecuul snel met het aantal monomeren toeneemt. Dit grote aantal maakt het mogelijk, statistische methoden toe te passen en het blijkt, dat met de aldus berekende afmetingen de eigenschappen van kluwenvormige macromoleculen dikwijls uitstekend beschreven kunnen worden.

De complicaties, veroorzaakt door de belemmering van de vrije rotatie om enkele banden, zijn door gebruik te maken van het statistisch ketenelement, ingevoerd door W. Kuhn (1934), op eenvoudige wijze te omzeilen. Het polymeermolecuul wordt dan vervangen door N elementen van lengte A en wel zodanig, dat de orientatie van elk element onafhankelijk wordt van de rotatiebelemmering. Het aantal monomere eenheden in elk statistisch ketenelement wordt bepaald door het type polymeer. Door de invoering van dit model is het mogelijk geworden de berekeningen van de vorm en de afmetingen van het polymeermolecuul in oplossing terug te brengen tot een „random flight“-probleem: de stand waaronder elk volgend statistisch ketenelement aan het molecuul wordt aangebouwd wordt volkomen aan het toeval overgelaten en de waarschijnlijkheid, het ene uiteinde van het molecuul te vinden op afstand h van het andere uiteinde, is evenredig aan het aantal con-

figuraties, die deze afstand tot resultaat hebben; men vindt

$$W(h) dh = C dh h^2 \exp(-3h^2/2NA^2). \quad (1)$$

Beschouwen we nu een groot aantal van soortgelijke polymeermoleculen, dan is het gemiddelde kwadraat van de afstand tussen de ketenuiteinden te vinden door een eenvoudige integratie:

$$h_0^2 = \int dh h^4 \exp(-3h^2/2NA^2) / \int dh h^2 \exp(-3h^2/2NA^2) \quad (2)$$

De index 0 in h_0 duidt op de ongeladen toestand van het molecuul. De integraties moeten worden uitgevoerd van 0 tot NA , doch daarvoor waarden van h die groot zijn ten opzichte van $AN^{\frac{1}{2}}$ de exponent zeer klein is, mogen we zonder bezwaar integreren van 0 tot ∞ . Het antwoord luidt:

$$h_0^2 = NA^2 \quad (3)$$

Debye (1946) heeft aangetoond, dat het voor de discussie van het grensviscositeitsgetal (zie definitie in Hoofdstuk III) van voordeel is een grootheid R in te voeren, gedefinieerd door de uitdrukking

$$R^2 = (5/3N) \sum_{k=1}^N (r_k^2)_{\text{gem}} \quad (4)$$

waarin r_k de afstand voorstelt tussen het zwaartepunt van het molecuul en het statistische ketenelement met het rangnummer k . Ook voor de theorie van de lichtverstrooiing door polymeeroplossingen is deze definitie zeer bruikbaar. Het is daarom van belang, het verband tussen R en h_0 af te leiden. Debye vond:

$$R^2 = (5/18)NA^2 = (5/18)h_0^2 \quad (5)$$

Hieruit volgt dat $R = 0,53 h_0$, zodat h_0 de effectieve diameter van het molecuul genoemd zou kunnen worden. Verg. (5) volgt als bijzonder geval uit de hieronder te bespreken theorie van Hermans & Overbeek.

§ 2. *Vorm en afmetingen van het polyelectrolytmolecuul in oplossing.*

Voortbouwende op de statistische methoden, die voor de polymeermoleculen zulke belangrijke resultaten opleverden, is men erin geslaagd ook de macromoleculen die, regelmatig langs hun keten verdeeld, ladingen dragen, in de berekeningen te betrekken. Door de electrostatische afstoting van ladingen met gelijk teken zullen grotere waarden van h waarschijnlijker worden: het molecuul expandeert. Volgens Kuhn en Gr \ddot{u} n (1942) wordt de electrostatische vrije energie in rekening gebracht door verg. (1) te vervangen door:

$$W(h) dh = C dh h^2 \exp(-3h^2/2NA^2 - F_{e1}/kT) \quad (6)$$

Het gemiddelde kwadraat van h wordt gevonden door een integratie, analoog aan verg. (2). Is nu F bekend als functie van h , dan is de oplossing van dit probleem mogelijk. Kuhn, Künzle, Katchalsky & Gillis (1948, 1949, 1950) berekenen F_{e1} in het geval, dat laag-moleculair zout en tegen-ionen afwezig zijn, en alleen voor zeer verdunde oplossingen. Volgens hen is de electrostatische vrije energie voor een gegeven afstand tussen de uiteinden van het molecuul:

$$F_{e1} = (Z^2 e^2 / N^2 \epsilon) \sum_{k \neq i} (1/r_{ik})_{\text{gem}} \quad (7)$$

Hierin stelt ϵ de dielectrische constante van het medium voor, r_{ik} de afstand tussen de elementen i en k , e de elementaire ladings-eenheid en Z het aantal ladingseenheden per polyelectrolyt-ion. Katchalsky en Gillis vinden daaruit de benadering:

$$F_{e1} = (Z^2 e^2 / \epsilon h) [\ln(3h^2/2h_0^2) + 1] \quad (8)$$

Men beschouwt nu slechts die waarde van h , die de exponent in verg. (6) maximaal maakt, zodat

$$h^3 = (Z^2 e^2 h_0^2 / 3 \epsilon kT) [\ln(3h^2/2h_0^2) - 1] \quad (9)$$

De factor tussen rechte haken mag als constant beschouwd worden wanneer h groot is ten opzichte van h_0 zodat

$$h^3 = C \cdot Z^2 e^2 h_0^2 / \epsilon kT \quad (10)$$

Het is duidelijk, dat de verg. (9) en (10) voor $Z = 0$ alle zin verliezen, terwijl ook de voorwaarde, dat $h \gg h_0$ moet zijn en het verwaarlozen van laag-moleculair zout en tegen-ionen deze afleiding veel aan waarde doet verliezen.

De theorie, ontwikkeld door Hermans en Overbeek (1948), bezit deze nadelen niet. In dit artikel wordt beschreven hoe de electrostatische vrije energie en de straal van het molecuul berekend kunnen worden zowel voor het geval dat geen laagmoleculair electrolyt aanwezig is als voor oplossingen waarin ook kleine ionen, niet afkomstig van het polyelectrolyt, aanwezig zijn. Zij tonen tevens aan dat de berekeningen practisch onafhankelijk zijn van de ladingsverdeling in het polyelectrolytmolecuul. Vervanging van een constante ladingsdichtheid door een Gaussverdeling veroorzaakt een verandering in de berekende vrije energie van enkele procenten.

Zonder bezwaar kunnen wij dus een constante ladingsdichtheid aannemen, zodat $\rho = 3Ze/4\pi R^3$. In afwezigheid van laag-moleculair electrolyt wordt verondersteld dat de elektrische potentiaal voldoet aan de vergelijking van Poisson:

$$\begin{aligned}\Delta\psi &= -4\pi\rho/\epsilon & r < R \\ \Delta\psi &= 0 & r > R\end{aligned}\quad (11)$$

De randvoorwaarden luiden: ψ overal eindig en $\psi = 0$ voor $r = \infty$; ψ en $d\psi/dr$ continu voor $r = R$.

De oplossing is:

$$\begin{aligned}\psi &= (Ze/2\epsilon R^3)(3R^2 - r^2) & r < R \\ \psi &= Ze/\epsilon r & r > R\end{aligned}\quad (12)$$

De electrostatistische vrije energie wordt gevonden door integratie van $\frac{1}{2} \rho\psi$ over het volume van het molecuul:

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int_0^R \rho\psi 4\pi r^2 dr = (3/5)Z^2e^2/\epsilon R \quad (13)$$

Met de voorwaarde dat $h \ll NA$ is, waaraan in de meeste gevallen voldaan is, vinden Hermans en Overbeek uit statistische overwegingen voor de straal van het molecuul

$$R^2 = (5/36)NA^2 (1 + h^2/NA^2) = (5/36)(h_0^2 + h^2) \quad (14)$$

Tevens volgt hieruit verg. (5), daar voor ongeladen moleculen $h = h_0$. Met verg. (13) en (14) is h^2 te berekenen uit de vergelijking:

$$h^2 = \int dh h^4 \exp(-3h^2/2h_0^2 - F/kT) / \int dh h^2 \exp(-3h^2/2h_0^2 - F/kT) \quad (15)$$

Hermans en Overbeek voerden de integraties grafisch uit, doch vonden tevens dat h^2 met uitstekende benadering gegeven wordt door de vergelijking

$$y^3(y^2 - 2)(y^2 - 1)^{-1} = \beta/3 \quad (16)$$

waarin

$$y^2 = (36/5) R^2/NA^2 = 1 + h^2/h_0^2 \quad (17)$$

$$\beta = (18/5\sqrt{5})Z^2e^2/\epsilon kTA\sqrt{N} \quad (18)$$

Om verg. (16) op te lossen kan een grafische voorstelling gemaakt worden van y^2 als functie van $\beta/3$. De waarde van y^2 , behorende bij een bepaalde waarde van β , is dan practisch gelijk aan $(y^2)_{gem}$.

In aanwezigheid van laag-moleculair zout wordt de potentiaal ψ geacht te voldoen aan de Poisson-Boltzmann vergelijking:

$$\Delta\psi = -(4\pi/\epsilon)(\rho + \sum_i e_i n_i) \quad (19)$$

Hierin is n_i het aantal ionen per volume-eenheid van de soort i en met lading e_i . Veronderstellen wij $e_i\psi/kT \ll 1$ dan is de Debye-Hückel-benadering toegestaan en

$$n_i = c_i \exp(-e_i \psi / kT) \cong c_i(1 - e_i \psi / kT) \quad (20)$$

waarin c_i het aantal ionen van de soort i per volume-eenheid op zeer grote afstand van het polyelectrolyt-ion voorstelt. Door invoering van de reciproke karakteristieke lengte van de Debye-Hückel-theorie

$$\kappa^2 = (4\pi/\epsilon kT) \sum_i c_i e_i^2 \quad (21)$$

en de eis $\sum_i c_i e_i = 0$ gaat verg. (19) over in

$$\Delta \psi - \kappa^2 \psi = -4\pi\rho/\epsilon \quad (22)$$

Oplossing van deze differentiaalvergelijking met dezelfde grensvoorwaarden als bij de oplossing van verg. (11) gebruikt, leidt tot

$$\psi = \frac{4\pi\rho}{\epsilon\kappa^2} - \frac{4\pi\rho}{\epsilon\kappa^3} e^{-\kappa R} (1 + \kappa R) \frac{\sinh(\kappa r)}{r} \quad r \leq R \quad (23)$$

$$\psi = \frac{2\pi\rho}{\epsilon\kappa^3} [(1 + \kappa R) e^{-\kappa R} - (1 - \kappa R) e^{\kappa R}] \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad r \geq R \quad (24)$$

Integratie van $\frac{1}{2} \rho \psi$ over het volume van het polyelectrolytmolecuul levert voor de electrostatische vrije energie een uitdrukking, die met goede benadering door de volgende interpolatie-formule kan worden vervangen:

$$F_{e1} = (3/5)(Z^2 e^2 / \epsilon R)(1 + 0,6p + 0,4p^2)^{-1} \quad (25)$$

waarin $p = \kappa R$. Zoals bekend uit de theorie van de sterke electrolyten heeft $1/\kappa$ de dimensie van een lengte. Het blijkt namelijk uit de theorie van Debye en Hückel dat de potentiaal rond een ion gegeven wordt door een uitdrukking van de gedaante $\psi = (C/r) \exp(-\kappa r)$ zodat $1/\kappa$ de afstand aangeeft waarop de functie $(r\psi)$ gedaald is tot op $1/e$ van de waarde die zij voor $r = 0$ bezit. De grootte p geeft dus de verhouding tussen de straal van het ion en de dikte van de dubbellaag. Is p groot, dan is de dikte van de dubbellaag klein, en omgekeerd. Met toenemende ionensterkte wordt de dikte van de dubbellaag geringer.

Met gebruik van verg. (25) in verg. (15) komt men op analoge wijze als uiteengezet voor het geval van afwezigheid van laag-moleculair zout tot de uitdrukking

$$y^3(y^2 - 2)(y^2 - 1)^{-1} \cdot (1 + 0,6p + 0,4p^2)(1 + 1,2p + 1,2p^2)^{-1} = \beta/3 \quad (26)$$

y en β worden gegeven door verg. (17) en (18).

Over verg. (26) is op te merken dat grote p , dus grote ionensterkte, leidt tot de formule $y^2 - 2 = 0$, dus $y^2 = 2$. Uit verg. (17) volgt dan direct $R^2 = (5/18)NA^2$ en $h = h_0$, zoals het behoort. Hetzelfde resultaat verkrijgt men door substitutie van $Z = 0$. Voor $\kappa = 0$ volgt uit verg. (26) onmiddellijk verg. (16), in overeenstem-

ming met het geval van afwezigheid van laag-moleculair zout.

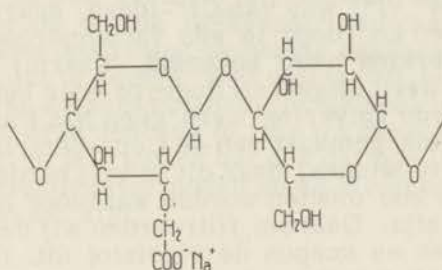
Het lijkt ons nuttig, hierbij nogmaals op te merken, dat de bovenstaande theorie zijn geldigheid verliest wanneer h niet veel kleiner is dan NA , terwijl de electrostatische potentiaal voldoende klein moet zijn om de benadering van Debye en Hückel te mogen toepassen. Wij menen, dat het door ons onderzochte Na-CMC aan deze eisen voldoet; zelfs voor zeer kleine ionensterkte is door Pals (1952) gevonden dat de beschreven theorie in goede overeenstemming met de experimenten is, hoewel in dat geval het molecuul het sterkst zal afwijken van het door Hermans en Overbeek veronderstelde model. Ten gevolge van de kleine waarde van κ is de wolk van tegen-ionen om elke vast-gebonden lading veel groter en ijler dan bij grote ionensterkten, zodat door de electrostatische afstoting geen zekerheid meer bestaat over de bol-vorm van het kluwen. Ook kan de electrostatische potentiaal in dit geval een waarde aannemen, die de toepassing van de Debye-Hückel-benadering gevaarlijk maakt.

Hoofdstuk II

GEBRUIKTE STOFFEN

§ 1. Zuivering van de stoffen

Gebruik werd gemaakt van twee monsters voorgezuiverd natriumcarboxymethylcellulose van de Algemene Kunstzijde Unie te Arnhem, door de fabrikant aangeduid met de nummers 72 en 73. Het Na-CMC heeft, bij voorbeeld, de volgende formule, waarbij een substitutie wordt weergegeven aan de hydroxylgroep van het tweede C-atoom:



De aethervorming kan echter ook plaatsvinden aan de hydroxylgroep van het derde en zesde C-atoom terwijl meerdere substituenten aan één anhydroglucose-eenheid mogelijk zijn.

De gebruikte monsters verschillen in moleculair gewicht en substitutiegraad. Onder substitutiegraad wordt het gemiddeld aantal substituenten per anhydroglucose-eenheid verstaan. Voor wetenschappelijk werk zijn genoemde monsters niet zonder meer bruikbaar, daar zij verontreinigd zijn door vezels en geldeeltjes, waarvan de aanwezigheid verklaard kan worden door de bereidingswijze. Men laat namelijk alkali-cellulose reageren met het Na-zout van α -chlorazijnzuur. Bij de vorming van alkali-cellulose en de daarop volgende carboxymethylering treedt geen uniforme substitutie langs de cellulosevezel op, waardoor het product moleculen bevat die plaatselijk kristallijne gebiedjes vormen. In oplosmiddel gebracht zullen deze moleculen hier onoplosbaar zijn en aan elkaar gehecht blijven door H-bruggen en van der Waals-krachten (zie Ott en Elliot, 1956). De vezels vinden hun oorsprong in zeer slecht gesubstitueerde cellulosevezels, doch deze zijn door centrifugeren gemakkelijk te verwijderen. Wij hebben echter geen methode kunnen vinden, waarmee de geldeeltjes volkomen geëlimineerd konden worden. Na 5 uur centrifugeren van een $\frac{1}{2}$ %-ige oplossing van Na-CMC-72 in een Phywe-

Pirouette (ca. 25.000 g) bleek het onmogelijk, deze oplossing door een glasfilter G4 (porienwijdte 4μ) te filtreren. Volgens een rapport van de AKU kwam men daar tot dezelfde conclusie.

Het Na-CMC-72 werd als volgt gezuiverd: 5 g technisch product werd in 1 liter gedestilleerd water gebracht en 24 uur op de machine geschud. De verkregen oplossing werd gedurende één uur in een Cepa-centrifuge (gesloten cylinder) gecentrifugeerd, daarna door een G3-glasfilter gefiltreerd en in een glazen bak gebracht. Teneinde de viscositeit te verlagen werd 0,5 g NaCl toegevoegd. Vervolgens werd onder krachtig roeren met een trilroerder 8 liter absolute alcohol snel toegegoten. Door dit snelle toevoegen vermijdt men het ontstaan van een zeer onhandelbaar gel. Na drie uur staan was het neergeslagen polyelectrolyt voldoende uitgezakt om afhevelen van een grote hoeveelheid vloeistof te veroorloven. De Na-CMC werd afgescheiden van de rest van de vloeistof door continu doorvoeren door een „klär“-cylinder in de Cepa-centrifuge. Het polyelectrolyt werd vervolgens gewassen in 80%-alcohol tot het vrij was van Cl^- -ionen, daarna met absolute alcohol en aether en gedroogd in een vacuümdroogstoof bij 40°C . Deze gehele bewerking werd herhaald, waarbij nog maar zeer weinig substantie werd uitgecentrifugeerd vóór het neerslaan met alcohol. Bij de derde zuivering werd geen NaCl meer toegevoegd en werd geen gebruik gemaakt van de Cepa-centrifuge om het gezuiverde product te winnen, daar dit in vrij harde brokken uit de cylinder gebroken zou moeten worden waardoor het wassen minder effectief zou zijn. Daarom filtreerden wij deze laatste maal door een fijne doek en knepen de vloeistof uit. Daar de later te maken standaardoplossingen nogmaals gecentrifugeerd werden is het geen bezwaar dat door deze doek stof in de oplossingen komt. Hierna werd weer gewassen als de beide vorige keren. Uit 35 g technisch Na-CMC wonnen wij 13 g gezuiverd, helder wit product.

Voor de metingen aan Na-CMC-73 stond ons een monster ter beschikking dat reeds vroeger in het laboratorium gezuiverd was. De hierbij gevolgde methode was in grote trekken gelijk aan de werkwijze hierboven beschreven, met het verschil dat geen gebruik was gemaakt van metalen centrifugebuizen en dat de waterige oplossingen vóór het neerslaan met alcohol gedurende 2 uur verwarmd werden tot ca. 80°C om beter oplossen te bewerkstelligen. Met betrekking tot deze beide verschillen willen wij het volgende opmerken:

Ott en Spurlin (1956) wijzen erop, dat verwarming van Na-CMC-oplossingen boven 50°C een irreversibele afname van de viscositeit veroorzaakt. Om dit gegeven te toetsen verwarmden wij een oplossing van Na-CMC-72 gedurende drie uur op 80°C . De uitlooptijd in een Ubbelohde-viscosimeter, die vóór het verwarmen 690 sec. bedroeg, nam af tot 515 sec. Hieruit blijkt wel hoe voorzichtig men dient te zijn met het vergelijken van metingen aan dezelfde soort polymeer, indien deze metingen niet aan dezelfde gezuiverde fractie geschied zijn. Dit werd reeds door Trap (1953) ondervonden toen hij zijn resultaten trachtte te vergelijken met die van Pals (1952).

Met betrekking tot het gebruik van metalen centrifugebuizen moet gezegd worden dat de mogelijkheid bestaat, dat metaal-ionen in oplossing gaan. Dit kan aanleiding geven tot de vorming van metaalcomplexen met het polyelectrolyt. Dergelijke complexen werden door Ott en Elliot (1956) onderzocht. Toen wij dan ook met behulp van meting van de lichtverstrooiing een aanzienlijk te hoog molecuulairgewicht vonden (zie Hoofdstuk VI) schreven wij dit aanvankelijk geheel toe aan het optreden van deze complexen. Het door ons gebruikte monster Na-CMC-73 was echter, tijdens de zuivering althans, niet in aanraking met metaal geweest en vertoonde niettemin een nog sterkere verhoging van het berekende molecuulairgewicht.

Hiervoor zijn twee verklaringen mogelijk: 1) tijdens het fabricageproces zijn de metaalcomplexen reeds gevormd; 2) de vroeger beschreven geldeeltjes veroorzaken een veel te grote lichtverstrooiing. Aangezien de verstrooiing door een deeltje toeneemt met het kwadraat van zijn volume, dus met de 6e macht van zijn straal, is een geringe hoeveelheid verontreiniging van deze aard voldoende om de lichtverstrooiingsmethode onbruikbaar te maken. Een beslissing tussen de beide genoemde oorzaken is zonder meer niet te nemen. Wel willen wij hier nog opmerken dat de oorzaak van de aanwezigheid van geldeeltjes de zeer slechte substitutie van deze deeltjes is, die tot gevolg heeft dat hun lading gering zal zijn. Wij menen dat ook dat hun invloed op de metingen van het geleidingsvermogen en de electrophoretische snelheid slechts klein zal zijn.

§ 2. Karakterisering

Het aequivalentgewicht van beide monsters werd bepaald met behulp van een conductometrische titratie: 0,25 g polyelectrolyt, opgelost in 80 ml water, werd in een titreervaatje gebracht waarna 10 ml 0,1 N NaOH werd toegevoegd. Het mengsel werd magnetisch geroerd en getitreerd met 0,1 N HCl. Na elke toevoeging werd het geleidingsvermogen van het mengsel bepaald met een Philoscoop. Dit geleidingsvermogen, gecorrigeerd voor het volume, werd uitgezet tegen de hoeveelheid toegevoegde HCl en gaf ons zo een grafiek bestaande uit drie rechte lijnen. In het begin van de titratie neemt het geleidingsvermogen af, daar de neutralisatie van NaOH tot gevolg heeft dat snelle OH^- -ionen vervangen worden door minder snelle Cl^- -ionen. Is alle loog geneutraliseerd, dan zal het geleidingsvermogen stijgen bij verdere toevoeging van HCl aangezien de concentratie aan Cl^- -ionen stijgt terwijl de protonen van het zuur door het polyelectrolyt gebonden worden. Zijn alle carboxylaatgroepen omgevormd, dan stijgt bij verdere zuurtoevoeging het geleidingsvermogen sterk. Hierbij trad geen precipitatie op. Volgens Ott en Spurlin (1956) treedt precipitatie van carboxymethylcellulose met een substitutiegraad van 0,3 tot 0,5 op bij een $\text{pH} < 3$.

Uit het snijpunt van beide eerste lijnen is het aantal carboxyl-

groepen, aanwezig in 1 gram polyelectrolyt, te berekenen en dus de hoeveelheid loog die toegevoegd moet worden aan een oplossing ervan om zeker te zijn dat geen carboxylgroepen meer aanwezig zijn. Uit de ligging van beide snijpunten ten opzichte van elkaar is r , het aantal aequivalenten per gram polyelectrolyt, te berekenen en bovendien, als men het molecuulgewicht kent, het aantal vast-gebonden ladingen Z per molecuul, de polymerisatiegraad P en de substitutiegraad. Een kleine onzekerheid blijft bestaan bij het trekken van de drie lijnen daar door hydrolyse een afronding van de hoeken, waaronder de lijnen elkaar snijden, optreedt. Het is daarom aan te raden niet te weinig polyelectrolyt voor de titratie te gebruiken en steeds kleine hoeveelheden HCl tegelijkertijd toe te voegen, zodat men over veel meetpunten beschikken kan. Intussen heeft het vermelden van r in meer dan twee decimalen voor het door ons getitreerde Na-CMC geen zin.

De molecuulgewichten van Na-CMC-72 en -73 werden door Pals (1952) osmometrisch bepaald, dat van Na-CMC-73 door Trap (1953) met behulp van lichtverstrooiing. Het is algemeen bekend dat zelfs herhaaldelijk gefractioneerde polymere stoffen nog een mengsel zijn van moleculen met verschillend molecuulgewicht, zodat het molecuulgewicht van de stof afhankelijk is van de fysische eigenschap door meting waarvan het molecuulgewicht bepaald wordt.

De osmotische druk wordt bepaald door het aantal deeltjes, groot of klein, zodat uit de osmotische druk het zogenaamde aantal-gemiddelde molecuulgewicht gevonden wordt. Deze grootte is gedefinieerd door de formule:

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum (c_i/M_i)} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

waarin c_i de concentratie in g/ml van de moleculen met molecuulgewicht M voorstelt en n het aantal van deze moleculen.

Door meting van de lichtverstrooiing verkrijgt men het gewichts-gemiddelde molecuulgewicht M_w , aangezien de verstrooiing evenredig is met het kwadraat van het volume van een deeltje, zodat een molecuul met hoog molecuulgewicht meer tot de strooiing zal bijdragen dan een molecuul met kleiner molecuulgewicht. Dit gemiddelde is gedefinieerd door

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \quad (2)$$

In de viscositeitstheorie is een derde gemiddelde van belang. Uitgaande van de vergelijking $[\eta] = KM^a$ wordt gevonden:

$$M_\eta = \left(\frac{\sum c_i M_i^a}{\sum c_i} \right)^{1/a} \quad (3)$$

Voor $a = 1$ is dit gemiddelde gelijk aan het gewichtsgemiddelde M_w en daar voor los-gewonden kluwenmoleculen verwacht kan worden dat a dicht bij 1 ligt, zullen wij in de berekeningen met betrekking tot de viscositeitsmetingen, beschreven in Hoofdstuk III, aan het gewichtsgemiddelde M_w de meeste waarde toekennen. Van Na-

CMC-73 was geen gewichtsgemiddelde bekend zodat wij dit hebben berekend met de veronderstelling, dat dezelfde verhouding hiervoor geldt als voor Na-CMC-72, dus $M_w = (86/64)M_n$. In Hoofdstuk III zal blijken dat de berekende molecuulafmetingen in de verschillende oplossingen weinig afhankelijkheid vertonen van het gebruikte gemiddelde.

De karakteriserende gegevens worden in tabel I vermeld.

Tabel I

Karakteriserende gegevens voor Na-CMC-73 en Na-CMC-72

| | $10^3 \cdot r$ | $10^3 \cdot M_n$ | Z_n | $10^3 \cdot M_w$ | Z_w | Subst. graad |
|-----------|----------------|------------------|-------|------------------|-------|--------------|
| Na-CMC-72 | 1,81 | 64 | 115 | 86 | 155 | 0,34 |
| Na-CMC-73 | 2,70 | 150 | 405 | (200) | 540 | 0,56 |

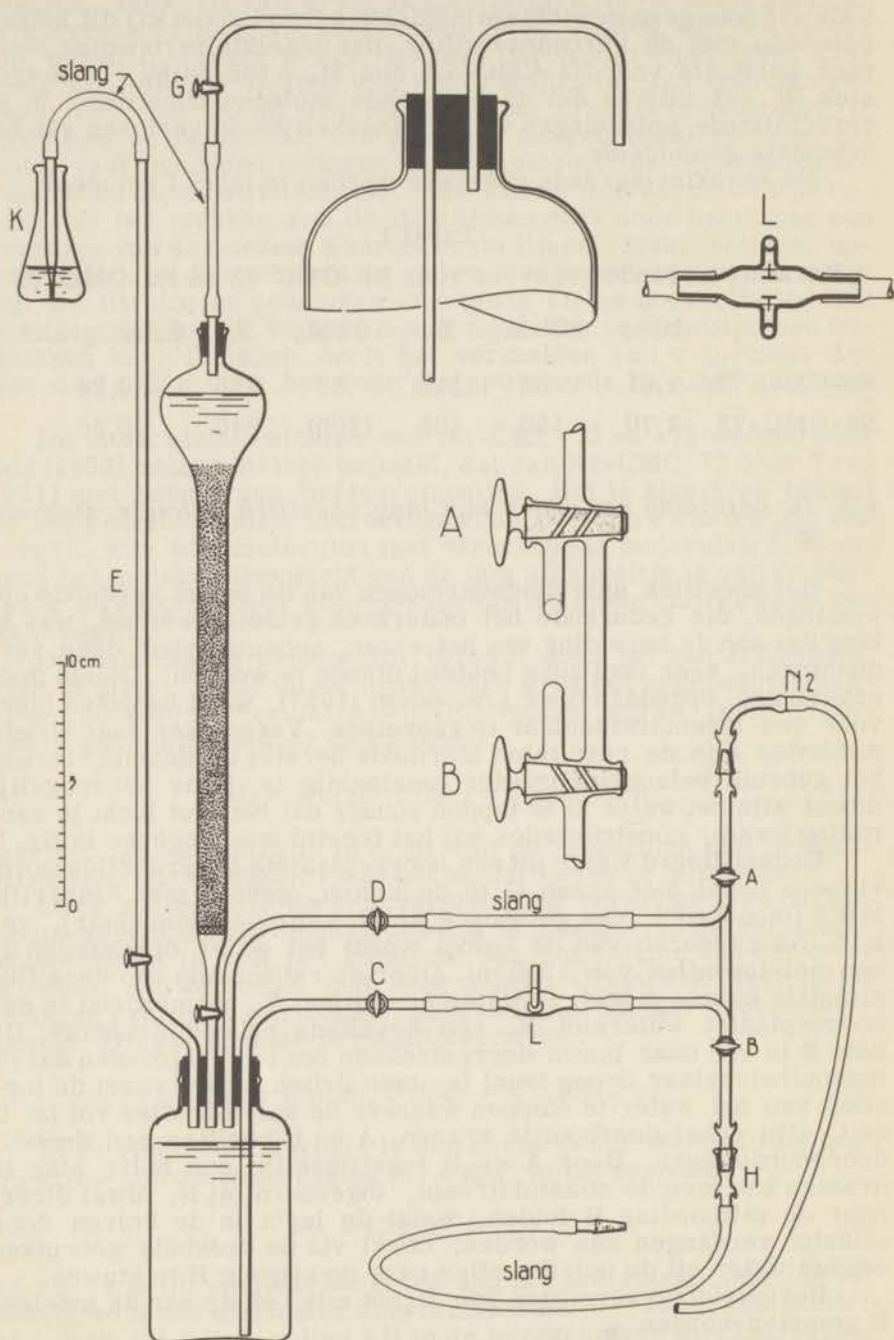
§ 3. *De bereiding van water met laag specifiek geleidingsvermogen*

Het specifiek geleidingsvermogen van de meest verdunde oplossingen, die gedurende het onderzoek gemeten werden, was zo laag dat aan de bereiding van het water, gebruikt voor deze verdunningen, zeer veel zorg besteed diende te worden. Geleid door ervaringen, opgedaan door Longworth (1957), werd besloten hiervoor een ionenuitwisselaar te gebruiken. Vergeleken met andere methoden zijn de resultaten, hiermede bereikt, uitstekend, terwijl het gebruik belangrijk minder omslachtig is. Daar het mogelijk moest zijn het water af te tappen zonder dat het met lucht in aanraking kwam, construeerden wij het toestel weergegeven in fig. 1.

Gedestilleerd water uit een hooggeplaatste voorraadfles wordt via een hevel met kraan G in de kolom, gevuld met Amberlite MB 1 (monobed 1, een gemengde anion-kation-uitwisselaar), geleid. Na passeren van de kolom wordt het water opgevangen in een polytheenfles van 1250 ml. Door de rubberstop van deze fles zijn drie buizen geleid, te weten een uitlaat E, uitmondend in een hooggeplaatst waterslot K, een hevelbuis en een drukbuis. De buis E is ver naar boven doorgetrokken om te verhinderen dat de ionenuitwisselaar droog komt te staan indien men vergeet de toevoer van het water te stoppen wanneer de polytheenfles vol is. D en C zijn enkel-doorboorde kranen, A en B bezitten een dubbel-doorboorde kern. Door A en B tegelijkertijd een halve slag te draaien kan men de stikstofstroom, ingevoerd bij N, ófwel direct naar de uitmonding H leiden, zodat de lucht in de kolven door stikstof vervangen kan worden, ófwel via de drukbuis gebruiken om het water uit de polytheenfles naar de uitgang H te stuwen.

Het geleidingsvermogen kan direct met behulp van de meetcel L gemeten worden.

Na vier maanden continu doorspoelen is het mogelijk, water met een specifiek geleidingsvermogen van $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ te produceren indien men het onmiddellijk aftapt nadat de polytheen-



Figuur 1. Apparaat ter bereiding van water met een laag specifiek elektrisch geleidingsvermogen

fles is volgelopen. Vanzelfsprekend neemt dit geleidingsvermogen snel toe zodra het met een glaswand in aanraking komt; controleproeven leerden dat in een gesloten erlenmeier het geleidingsvermogen in enkele uren was opgelopen tot ca $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Deze waarde bleef daarna echter lang onveranderd. Wij namen dan ook voor alle oplossingen een specifiek geleidingsvermogen van $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ voor het oplosmiddel aan.

§ 4. Verdunningstechniek

Van de gezuiverde stof werd ca. 5 g in één liter water gedurende 24 uur geschud. Hier en in het vervolg zal met water steeds het water met laag geleidingsvermogen bedoeld zijn, bereid zoals hiervoor beschreven. De verkregen oplossing werd één uur in een Pirouette gecentrifugeerd en door een glasfilter G3 gefiltreerd. Een bekend volume hiervan werd in een droogstoof bij 80°C drooggedampt, daarna gedurende 48 uur op 110°C gebracht waarna het gewicht van het residu bepaald werd. Hieruit is de concentratie van de standaard-polyelectrolytoplossing te berekenen.

Om redenen, genoemd in Hoofdstuk III, werd de iso-ionische verdunningstechniek toegepast. In een reeks oplossingen voldoen de concentraties van polyelectrolyt en zout daarbij aan de betrekking:

$$x_0 = x + 10^3 r c m \quad (4)$$

De hierin gebruikte symbolen hebben de volgende betekenis:

c = concentratie van het polyelectrolyt in g/ml;

x = zoutconcentratie in aeq/l;

x_0 = zoutconcentratie in aeq/l voor $c = 0$;

r = aantal aequivalenten per gram polyelectrolyt;

m = een empirische constante, afhankelijk van de soort polyelectrolyt.

De waarde van m wordt viscosimetrisch zodanig bepaald dat het verband tussen η_{sp}/c en c lineair is en blijkt voor Na-CMC gelijk aan 1 te zijn (Pals, 1952).

Elke reeks bestond uit 6 oplossingen, uitgezonderd reeks A (Na-CMC-72) met 8 oplossingen en reeks P (Na-CMC-72) met 9 oplossingen.

De aanduiding der oplossingen geschiedt door de hoofdletter, die een reeks met constante x_0 aangeeft, te voorzien van een indexcijfer.

In de Tabellen II en III wordt de samenstelling van de reeksen weergegeven.

In een automatische buret werd een standaardoplossing NaCl (p.a.) bereid, waarvan de concentratie eveneens door droogdampen en wegen van het residu werd bepaald. De hoeveelheid van beide standaardoplossingen, benodigd voor een te meten oplossing, werd berekend, in een geijkte maatkolf gebracht en aangevuld met water. Ter vermindering van bacteriele aantasting werden

vóór het aanvullen enkele druppels tetra toegevoegd. De oplossingen werden bij 20°C in een ijskast bewaard. Tevens werden alle metingen zo spoedig mogelijk na de bereiding der oplossingen uitgevoerd. Contrôle van de viscositeit en het electrisch geleidingsvermogen na verloop van 4 maanden bracht geen verandering in deze eigenschappen der oplossingen aan het licht.

Tabel II

Na-CMC-73. Polyelectrolyt-concentraties der gemeten oplossingen

| Reeks | $10^3 x_0$ (aeq/l) | opl | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------|-----------------------|--|--------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| A | 0,302 | 10^4 g. ml ⁻¹ 10^7 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 0,120 0,323 | 0,216 0,584 | 0,372 1,01 | 0,559 1,51 | 0,744 2,01 | 0,837 2,26 | 1,12 3,02 |
| B | 0,721 | 10^4 g. ml ⁻¹ 10^7 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 0,431 1,16 | 0,860 2,32 | 1,29 3,48 | 2,14 5,79 | 2,63 7,09 | | |
| C | 3,09 | 10^4 g. ml ⁻¹ 10^6 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 2,31 0,621 | 4,60 1,24 | 6,83 1,85 | 9,17 2,48 | 11,4 3,09 | | |
| D | 7,41 | 10^4 g. ml ⁻¹ 10^6 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 3,88 1,05 | 8,78 2,37 | 13,2 3,56 | 15,8 4,28 | 22,0 5,94 | | |
| E | 9,69 | 10^4 g. ml ⁻¹ 10^6 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 3,69 0,995 | 7,47 2,02 | 11,2 3,03 | 15,4 4,15 | 18,9 5,09 | | |

Tabel III

Na-CMC-72: Polyelectrolyt-concentraties der gemeten oplossingen

| Reeks | x_0 (aeq/l) | opl | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------|--------------------|--|--------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|
| P | 1×10^{-4} | 10^5 g. ml ⁻¹ 10^7 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 0,550 0,099 | 1,38 0,248 | 1,95 0,351 | 2,78 0,500 | 3,46 0,624 | 4,17 0,750 | 4,72 0,850 | 5,55 1,00 |
| Q | 1×10^{-3} | 10^4 g. ml ⁻¹ 10^6 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 0,547 0,098 | 1,30 0,234 | 2,61 0,469 | 3,91 0,704 | 5,22 0,940 | | | |
| R | 1×10^{-2} | 10^3 g. ml ⁻¹ 10^5 aeq. ml ⁻¹ | 0 0 | 0,547 0,098 | 1,30 0,234 | 2,61 0,469 | 3,91 0,704 | 5,22 0,940 | | | |

De pH der oplossingen lag steeds tussen 7 en 9.

Een andere verdunningstechniek werd gebruikt voor de isotonische reeksen A met $x_0 = 0,302 \times 10^{-3}$ en P met $x_0 = 1 \times 10^{-4}$. Beide reeksen zijn zo verdund, dat het raadzaam leek de metingen van het geleidingsvermogen onder stikstof te verrichten. De bereiding van de oplossingen van deze reeksen geschiedde direct in de meetcel en zal in Hoofdstuk V over de meting van het electrisch geleidingsvermogen beschreven worden.

Hoofdstuk III

VISCOSIMETRIE

§ 1. Inleiding

De straal R van de polyelectrolyt-ionen in oplossing werden uit de viscositeit berekend door toepassing van de theorie van Debye en Bueche (1948). Alvorens tot de bespreking van de door ons gevolgde methode over te gaan zullen enkele begrippen uit de viscositeitstheorie worden gedefinieerd.

Bij metingen uitgevoerd in een viscosimeter, waarbij de vloeistof onder invloed van de zwaartekracht door een verticaal geplaatste capillair stroomt, wordt de viscositeit van een oplossing berekend uit de volgende vergelijking:

$$\eta = Kd(t - K'/t)$$

Hierin is t de uitlooptijd in seconden en d de dichtheid van de oplossing; K en K' zijn apparaatconstanten, welke bepaald kunnen worden door meting van de uitlooptijd van vloeistoffen met bekende viscositeit en dichtheid.

De energie, nodig om de stilstaande vloeistof te versnellen tot de snelheid die hij in de capillair heeft, wordt in rekening gebracht door de correctieterm $-KdK'/t$. Indien geen zeer hoge precisie noodzakelijk is kan deze correctie verwaarloosd worden wanneer de capillair tenminste 100 mm lang is, de hoeveelheid vloeistof welke door de capillair stroomt 1 - 2 ml bedraagt en de uitlooptijd van het zuivere oplosmiddel groter is dan 100 sec. Van verdunde polymeeroplossingen is d practisch gelijk aan die van het oplosmiddel zodat met de genoemde condities de viscositeit evenredig is met de uitlooptijd, mits gemeten in dezelfde viscosimeter (E. M. Frith en R. F. Tuckett, 1951)

De relatieve viscositeit η_r wordt verkregen door η te delen door η_0 , de viscositeit van het oplosmiddel.

De specifieke viscositeit η_{sp} geeft de relatieve viscositeitsbijdrage van de opgeloste moleculen en wordt weergegeven door $\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$.

Het viscositeitsgetal wordt bepaald door η_{sp}/c , waarin c de concentratie van de opgeloste stof in g/ml is. Zet men dit viscositeitsgetal in een grafiek uit tegen de concentratie dan wordt het grensviscositeitsgetal (de intrinsieke viscositeit) $[\eta]$ gegeven door het snijpunt van de geëxtrapoleerde curve met de ordinaatas, zodat

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \{(\eta - \eta_0)/\eta_0 c\} \quad (1)$$

Het verband tussen $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ en c is voor niet-geladen polymeermoleculen gewoonlijk lineair waardoor extrapolatie naar $c = 0$ zonder bezwaar is uit te voeren.

De polyelectrolyten vertonen echter een geheel ander gedrag; in afwezigheid van laag-moleculair zout stijgt de curve, met de convexe zijde naar de c -as, bij afnemende concentratie. Is naar verhouding weinig laag-moleculair zout aanwezig dan blijft dit effect kwalitatief bestaan; de curve passeert dan echter een maximum bij afnemende polyelectrolyt-concentratie en daalt bij nog kleiner wordende concentraties. Extrapolatie van deze curves is zeer onzeker. De verklaring van dit gedrag is eenvoudig: wanneer de concentratie van het polyelectrolyt hoog is, zijn de tegen-ionen gedwongen binnen het kluwen te blijven omdat de moleculen elkaar gedeeltelijk overlappen. Hierdoor zullen de vast-gebonden ladingen op het polyelectrolyt geneutraliseerd zijn door de ladingen der tegen-ionen. Naarmate de oplossingen verdunder worden zullen de tegen-ionen meer en meer uit het kluwen wegdiffrunderen, doch tegelijkertijd zullen de kluwens door electrostatische afstoting expanderen. Hierdoor stijgt het viscositeitsgetal. Bij nog grotere verdunning zal het wegdiffrunderen van tegen-ionen steeds moeilijker worden ten gevolge van de hogere netto-lading van het polyelectrolyt-ion zodat het normale concentratie-effect weer de overhand krijgt en het viscositeitsgetal afneemt.

Het blijkt experimenteel dat een lineair verband bestaat tussen $(\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ en c indien de oplossingen zodanig worden samengesteld, dat de polyelectrolyt- en zoutconcentraties voldoen aan de betrekking

$$x_0 = x + 10^3 \text{ rcm}$$

waarin x_0 een constante waarde heeft. Voor de betekenis van de symbolen in deze vergelijking wordt verwezen naar Hoofdstuk II, § 4.

Een reeks oplossingen die voldoet aan deze voorwaarde wordt een iso-ionische reeks genoemd.

Extrapolatie naar $c = 0$ is dus gemakkelijker geworden. Het viscosimetrisch gedrag is dan uiterlijk gelijk aan dat van een ongeladen polymeer in oplossing. Hoewel dit niet experimenteel bewezen is, mag men toch verwachten dat de straal van het ion bij gebruik van deze verdunningsmethode niet veel zal veranderen en wij hebben deze veronderstelling dan ook gebruikt bij onze berekeningen waar dit nodig was.

De begrippen „vrij-doorspoeld molecuul" en „gedeeltelijk-doorspoeld molecuul" verdienen nog een verklaring. Bevindt een kluwenvormig molecuul zich in rust in een stromingsveld dan wordt de wrijvingskracht die dit molecuul ondervindt opgebouwd uit de bijdragen van alle monomere eenheden.

Bij het vrij-doorspoelde molecuul wordt de bijdrage van een bepaalde monomere eenheid niet beïnvloed door de aanwezigheid van de andere monomere eenheden. Elke eenheid levert dus de-

zelfde bijdrage en wel $\vec{k} = \zeta \vec{v}$, waarin \vec{k} de wrijvingskracht per monomere eenheid voorstelt, ζ de monomere wrijvingsfactor en \vec{v} de snelheid van de stroming, waarvan wij het veld homogeen zullen veronderstellen. De wrijvingskracht op het gehele molecuul is in dit geval dus $\vec{K} = P\zeta\vec{v} = f\vec{v}$.

In het gedeeltelijk-doorspoeld kluwenvormige molecuul wordt de snelheid van het medium ten opzichte van de monomere eenheden wel beïnvloed door de aanwezigheid van de anderen. Ten gevolge van de krachten tussen de monomere eenheden en het medium wordt dit afgeremd. De stromingssnelheid rond een monomere eenheid zal in eerste benadering hyperbolisch met de afstand toenemen en op oneindig grote afstand van de monomere eenheid zijn ongestoorde waarde bereiken. Hierdoor wordt de stroming van het milieu in het molecuul vertraagd en de relatieve snelheid van de monomere eenheden ten opzichte van de vloeistof wordt een functie van hun positie in het molecuul. Het berekenen van de wrijvingskracht die het molecuul ondervindt wordt nu minder eenvoudig.

Het probleem van de doorspoeling is in feite te beschrijven met één model: het gedeeltelijk-doorspoelde kluwen, met als extreme gevallen enerzijds het vrij-doorspoelde kluwen, anderzijds het niet-doorspoelde kluwen. De theorie van Debye en Bueche is een poging dit denkbeeld te verwezenlijken door invoering van een „afschermingsverhouding” (shielding ratio) σ . Hiervoor verwijzen wij naar § 2 van dit Hoofdstuk.

§ 2. Viscositeitstheorie van Debye en Bueche

Debye (1946) leidde de volgende uitdrukking voor het grensviscositeitsgetal af:

$$[\eta] = \zeta^2 / 36m\eta_0 \quad (2)$$

waarin ζ de wrijvingsfactor van één monomere eenheid voorstelt, m de massa van deze eenheid zodat $m = M/N_0P$, N_0 het getal van Avogadro, P de polymerisatiegraad, M het moleculairgewicht, η_0 de viscositeit van het oplosmiddel en h_0^2 het gemiddelde kwadraat van de afstand tussen de uiteinden van het polymeermolecuul.

Met $h_0^2 = NA^2$ (Hoofdstuk I verg. (3)) volgt hieruit de formule van Staudinger $[\eta] = KM$.

Debye ging bij de afleiding uit van de veronderstelling dat de interactie tussen de segmenten van de keten verwaarloosd mag worden, zodat het model vrij-doorspoeld werd beschouwd.

In de regel zal de interactie tussen de ketenelementen niet verwaarloosd mogen worden, zodat het molecuul gedeeltelijk vrij-doorspoeld is. Voor dat geval werd door Debye en Bueche (1948) en onafhankelijk Brinkman (1947) een theorie ontwikkeld. Deze auteurs vervangen het molecuul door een poreuze bol waarin de verdeling van de monomere eenheden uniform gedacht wordt. Zij nemen nu als hypothese aan dat de vergelijkingen (3) en (4) (zie

hieronder) de toestand beschrijven die optreedt wanneer deze bol geplaatst wordt in een vloeistofstroming met de snelheidscomponenten $u_x = Dy$, $u_y = 0$, $u_z = 0$. Dit komt overeen met de snelheidsverdeling in een vloeistof die door een capillair stroomt, daar we immers slechts geïnteresseerd zijn in veranderingen van u over zeer kleine afstanden.

Buiten de bol geldt de Navier-Stokes vergelijking

$$\eta_0 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{v} + \operatorname{grad} p = 0 \quad \operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad (3)$$

De eerste vergelijking drukt uit dat evenwicht heerst tussen de wrijvingskracht op een volumenelementje en de kracht ten gevolge van de drukgradient; $\operatorname{div} \vec{v} = 0$ zegt dat de vloeistof onsamendrukbaar is en dat zich in de vloeistof geen bronnen of putten bevinden.

Binnen de bol moeten de wrijvingskrachten tussen de monomere eenheden en de vloeistof in rekening worden gebracht. Aangenomen wordt dat deze kracht per volume-eenheid evenredig is aan de dichtheid van de monomere eenheden, v , en de relatieve snelheid ten opzichte van de vloeistof daar ter plaatse, v_r . Deze kracht wordt gegeven door $\vec{K} = -v\zeta\vec{v}_r$, waarin v gelijk is aan $3P/4\pi R^3$, zodat

$$\eta_0 \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{v} + \operatorname{grad} p + v\zeta\vec{v}_r = 0 \quad \operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad (4)$$

De toepassing van formule (4), afkomstig uit de macroscopische hydrodynamica, is niet zonder meer aannemelijk. Het blijkt echter dat de resultaten van de toepassing van deze formule uitermate waardevol zijn. Het is duidelijk dat de juiste weg zou zijn het oplossen van verg. (3) met de juiste grensvoorwaarden aan het oppervlak van de monomere eenheden. Daar dit praktisch niet is uit te voeren moeten wij verg. (3) tezamen met verg. (4) accepteren.

Deze beide vergelijkingen worden nu gezamenlijk opgelost met de grensvoorwaarden: $u_x = Dy$, $u_y = 0$ en $u_z = 0$ op oneindig grote afstand van het polyelectrolytmolecuul, terwijl de snelheid van de vloeistof, evenals de schuifspanning, continu is aan het oppervlak van het molecuul. De oplossing luidt:

$$[\eta] = (4\pi R^3/3)(N_0/M)\Phi(\sigma) \quad (5)$$

$$\Phi(\sigma) = \frac{5}{2} \frac{1+3/\sigma^2-(3/\sigma)\cotgh \sigma}{1+10/\sigma^2+30/\sigma^4-(30/\sigma^3)\cotgh \sigma} \quad (6)$$

$$\sigma^2 = v\zeta R^2/\eta_0 = 3P\zeta/4\pi R\eta_0 \quad (7)$$

De parameter σ wordt Debye's afschermingsverhouding („shielding ratio”) genoemd. Zoals uit verg. (7) blijkt kan σ opgevat worden als de verhouding van twee grootheden met de dimensies van een lengte namelijk R en $L = (\eta_0/v\zeta)^{1/2}$. L is op te vatten als een maat voor de diepte waarin de vloeistofstroming nog in het mole-

cuul kan doordringen, hetgeen in te zien is door in een gedachten-experiment ζ te vergroten; daardoor zal naar het centrum van het molecuul toe de vloeistofstroming sneller afnemen dan bij kleinere ζ . Is $L = \infty$, dan is $\sigma = 0$ en het molecuul vrij-doorspoeld; is $L = 0$ dan volgt daaruit $\sigma = \infty$ en het molecuul is in dat geval een ondoordringbare bol.

Voor het eerste geval ($\sigma = 0$) volgt uit verg. (6): $\Phi(\sigma) = \sigma^2/10$, zodat verg. (5) overgaat in

$$[\eta] = P\zeta N_0 R^2 / 10 M \eta_0 \quad (8)$$

Het belang van de vroeger gegeven definitie van R (Hoofdstuk I, verg. (4) en (5)) blijkt nu: uit verg. (8) en (2) volgt $R^2 = (5/18)h_0^2$. Tevens blijkt $[\eta]$ weer evenredig aan M te zijn (Staudinger).

Voor grote σ volgt uit verg. (5) en (6) de formule van Einstein voor massieve niet-doorspoelde bollen: $\Phi(\sigma) = 5/2$ en $[\eta] = 2,5 N_0 V/M$ waardoor $[\eta]$ evenredig aan $M^{1/3}$ wordt.

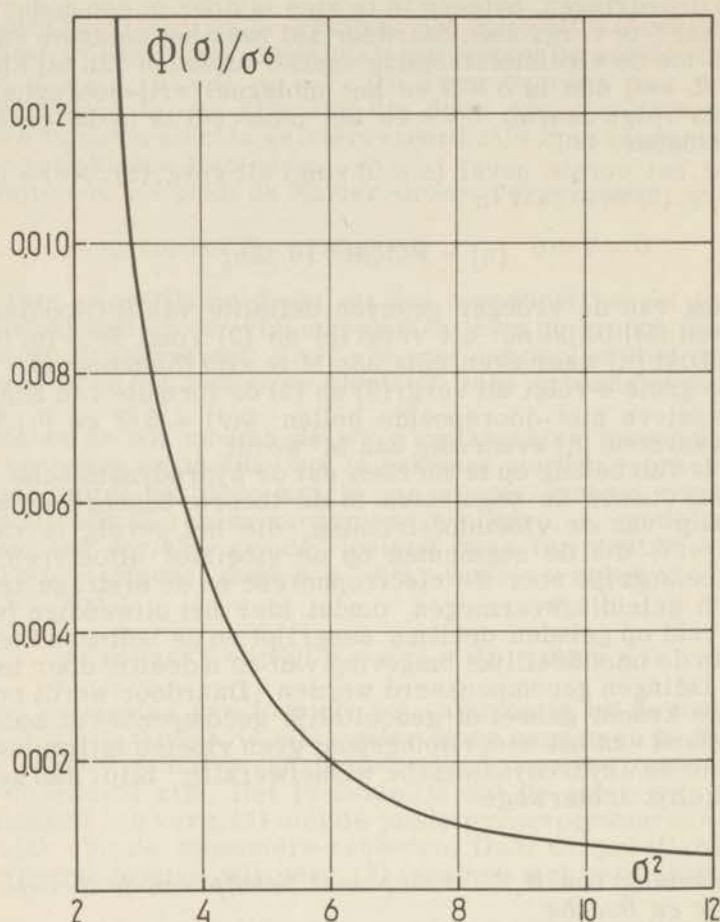
Het is van belang op te merken dat de hydrodynamische wisselwerking tussen de segmenten in de theorie beschreven wordt met behulp van de vloeistofstroming, die het gevolg is van de krachten $v\zeta\vec{v}_i$ die de segmenten op de vloeistof uitoefenen. Dit is zeer belangrijk voor de electrophorese en de bijdrage tot het electrisch geleidingsvermogen, omdat hier het uitwendige (electrische) veld op geladen deeltjes aangrijpt en de ladingen hiervan meestal in de onmiddellijke omgeving van zo'n deeltje door tegen-gestelde ladingen gecompenseerd worden. Daardoor wordt ook de uitwendige kracht geheel of gedeeltelijk gecompenseerd zodat op enige afstand van het aangrijpingspunt geen vloeistofstroming kan resulteren: de „hydrodynamische wisselwerking” blijft dan geheel of gedeeltelijk achterwege.

§ 3. Berekening van R , ζ , σ en p met behulp van de theorie van Debye en Bueche

De theorie, in § 2 besproken, werd toegepast tezamen met een vergelijking voor de electrophoretische snelheid (verg. 9) die in Hoofdstuk IV zal worden besproken:

$$U/E = \rho/v\zeta \left(1 + \frac{\sigma^2}{3} \frac{1 + e^{-2p}}{3 + p^2} \right) \quad (9)$$

Zoals bij verg. (I, 25) werd vermeld is $p = \kappa R$. Tevens maken wij erop opmerkzaam dat de groep die één e.s.e. van lading draagt, als de hydrodynamische eenheid zal worden beschouwd, waardoor in verg. (7) P vervangen dient te worden door Z . Voor ζ kiezen wij hier aanvankelijk de waarde berekend uit verg. (9), waarbij het macro-ion vrij-doorspoeld wordt beschouwd, zodat $\zeta = \rho E/vU$.



Figuur 2. $\Phi(\sigma)/\sigma^6$ als functie van σ^2 , ter bepaling van σ^2 uit verg. (10)

Uit verg. (7) is R als functie van $1/\sigma^2$ bekend:
 $R = (3Z\zeta/4\pi\eta_0) \cdot 1/\sigma^2$. Substitutie van deze R in verg. (5) geeft ons:

$$\Phi(\sigma)/\sigma^6 = (3[\eta]M/4\pi N_0)(4\pi\eta_0/3Z\zeta)^3 \quad (10)$$

Als eenvoudig hulpmiddel om de waarde van σ^2 af te leiden werd een grafiek vervaardigd, voorstellende $\Phi(\sigma)/\sigma^6$ als functie van σ^2 (fig. 2). Voor grote en kleine waarden van σ^2 is de aflezing uit deze grafiek zeer onnauwkeurig. De waarden, die in onze berekeningen optreden, liggen echter in het gebied van $\sigma^2 = 2$ tot $\sigma^2 = 11$; daarom werd het betreffende gedeelte op grote schaal uitgezet waardoor nauwkeurige aflezing mogelijk werd. Tevens kunnen de gevonden waarden gecontroleerd worden door substitutie ervan in

de vergelijkingen. Indien aflezing in het minder nauwkeurige gebied nodig zou zijn, dan kan het betreffende gedeelte van de curve, met gunstig gekozen schaal voor de absis- en ordinaat-as, getekend worden.

Met de verkregen waarde van σ^2 werd R berekend uit verg. (7), waarna substitutie in verg. (9) een gecorrigeerde waarde van ζ oplevert. Deze procedure werd met de zo verkregen waarden van R , ζ , σ en p herhaald totdat een volgende berekening geen verandering van betekenis meer teweeg bracht. Vanzelfsprekend is voor het hypothetisch geval $x_0 = \infty$ geen correctie nodig: dan is $p = \infty$ en de term tussen haakjes in verg. (9) gelijk aan 1.

Men dient zich te realiseren dat de wrijvingsfactor ζ , verkregen uit electrophorese-experimenten, geenszins identiek behoeft te zijn aan de ζ uit de viscositeitstheorieën. Het is bijvoorbeeld mogelijk dat gedeeltelijke compensatie van de vast-gebonden ladingen door tegen-ionen het nodig maakt de wrijvingscoëfficiënt van een dimeer, trimeer of nog grotere groepen in de beschouwingen te betrekken. Wanneer de dubbellagen rond de monomere eenheden elkaar gaan overlappen, dan zal een dimeer in een electrisch veld wel de dubbele electrische kracht ondervinden maar, tengevolge van het mechanisme beschreven in de laatste alinea van § 2, niet de dubbele wrijving hebben.

Zoals uit de tabellen VI en VII blijkt is er een regelmatig verloop van ζ te constateren met veranderende x_0 . Dit verloop is echter niet groot en het valt niet uit te maken of wij er een reële fysische betekenis aan moeten toekennen of dat het moet worden toegeschreven aan onvolkomenheden in de theorie.

§ 4. Experimenteel gedeelte

De viscositeiten van de oplossingen werden gemeten in een Ubbelohde viscosimeter met de volgende afmetingen:

| | |
|-------------------------------|---------|
| volume van het bolletje | 1,55 ml |
| gemiddeld hydrostatisch hoofd | 15 cm |
| lengte van het capillair | 14 cm |
| diameter van het capillair | 0,05 cm |

Alle metingen werden verricht in een thermostaat waarvan de temperatuur op $25 + 0,005^\circ\text{C}$ gehouden werd. De kinetische-energie correctie werd verwaarloosd evenals de afhankelijkheid van de schuifspanning.

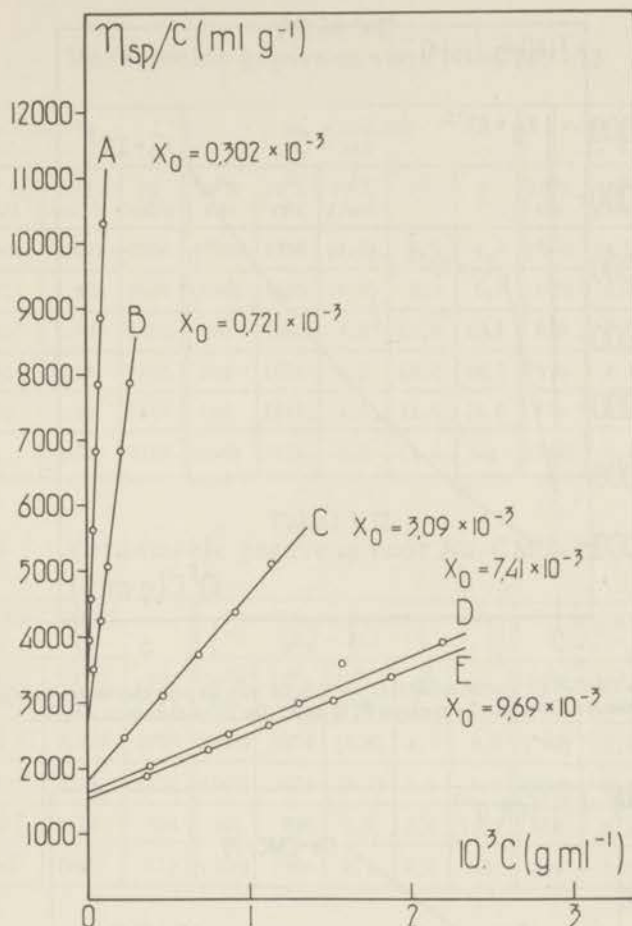
In de tabellen IV en V worden de gevonden viscositeitsgetallen vermeld en in de figuren 3 en 4 weergegeven als functie van de concentratie. In de tabellen VI en VII zijn de berekende grootte-heden samengevat. Ter vergelijking zijn hierin ook de resultaten vermeld, die berekend werden door gebruik te maken van de aantalgemiddelden M_n en Z_n , hoewel de viscositeitsgemiddelden beter benaderd worden door M_w en Z_w . Het blijkt dat duidelijk merkbare verschillen slechts dan optreden, wanneer x_0 zeer klein wordt, zoals in de iso-ionische reeksen P en Q. In onze verdere beschouwingen zal alleen gebruik worden gemaakt van de gegevens die berekend werden uit de gewichtsgemiddelden M_w en Z_w .

Tabel IV
Gemeten viscositeitsgetallen voor Na-CMC-73

| | Na-CMC-73 (c in g ml ⁻¹) | | | | | | | | $[\eta]$ ml/g |
|------------------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| Reeks A | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | A ₅ | A ₆ | A ₇ | A ₈ | 3200 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 0,120 3963 | 0,216 4580 | 0,372 5620 | 0,559 6820 | 0,744 7846 | 0,837 8866 | 1,12 10320 | |
| B | B ₁ | B ₂ | B ₃ | B ₄ | B ₅ | B ₆ | | | 2560 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 0,431 3507 | 0,860 4243 | 1,29 5077 | 2,14 6861 | 2,63 7887 | | | |
| C | C ₁ | C ₂ | C ₃ | C ₄ | C ₅ | C ₆ | | | 1820 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 2,31 2477 | 4,60 3102 | 6,83 3732 | 9,17 4368 | 11,44 5100 | | | |
| D | D ₁ | D ₂ | D ₃ | D ₄ | D ₅ | D ₆ | | | 1600 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 3,88 2049 | 8,78 2495 | 13,2 2926 | 15,8 3598 | 22,0 3900 | | | |
| E | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ | E ₅ | E ₆ | | | 1550 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 3,69 1890 | 7,47 2280 | 11,2 2650 | 15,4 3002 | 18,9 3371 | | | |

Tabel V
Gemeten viscositeitsgetallen voor Na-CMC-72

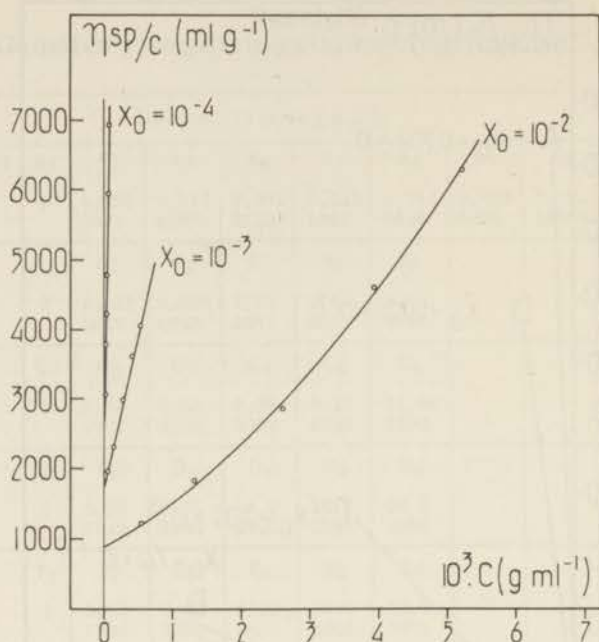
| | Na-CMC-72 (c in g ml ⁻¹) | | | | | | | $[\eta]$ ml/g |
|------------------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| Reeks P | P ₁ | P ₂ | P ₃ | P ₄ | P ₅ | P ₇ | P ₉ | 2670 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 0,055 3055 | 0,138 3775 | 0,195 4231 | 0,278 4797 | 0,417 5951 | 0,555 6925 | |
| Q | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ | Q ₆ | | 1730 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 0,547 1946 | 1,30 2299 | 2,61 2980 | 3,91 3600 | 5,22 4055 | | |
| R | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | | 900 |
| 10 ⁴ c η_{sp}/c | 0 | 5,47 1215 | 13,0 1809 | 26,1 2811 | 39,1 4598 | 52,2 6282 | | |



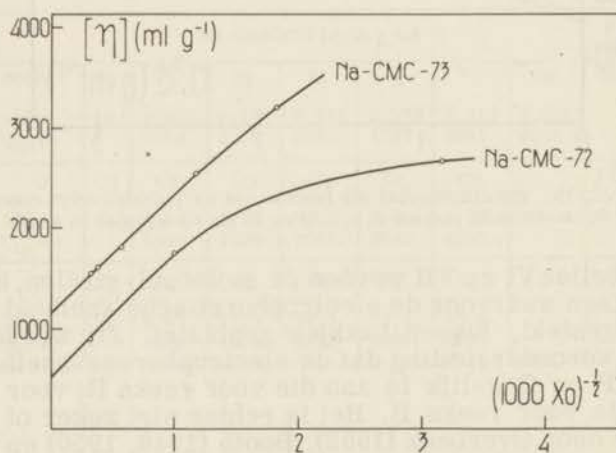
Figuur 3. Na-CMC-73. Viscositeitsgetal als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor de iso-ionische reeksen A, B, C, D en E. De X_0 -waarden in aeq/l

In de tabellen VI en VII werden de molecuul-stralen, berekend voor de reeksen waarvoor de electrophoretische snelheid niet kon worden vastgesteld, tussen haakjes geplaatst. Zij werden berekend met de veronderstelling dat de electrophorese-snelheid voor de reeksen P en Q gelijk is aan die voor reeks R; voor reeks A gelijk aan die voor reeks B. Het is echter niet zeker of dit juist is, gezien de door Overbeek (1952), Booth (1948, 1950) en anderen afgeleide afhankelijkheid van de electrophorese-snelheid van de dikte van de dubbellaag. Onder meer kan het geleidingsvermogen van de dubbellaag een correctie nodig maken wanneer p een waarde tussen 0,1 en 100 bezit.

Tenslotte werden in fig. 5 de grensviscositeitsgetallen van de gemeten iso-ionische reeksen uitgezet als functie van $(10^3 X_0)^{-\frac{1}{2}}$.



Figuur 4. Na-CMC-72. Viscositeitsgetal als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor de iso-ionische reeksen P, Q en R. De x_0 -waarden in aeq/l



Figuur 5. Na-CMC-73 en -72. Grensviscositeitsgetal als functie van $(1000 x_0)^{-1/2}$

Tabel VI
Verzamelde gegevens voor Na-CMC-73

| Na-CMC-73 | | | | $M_w = 200.000$ $Z_w = 540$ | | | | | $M_n = 150.000$ $Z_n = 405$ | | | |
|--------------|---------------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------|-----------------------|------------|--------------|--------------------------------|-----------------------|------------|--------------|
| Reeks | $10^3 x_0$ aeq/l | $10^{-6} \kappa$ cm ⁻¹ | $[\eta]$ ml/g | $10^8 R$ cm | $10^8 h$ cm | $10^9 \zeta$ g/sec | σ^2 | p | $10^8 R$ cm | $10^9 \zeta$ g/sec | σ^2 | p |
| A | 0,302 | 0,572 | 3200 | (765) | 1785 | (4,6) | 8,7 | 4,4 | (750) | (4,5) | 6,5 | 4,3 |
| B | 0,721 | 0,882 | 2560 | (680) | 1520 | (4,4) | 9,3 | 6,0 | (690) | (4,3) | 6,8 | 6,1 |
| C | 3,09 | 1,83 | 1820 | 590 | 1240 | 4,2 | 10,3 | 10,8 | 610 | 4,2 | 7,4 | 11,2 |
| D | 7,41 | 2,83 | 1600 | 550 | 1085 | 4,2 | 10,8 | 15,7 | 575 | 4,1 | 7,8 | 16,3 |
| E | 9,69 | 3,24 | 1550 | 545 | 1047 | 4,2 | 11,0 | 17,6 | 570 | 4,1 | 7,9 | 18,4 |
| (∞) | (∞) | (∞) | 1165 | (540) | 1012 | 4,2 | 11,0 | (∞) | (560) | 4,1 | 7,9 | (∞) |

Tabel VII
Verzamelde gegevens voor Na-CMC-72

| Na-CMC-72 | | | | $M_w = 86.000$ $Z_w = 155$ | | | | | $M_n = 64.000$ $Z_n = 115$ | | | |
|--------------|----------------|--------------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|------------|--------------|-------------------------------|-----------------------|------------|--------------|
| Reeks | x_0 aeq/l | $10^{-6} \kappa$ cm ⁻¹ | $[\eta]$ ml/g | $10^8 R$ cm | $10^8 h$ cm | $10^9 \zeta$ g/sec | σ^2 | p | $10^8 R$ cm | $10^9 \zeta$ g/sec | σ^2 | p |
| P | 10^{-4} | 0,329 | 2670 | (640) | 1570 | (6,6) | 4,3 | 2,1 | (790) | 5,9 | 2,3 | 2,6 |
| Q | 10^{-3} | 1,04 | 1730 | (540) | 1280 | (5,7) | 4,5 | 5,6 | (580) | 5,6 | 3,0 | 6,0 |
| R | 10^{-2} | 3,29 | 900 | 420 | 890 | 5,5 | 5,5 | 13,9 | 430 | 5,5 | 4,0 | 14,0 |
| (∞) | (∞) | (∞) | 510 | (370) | 700 | 5,5 | 6,2 | (∞) | 380 | 5,5 | 4,5 | (∞) |

§ 5. Vergelijking met enkele theorieën

Wij zijn ons ervan bewust dat tegen de gevolgde methode bezwaren zijn aan te voeren. Aanpassing van de verschillende parameters geschiedt zodanig, dat tegelijkertijd aan een viscositeits-theorie en aan een electrophorese-theorie wordt voldaan. Zoals echter in de laatste alinea van § 2 werd opgemerkt zijn de hydrodynamische omstandigheden in beide gevallen van geheel verschillende aard.

Teneinde na te gaan of de variaties der door ons berekende afmetingen als functie van de totale ionensterkte theoretisch verklaard kunnen worden, werden de expansietheorieën van Hermans en Overbeek, Flory en Katchalsky en Lifson toegepast op de gevonden afmetingen van de polyelectrolyt-ionen in oplossing.

1) Theorie van Hermans en Overbeek (1948).

Deze theorie werd in Hoofdstuk I behandeld. Pals en Hermans (1952) leidden door reeksontwikkeling van verg. (I, 26) de volgende uitdrukking af:

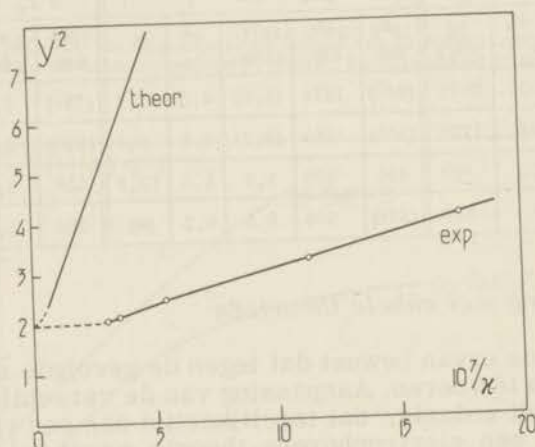
$$y^5 \frac{y^2-2}{y^2-1} = \frac{a^2}{\kappa^2} \left(1 - \frac{2}{p} - \frac{5}{12p^2} \dots \right) \quad (11)$$

$$a^2 = (36/5h_0^2)^{3/2} (3Z^2e^2/2\epsilon kT); y^2 = 2R^2/R_0^2 \quad (12)$$

Wordt het linkerlid van verg. (11) uitgezet als functie van $1/\kappa$ dan bevat de verkregen curve een lineair gedeelte dat voorgesteld kan worden door de eenvoudige formule:

$$y^2 = 1,55 + 0,53 a/\kappa \quad (13)$$

De experimentele waarden van y^2 kunnen dus uitgezet worden als functie van $1/\kappa$, evenals de theoretische waarden. Dit is voor Na-CMC-73 gedaan in fig. 6, voor Na-CMC-72 in fig. 7, met gebruikmaking van de gewichtsgemiddelden M_w en Z_w . Hieruit blijkt dat de theorie een aanzienlijk grotere expansie voorspelt dan experimenteel gevonden werd, vooral voor Na-CMC-73.

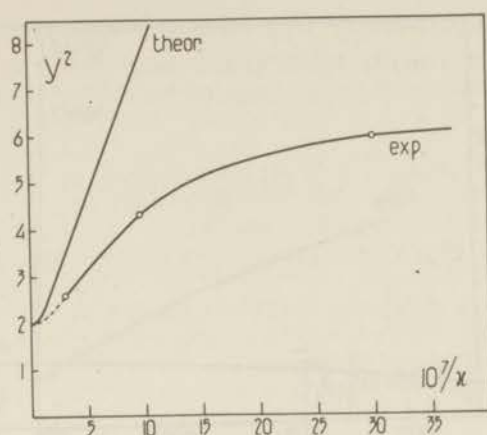


Figuur 6. Na-CMC-73. Expansie volgens de theorie van Hermans en Overbeek

2) Theorie van Flory (1953)

Flory beschouwt de polyelectrolyt-ionen in oplossing als klompjes gezwollen gel en stelde met behulp van de osmotische bijdrage van de kleine ionen tot de vrije expansie-energie de volgende formule op:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C i^2 M^{1/2} / x_0 \quad (14)$$



Figuur 7. Na-CMC-72. Expansie volgens de theorie van Hermans en Overbeek.

waarin

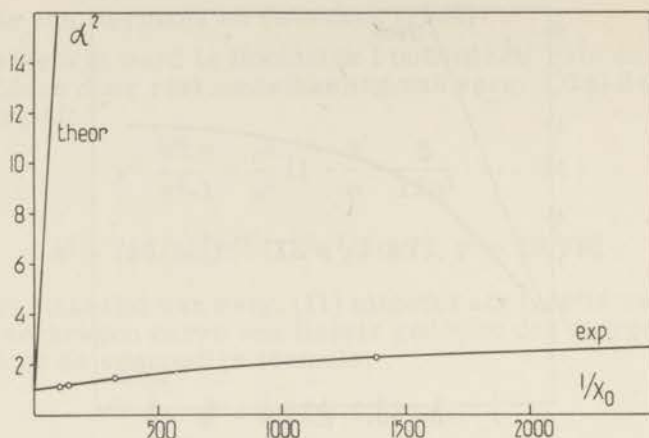
$$\alpha = h/h_0; i = Z/p; C = 7,12 \times 10^{-22} (M/h_0)^{3/2} M/P \quad (15)$$

Verg. (14) behoort nog aangevuld te worden met een term die de expansie ten gevolge van het volume-effect weergeeft. Volgens Flory is deze term veel kleiner dan de term gegeven in verg. (14) en kan verwaarloosd worden.

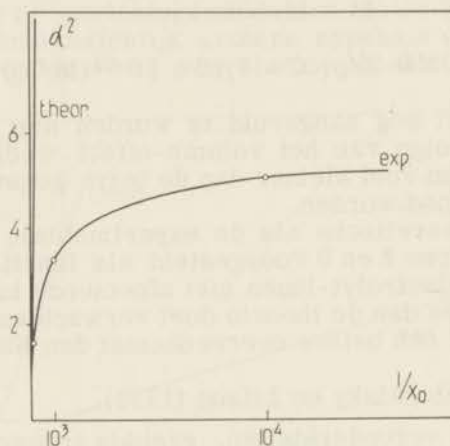
Zowel de theoretische als de experimentele waarden van α^2 werden in de figuren 8 en 9 voorgesteld als functie van $1/x_0$. Het blijkt dat de polyelectrolyt-ionen met afnemende ionensterkte veel minder expanderen dan de theorie doet verwachten. Ook hier ver- toont Na-CMC-72 een betere overeenkomst dan Na-CMC-73.

3) Theorie van Katchalsky en Lifson (1953).

Deze auteurs veronderstellen, evenals trouwens Hermans en Overbeek dit deden, dat de waarschijnlijkheid van een keten-configuratie slechts een functie is van de afstand tussen de keten-uiteinden. Verder wordt ook door hen gebruik gemaakt van de Debye-Hückel-benadering bij de berekening van de electrostatische vrije energie F_{el} . De aanwezigheid van de kleine ionen wordt in rekening gebracht door de Coulombpotential $e/\epsilon r_{ik}$, die in verg. (7) van Hoofdstuk I een rol speelde, te vervangen door $(e/\epsilon r_{ik}) \exp(-\kappa r_{ik})$ waarin κ als steeds de reciproke karakteristieke lengte uit de Debye-Hückel-theorie is. Daar Katchalsky en Lifson slechts het maximum van $-F_{el} - 3kTh^2/2h_0^2$ beschouwen, zoals reeds in Hoofdstuk I, § 2 werd uiteengezet, wordt de berekende waarde van h niet gelijk aan h_0 wanneer de lading Ze van het macro-ion nul wordt. Trap en Hermans (1954) hebben daarom een correctie op de formule van Katchalsky en Lifson aangebracht



Figuur 8. Na-CMC-73. Expansie volgens de theorie van Flory

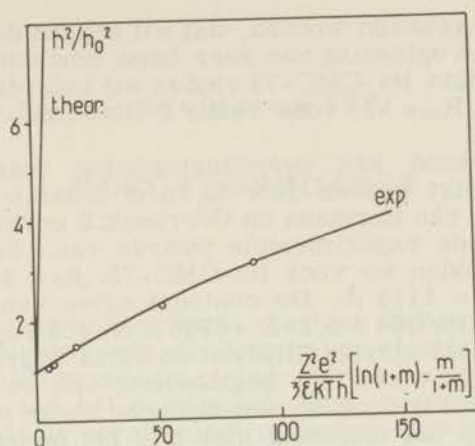


Figuur 9. Na-CMC-72. Expansie volgens de theorie van Flory

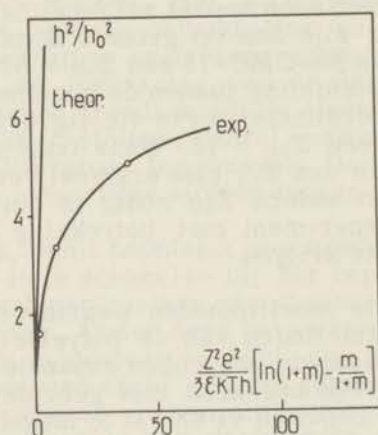
en komen dan tot de vergelijking

$$\frac{h^2}{h_0^2} - 1 = \frac{Z^2 e^2}{3 \epsilon k T h} \left[\ln(1+m) - \frac{m}{m+1} \right] \quad (16)$$

Hierin is $m = 6h/\kappa h_0^2$. Ook aan deze vergelijking wordt door onze meetresultaten niet voldaan, zoals uit de figuren 10 en 11 blijkt.



Figuur 10. Na-CMC-73. Expansie volgens de theorie van Katchalsky en Lifson



Figuur 11. Na-CMC-72. Expansie volgens de theorie van Katchalsky en Lifson

Het verschijnsel dat de gemeten expansies kleiner zijn dan die, berekend met de besproken theorieën, wordt dikwijls waargenomen (Schneider en Doty (1954); Rice en Harris (1954)).

Wel hebben Kimball, Cutler en Samelson (1952) een theorie ontwikkeld welke een kleinere expansie voorspelt dan de hierboven besproken theorieën. Deze auteurs denken de segmenten door centraal gerichte krachten met het zwaartepunt van het molecuul verbonden. De expansie, dat wil zeggen de verhouding tussen de straal van het macro-ion in een oplossing van een bepaalde totale ionensterkte en die straal in ongeladen toestand, kan volgens deze theorie niet groter dan $\sqrt{2}$ worden. Voor de straal in ongeladen

toestand kan R_∞ gebruikt worden, dat wil zeggen de straal van het macro-ion in een oplossing van zeer hoge ionensterkte. Voor het door ons gebruikte Na-CMC-73 vinden wij inderdaad in het geval van reeks A: $R/R_\infty = \sqrt{2}$; voor reeks P (Na-CMC-72) wordt R/R_∞ echter reeds $\sqrt{3}$.

Vanzelfsprekend kan overeenstemming tussen theorie en experiment bereikt worden door h_0 en/of Z aan te passen. Laten wij in de theorie van Hermans en Overbeek Z onveranderd en berekenen wij uit de experimentele waarde van a de daarbij behorende h_0 , dan vinden we voor Na-CMC-73: $h_0 = 4350 \text{ \AA}$ en voor Na-CMC-72: $h_0 = 1115 \text{ \AA}$. De contourlengten van de moleculen zijn respectievelijk $964 \times 5,15 \text{ \AA} = 4960 \text{ \AA}$ en $456 \times 5,15 \text{ \AA} = 2350 \text{ \AA}$. Het is dus zeer onwaarschijnlijk dat de aldus berekende waarden voor h_0 juist zijn omdat de beginhelling van de experimentele curve bepaald wordt door de iso-ionische reeks met de grootste waarde van x_0 en het molecuul hier dus het minst geëxpandeerd zal zijn.

Doch ook de waarde van Z verdient een bespreking. Tengevolge van de electrostatische potentiaal die binnen in en in de omgeving van het macro-ion heerst zal de dichtheid van de tegenladingen hier groter zijn dan op grotere afstand van het macro-ion. Het blijkt dat aan Na-CMC-73 een $Z_{\text{eff}} = 69$ moet worden toegekend om overeenstemming tussen de beginhelling van de experimentele en de theoretische curve (in fig. 6) te verkrijgen; aan Na-CMC-72 (fig. 7) een $Z_{\text{eff}} = 78$. Naar onze mening komt men met het invoeren van een Z_{eff} niet erg veel verder. In Hoofdstuk V zal blijken dat een andere Z_{eff} nodig is om overeenstemming tussen theorie en experiment met betrekking tot het elektrisch geleidingsvermogen te krijgen.

Ondanks de grote moeilijkheden waarin we geraaken wanneer getracht wordt de afmetingen van de polyelectrolyt-ionen in oplossing aan te passen aan de besproken expansie-theorieën hebben wij gemeend de gegevens berekend met gebruikmaking van M_w en Z_w en vermeld in de Tabellen VI en VII te mogen gebruiken in de berekeningen van de hoofdstukken IV en V van dit proefschrift. Hierin werden wij gesterkt door vergelijking van deze afmetingen met die, gevonden door Trap (1953) met behulp van lichtverstrooiingsmetingen. Tevens werd in overweging genomen dat de electrophoretische snelheid van vrij-doorspoelde polyelectrolyt-ionen bepaald wordt door de uitdrukking $U/E = \rho/v\zeta$ en de bijdrage van deze ionen tot het elektrisch geleidingsvermogen door de uitdrukking $Z_e \rho n/v\zeta$. De verhouding ρ/v is onafhankelijk van de straal van het ion. De correctiefactoren van beide uitdrukkingen, die rekenschap geven van de mate van doorspoeling van het macro-ion, blijken klein te zijn (zie de Hoofdstukken IV en V), zodat de onzekerheid in de straal van het polyelectrolyt-ion geen al te ernstige gevolgen zal hebben.

Hoofdstuk IV

ELECTROPHORESE

§ 1. *Inleiding*

Onder electrophorese wordt verstaan de beweging van gesuspendeerde ladingdragende deeltjes in een electrisch veld; hierbij wordt in het midden gelaten of deze lading het gevolg is van ionisatie van vast aan het deeltje gebonden groepen of van adsorptie van ionen. Sinds de eerste electrophorese-experimenten verricht werden, is deze methode een belangrijk hulpmiddel geworden bij het onderzoek van de electrochemische eigenschappen van vele stoffen. Vooral de vooruitgang in de kennis van de biochemisch belangrijke natuurproducten, bijv. de eiwitten, is voor een groot gedeelte te danken aan de ontwikkeling en verbetering van de electrophorese-apparatuur en de waarnemingsoptiek ervan. Hoewel tegenwoordig de toepassing van de chromatografie steeds meer op de voorgrond treedt wordt de electrophoretische scheiding van natuurlijke proteïnen, zowel kwalitatief als kwantitatief, regelmatig in de literatuur beschreven. De ontdekking van vele componenten in de natuurlijke stoffen danken wij aan deze experimenten.

Het onderzoek, in dit hoofdstuk beschreven, is een poging om de electrophorese in te schakelen bij het bepalen van de configuratie en de molecuul-parameters van kluwenvormige polyelectrolyt-ionen in oplossing. Onder deze parameters neemt ζ , de wrijvingsfactor van één monomere eenheid, een belangrijke plaats in. Meestal wordt deze grootte zodanig gekozen dat overeenstemming tussen bijvoorbeeld viscositeittheorie en -experiment bereikt wordt. De toepassing van de formule van Stokes voor de wrijvingsfactor van ondoordringbare bollen in een continu medium leidt dan echter tot afmetingen van de monomere eenheid, die om en nabij 10 maal te klein zijn. Hierbij moet echter niet uit het oog worden verloren dat de toepassing van deze formule op de hydrodynamica van moleculen aanvechtbaar is. Nagasawa, Soda en Kagawa (J. Pol. Sci., in druk) bepaalden ζ voor Na-polyvinylalcoholsulfaat uit electrophorese-experimenten. Wij hebben met een kleine verandering, namelijk achterwege laten van dialyse waardoor de iso-ionische samenstelling van onze reeksen behouden bleef, de door hen beschreven methode toegepast op Na-CMC en vonden een waarde voor ζ , die met de formule van Stokes mono-meer-afmetingen van de juiste grootte-orde oplevert.

In Hoofdstuk III is beschreven op welke wijze wij deze wrijvingsfactor gebruikten om de afmetingen van het macro-ion te berekenen uit $[\eta]$; tevens werd daar aangeduid hoe aanpassing van

de bestaande theorieën betreffende de molecuulexpansie aan de aldus verkregen afmetingen kan geschieden door invoering van een effectieve lading van het poly-ion. Door de binding van tegen-ionen is het mogelijk, dat niet alle vast-gebonden ladingen volledig werkzaam zijn en ook in Hoofdstuk V, waarin het geleidingsvermogen van Na-CMC behandeld zal worden, zou de discrepantie tussen theorie en experiment op dit fixeren van tegen-ionen kunnen wijzen.

In § 2 zal een overzicht gegeven worden over de binding van tegen-ionen, waarna in § 3 de theorie van het electrophoreseverschijnsel besproken wordt. In § 4 wordt de electrophorese-theorie van kluwenvormige polyelectrolyt-ionen besproken, waaraan in § 5 een bijdrage wordt toegevoegd in de vorm van een formule voor de electrophorese-snelheid, bij de afleiding waarvan geen gebruik werd gemaakt van de Debye-Hückel-benadering. Dan volgt in § 6 een korte beschouwing over een relaxatie-theorie, waarna in § 7 de experimenten met Na-CMC zullen worden vermeld. Tenslotte worden in § 8 de resultaten aan een discussie onderworpen.

§ 2. *Binding van tegen-ionen*

Tengevolge van de vast-gebonden ladingen op een polyelectrolyt-ion zullen in het kluwen en in de nabijheid ervan laag-moleculaire ionen met een tegengestelde lading in aantal overheersen. Door de experimentele resultaten is men ertoe gekomen onderscheid te maken tussen de aard van de bindingen. Zo onderscheiden Bailey, Patterson en Fuoss (1952) zwak- en sterk-gebonden tegen-ionen; zij kwamen hiertoe door het optreden van een groot Wien-effect bij de meting van het elektrisch geleidingsvermogen van oplossingen van polyvinylpyridiniumbromide in water. Osawa, Imai en Kagawa (1954) veronderstellen een „P-binding” en bedoelen hiermee een gelocaliseerde binding, zodat een eenheidslading van het polyelectrolyt en de lading van een tegen-ion elkaar volkomen opheffen en verder niet in rekening gebracht behoeven te worden; daarnaast nemen zij een „ ψ -binding” aan, waarbij het tegen-ion los gebonden is door de coulombpotential van het totale macro-ion.

Het lijkt ons aannemelijker te veronderstellen dat een bepaald aantal tegen-ionen steeds gevangen zal blijven binnen de bol, welke als periferie van het macro-ion gedacht kan worden, tengevolge van de potentiaal van dit ion. Duidelijk is dat dit aantal in geen enkele omstandigheid gelijk aan nul zal zijn: naarmate de ionen wegdifunderen, bijvoorbeeld in oplossingen van lage ionensterkte, zal de absolute waarde van de potentiaal steeds hoger worden; hierdoor zal een evenwichtstoestand bereikt worden waarbij een even groot aantal tegen-ionen de bol zal verlaten door diffusie als erin binnentreedt door electrostatistische aantrekking.

Metingen van Huizinga, Grieger en Wall (1950) aan polymethacrylzuur, in verschillende mate met NaOH geneutraliseerd en radioactief natrium bevattende, toonden aan dat een groot aantal

tegen-ionen met het poly-ion getransporteerd wordt in een electrisch veld. Daar de potentiaal in eerste benadering evenredig is met de ladingsdichtheid mag men verwachten dat de binding van tegen-ionen sterk afhankelijk zal zijn van de soort van het poly-electrolyt. De afstand van de ladingen, langs de keten gemeten, kan hierbij een grote rol spelen; in polymethacrylzuur is deze afstand 2.5 Å, bij het door ons onderzochte Na-CMC-73 reeds 9,2 Å en voor Na-CMC-73 zelfs 15 Å. Het is dus te verwachten dat de associatie van tegen-ionen in het hier beschreven onderzoek minder uitgesproken zal zijn.

Overeenstemming is op dit punt echter nog lang niet bereikt. Zo deelde H. Eisenberg (Weizmann Institute, Rehovoth) in een voordracht, gehouden in 1957 te Leiden, mede dat een onderzoek naar het geleidingsvermogen van gedeeltelijk gedissocieerde polyelectrolyten, bij afwezigheid van laag-moleculair zout, aan het licht bracht dat geen ionbinding optrad.

Voorlopig doet men waarschijnlijk het beste, het invoeren van een ionbinding te zien als een poging om het electrostatistische probleem te vereenvoudigen. Eigenlijk zou men de consequenties van de Poisson-Boltzmann vergelijking onder ogen moeten zien, niet alleen voor het systeem in rust maar ook bij de beweging in een electrisch veld. Dit probleem is vooralsnog niet streng oplosbaar en het kan in vele gevallen van voordeel zijn begrippen zoals „binding” van de tegen-ionen en „effectieve” lading van het macro-ion in te voeren. De preciese fysische betekenis van deze grootheden blijft dan enigszins onbepaald en men mag ook niet verwachten dat men met verschillende meetmethoden altijd dezelfde waarde van de effectieve lading zal vinden.

Door de hogere concentratie van de tegen-ionen in de onmiddellijke nabijheid van het macro-ion zal het geleidingsvermogen in het kluwen en in de dubbellaag in het algemeen groter zijn dan op grote afstand van het macro-ion. Hierdoor wordt de veldsterkte hier kleiner en de laag-moleculaire ionen hebben in dit gebied een kleinere snelheid dan op grond van de aangelegde veldsterkte berekend zou worden. Men mag dus verwachten dat de stochiometrische concentraties niet geheel bepalend zullen zijn voor de hoeveelheid getransporteerde electriciteit in beide richtingen.

Wij hopen dat de door ons verrichte metingen van de electrophoretische snelheid en het geleidingsvermogen een bijdrage tot dit uitermate gecompliceerde probleem zullen kunnen zijn.

§ 3. *Theorie van de electrophorese-meting*

De metingen, in dit hoofdstuk beschreven, werden verricht met de techniek van het bewegende grensvlak („moving boundary”) zodat wij ons zullen beperken tot de bespreking van deze methode.

De grondslag voor de theorie van de beweging van geladen deeltjes in oplossing onder invloed van een electrisch veld werd gelegd door Kohlrausch (1897) en Weber (1897). Henry en Brittain (1933) werkten deze theorie uit voor het bewegende grensvlak.

Een duidelijk overzicht werd gegeven door de Wael en Wegelin (1952). Een belangrijke grootte in deze theorie is de „beharrliche Funktion" van Kohlrausch:

$$B(x) = \sum_i c_i / u_i \quad (1)$$

waarin c_i de concentratie in aequivalenten per volume-eenheid van de ionsoort i is en u_i de beweeglijkheid van dit ion, beide voorzien van het teken van zijn lading. B is onafhankelijk van de tijd en alleen een functie van de plaats in de electrophorese-cel. Voor de afleiding veronderstellen wij in een oplossing aanwezig de kationen A, B, C, ... en de anionen R, S, T, ... met de concentraties $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ en $\rho, \sigma, \tau, \dots$ in coulombs/ml; de beweeglijkheden zijn respectievelijk a, b, c, \dots en r, s, t, \dots cm²/V sec. De beweeglijkheden worden voorlopig onafhankelijk van de concentraties van alle aanwezige ionen verondersteld en diffusie wordt verwaarloosd. Bevindt deze oplossing zich in een buis van constante doorsnede, waarin een stroomdichtheid van i ampère/cm² heerst, dan geldt voor het specifieke geleidingsvermogen μ :

$$\mu = a\alpha + b\beta + \dots + r\rho + s\sigma + \dots \quad (2)$$

en

$$i_A = (a\alpha/\mu)i; \quad i_B = (b\beta/\mu)i; \text{ enz.} \quad (3)$$

Tevens geldt de continuïteitsvergelijking

$$\partial\alpha/\partial t = -\partial i_A/\partial x \quad (4)$$

met analoge vergelijkingen voor de andere ion-soorten. Uit de vergelijkingen (3) en (4) volgt:

$$\partial\alpha/\partial t = -ai(\partial/\partial x)(\alpha/\mu) \quad (5)$$

Door de vergelijkingen (5) te delen door resp. a, b, \dots, r, s, \dots en ze op te tellen verkrijgen we

$$\frac{1}{a} \frac{\partial\alpha}{\partial t} + \frac{1}{b} \frac{\partial\beta}{\partial t} + \dots + \frac{1}{r} \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{1}{s} \frac{\partial\sigma}{\partial t} = -i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\alpha + \beta + \dots + \rho + \sigma + \dots}{\mu} \right) \quad (6)$$

De vloeistof is overal neutraal, zodat $\alpha + \beta + \dots + \rho + \sigma + \dots = 0$ zodat het eerste lid van verg. (6) = 0 en

$$\alpha/a + \beta/b + \dots + \rho/r + \sigma/s + \dots = \sum_i c_i / u_i = B(x) \quad (7)$$

In werkelijkheid zijn de beweeglijkheden echter afhankelijk van de concentraties. Zijn de veranderingen in de concentraties klein dan zullen de beweeglijkheden van alle ionen in dezelfde verhouding veranderen, zodat

$$\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} = \frac{1}{b} \frac{\partial b}{\partial x} = \dots = \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial x} = \dots \quad (8)$$

Men kan gemakkelijk bewijzen dat in dit geval verg. (7) geldig blijft.

Vervolgens zullen wij de situatie beschouwen, zoals deze is gedurende een electrophorese-experiment. Hierbij wordt een grensvlak gevormd waar de concentraties discontinu veranderen. In ons geval zijn slechts drie ion-soorten aanwezig, nl. Na^+ (A), Cl^- (S) en CMC^- (R). De vloeistof in elk been van de electrophoresecel wordt door het grensvlak verdeeld in twee gedeelten: de anoderuimte en de kathoderuimte, welke wij in het been, waarin het stijgende grensvlak zich bevindt, respectievelijk ruimte 1 en ruimte 3 zullen noemen. Tijdens het experiment doorloopt het stijgende grensvlak een volume waaraan wij de index 2 zullen toekennen. In ruimte 1 bevinden zich dus de ionen A en S, in ruimte 2 en 3 de ionen A, S en R doch met verschillende concentraties. Vóór het begin van het experiment geldt

$$\frac{\alpha_1}{a} + \frac{\sigma_1}{s} = B_1 \quad (9)$$

en

$$\frac{\alpha_3}{a} + \frac{\sigma_3}{s} + \frac{\rho_3}{r} = B_3 \quad (10)$$

Tijdens het experiment ontstaat ruimte 2 waarin geldt:

$$\frac{\alpha_2}{a} + \frac{\sigma_2}{s} + \frac{\rho_2}{r} = B_1 \quad (11)$$

Gelijkstelling van verg. (9) en (11) levert op:

$$\frac{\alpha_1}{a} + \frac{\sigma_1}{s} = \frac{\alpha_2}{a} + \frac{\sigma_2}{s} + \frac{\rho_2}{r} \quad (12)$$

Aan de eis van elektrische neutraliteit wordt voldaan indien $\alpha_2 + \sigma_2 + \rho_2 = 0$ en $\alpha_1 + \sigma_1 = 0$, met behulp waarvan α_1 en α_2 uit verg. (12) geëlimineerd kunnen worden:

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (t_s/t_r)\rho_2 \quad (13)$$

waarin t_s en t_r de transportgetallen $-s/(a-s)$ en $-r/(a-r)$ van de ionen Cl^- en CMC^- in respectievelijk de NaCl - en de Na-CMC -oplossingen voorstellen.

Uit verg. (13) volgt dat $\sigma_1 \neq \sigma_2$, afgezien van het triviale geval $\rho_2 = 0$. Wij zien dus dat een bewegend grensvlak een discontinuïteit in de concentraties van de zout-ionen met zich meebrengt. Men kan hiertegen het bezwaar aanvoeren dat de functie van Kohlrausch afgeleid werd voor een continue concentratiegradient, ter-

wijl hierboven een discontinuïteit in de cel werd verondersteld. Door echter in gedachten twee vlakken loodrecht op de as van de electrophoresecel aan te brengen, één boven en één beneden de discontinuïteit, is in te zien dat de toename per seconde van de concentratie van een ion, bijvoorbeeld ion A, in het volume tussen deze beide vlakken gelijk is aan

$$i_{A1} - i_{A2} = ai\left(\frac{\alpha_1}{\mu_1} - \frac{\alpha_2}{\mu_2}\right)$$

Ook is deze toename gelijk aan $v(\alpha_1 - \alpha_2)$, waarin v de snelheid van het grensvlak voorstelt. Zo vinden wij de drie vergelijkingen:

$$ai\left(\frac{\alpha_1}{\mu_1} - \frac{\alpha_2}{\mu_2}\right) = v(\alpha_1 - \alpha_2); \quad si\left(\frac{\sigma_1}{\mu_1} - \frac{\sigma_2}{\mu_2}\right) = v(\sigma_1 - \sigma_2); \quad -ri \frac{\rho_2}{\mu_2} = -v \rho_2$$

Deling van deze vergelijkingen respectievelijk door a , s en r en optellen ervan leidt tot

$$i\left(\frac{\alpha_1 + \sigma_1}{\mu_1} - \frac{\alpha_2 + \sigma_2 + \rho_2}{\mu_2}\right) = v\left(\frac{\alpha_1 + \sigma_1}{a} + \frac{\sigma_2 + \rho_2}{s} - \frac{\alpha_2 + \sigma_2 + \rho_2}{r}\right) \quad (14)$$

Als gevolg van de eis van elektrische neutraliteit in de oplossing is het linkerlid = 0, zodat uit het rechterlid verg. (12) teruggevonden wordt.

Deelt men verg. (10) door (11) dan volgt:

$$\frac{B_3}{B_1} = \frac{\alpha_3/a + \sigma_3/s + \rho_3/r}{\alpha_2/r + \sigma_2/s + \rho_2/a} \quad (15)$$

Een oplossing hiervan luidt

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_2} = \frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{\rho_3}{\rho_2} = \frac{B_3}{B_1}$$

Dat dit de enig zinvolle oplossing is blijkt, wanneer men bedenkt dat het grensvlak vóór het begin van de electrophorese twee oplossingen scheidt met een verschillende waarde voor de functie B , zodat hier, ook tijdens de electrophorese, een grens zal blijven bestaan. Hiervoor geldt dus:

$$ai\left(\frac{\alpha_2}{\mu_2} - \frac{\alpha_3}{\mu_3}\right) = v(\alpha_2 - \alpha_3)$$

met soortgelijke vergelijkingen voor de andere ion-soorten. De snelheid v is hier echter = 0, zodat

$$\frac{\alpha_3}{\alpha_2} = \frac{\sigma_3}{\sigma_2} = \frac{\rho_3}{\rho_2} = \frac{\mu_3}{\mu_2}$$

De oplossing in ruimte 2 kan dus ontstaan gedacht worden door verdunning van de oplossing in ruimte 3 met een factor B_3/B_1 . Op de oorspronkelijke plaats van het grensvlak blijft dus steeds een concentratiesprong welke voor de stijgende kolom oplossing bekend staat als het δ -grensvlak, voor de dalende kolom als het ϵ -grensvlak.

Door deze verdunning van de naar boven bewegende oplossing

is tevens verklaard waarom de beide grensvlakken in de twee benen van de U-buis een verschillende snelheid kunnen hebben.

Het meten van de snelheid, waarmee een grensvlak zich in een electrophorese-experiment beweegt, is met de moderne apparatuur met grote nauwkeurigheid door te voeren. De berekening van de electrophoretische snelheid van de ionen uit de waarnemingen stuit echter op praktische moeilijkheden die wij zullen toelichten. In het algemeen bevinden de oplossingen van de te onderzoeken stoffen, zoals bij ons de polyelectrolyten, zich onder in de cel. Daar de door ons gebruikte zoutoplossingen een groter geleidingsvermogen hadden dan de polyelectrolyt-oplossingen zal een macro-ion, dat eventueel de stijgende grens naar boven verlaat, in een ruimte komen waar een kleiner potentiaalverval heerst, zodat het ion weer door het grensvlak wordt ingehaald. De snelheid van het grensvlak kan dus niet groter zijn dan de snelheid van de polyelectrolyt-ionen in oplossing 2. Ook het omgekeerde kan niet optreden, daar in dat geval een toeneming van de concentratie aan het grensvlak zou moeten plaatsvinden, waardoor het veld daar ter plaatse weer sterker wordt. Hierdoor zouden de poly-ionen weer sneller lopen. De snelheid van het grensvlak moet dus gelijk zijn aan de snelheid van het poly-ion in oplossing 2. Tevens blijkt hieruit dat deze grens scherp blijft. De electrophoretische snelheid zou dus berekend kunnen worden met de relatie

$$u = (\mu_2/i)v \quad (17)$$

ware het niet, dat μ_2 onbekend is. Meestal wordt hiervoor de waarde van μ_3 genomen hoewel deze ten gevolge van de verdunning van de opstijgende kolom niet noodzakelijkerwijze gelijk behoort te zijn aan μ_2 .

De dalende grens vertoont dit bezwaar niet omdat de beweging hier plaats vindt in een ruimte, waarvan het geleidingsvermogen bekend is, namelijk dat van de oplossing welke onderzocht wordt. Hier is echter een ander storend effect in het spel: het grensvlak wordt zeer spoedig diffuus omdat een ion dat achterblijft in een kleiner potentiaalverval geraakt en dus langzamer gaat lopen dan het grensvlak. In dit diffuse grensvlak doorlopen de concentraties en het geleidingsvermogen dus een „spectrum” en men verkeert in onzekerheid over de plaats welke men representatief moet achten voor de beweging van het ion.

Verschillende methoden zijn voorgesteld en uitgevoerd om uit deze moeilijkheid te geraken. Gebruikmaking van de stijgende grens is van voordeel door zijn tendens, scherp te blijven. Men heeft dan ook getracht het geleidingsvermogen van de oplossing 2 te meten; zo gebruikte Lagercrantz (1944) in de electrophoresecel gekitte platina-electroden; Svensson (1946) perste de inhoud van de cel na het experiment door een speciaal ontworpen cel en bepaalde daarin het geleidingsvermogen van deze oplossing. Door de methode van Nagasawa, Soda en Kagawa te gebruiken kunnen wij deze moeilijkheid echter omzeilen (zie § 7 van dit hoofdstuk).

§ 4. *De electrophoretische snelheid van kluwenvormige polyelectrolyt-ionen*

De electrophoresesnelheid van colloïdale deeltjes is reeds lang voor de ontwikkeling van de theorieën met betrekking tot kluwenvormige moleculen het onderwerp van theoretische beschouwingen geweest. De formules van von Helmholtz (1879) en von Smoluchowski (1918)

$$U/E = \epsilon \zeta / 4 \pi \eta \quad (18)$$

heeft lang het onderzoek beheerst totdat door het werk van Debye en Hückel (1924) afgeleid werd, dat voor bollen de factor 4 door 6 moet worden vervangen. Door Henry (1931) werd aangetoond dat de algemene formule voor de electrophoresesnelheid een functie is van de straal van het deeltje, de dikte van de dubbellaag $1/\kappa$ en de verhouding tussen het elektrisch geleidingsvermogen van het deeltje (μ_2) en die van het medium (μ_m), zodat

$$U/E = (\epsilon \zeta / 6 \pi \eta) f(\kappa R, \mu_s / \mu_m) \quad (19)$$

Bij geen van de genoemde berekeningen werd rekening gehouden met de relaxatiekracht, welke zijn oorzaak vindt in de eindige tijd benodigd voor het opbouwen van de dubbellaag vóór en het afbreken ervan achter het bewegende deeltje. Bij de berekening van dit effect treden grote mathematische moeilijkheden op. Overbeek (1941) voerde de berekening uit en hield tevens nog rekening met de wisselwerking tussen relaxatie en electrophoretische remming, omdat deze voor het geval van een dunne dubbellaag belangrijk is. Ook het verschil in geleidingsvermogen tussen dubbellaag en medium kan invloed hebben op de electrophorese-snelheid (zie bijvoorbeeld Booth, 1948; Henry, 1948).

Nog ingewikkelder wordt het electrophorese-verschijnsel wanneer de snelheid van kluwenvormige macro-ionen beschouwd wordt. Afmeting, vorm, hydrodynamische wisselwerking tussen de segmenten en geleidingsvermogen binnen het kluwen worden afhankelijk van de concentraties van het polyelectrolyt en het laag-moleculaire zout. Het is dan ook geen wonder dat de tot nu toe uitgevoerde berekeningen noodgedwongen uitgevoerd werden met verwaarlozing van het relaxatie-effect, terwijl het geleidingsvermogen, de dielectrische constante en de viscositeit voor het gehele systeem constant werden verondersteld.

Hermans en Fujita (1955) berekenden de electrophorese-snelheid van kluwens op grond van een uitbreiding van de theorie van Debye en Bueche (1948). Zoals wij in Hoofdstuk III § 2 zagen, wordt hierbij het model van een poreuse bol gebruikt, waarin Z segmenten met een constante dichtheid ν zijn verdeeld, zodat

$$Z = (4/3)\pi R^3 \nu \quad (20)$$

Aan elk segment wordt een wrijvingsfactor ζ en een lading e toegekend.

Bij de electrophorese werken op de vloeistof, per volume-eenheid, niet alleen de wrijvingskracht, de kracht als gevolg van

de drukgradient en de kracht $-\nu\zeta\vec{u}_r$, veroorzaakt door de polymeer-segmenten, maar bovendien grijpt het uitwendige elektrische veld \vec{E} aan met een kracht $s\vec{E}$, wanneer s de ladingsdichtheid is tengevolge van de niet aan het polymeermolecuul gebonden ionen. Voor s werd de uitdrukking gebruikt die door Hermans en Overbeek (1948) voor dit model werd afgeleid met de veronderstelling, dat de benadering van Debye en Hückel mag worden toegepast:

$$s = -\rho + \rho(1+p)e^{-p}\sinh(\kappa r)/(\kappa r) \quad r < R \quad (21)$$

$$s = -\rho p[\cosh p - (1/p)\sinh p]e^{-\kappa r}/(\kappa r) \quad r > R \quad (22)$$

waarin ρ de ladingsdichtheid van de vast-gebonden ladingen voorstelt en $p = \kappa R$. In de berekeningen wordt verondersteld dat de diëlectrische constante ϵ binnen en buiten de bol dezelfde waarde heeft en dat dit ook voor \vec{E} geldt. Relaxatie-effecten worden verwaarloosd. De formule, voor de electrophoretische snelheid verkregen, luidt

$$U/E = (\rho/\nu\zeta)[1 + H(\sigma, p)]$$

waarin $H(\sigma, p)$ een ingewikkelde functie van de parameters σ en p voorstelt; σ is de in Hoofdstuk III § 2 gedefinieerde grootheid, die een maat is voor de graad van doorstroming bij de sedimentatie of in een snelheidsgradient.

Overbeek en Stigter (1956) hebben, onafhankelijk en vrijwel ter zelfder tijd, een oplossing gegeven van het electrophorese-probleem, die grote analogie vertoont met die van Hermans en Fujita. Hun methode is zeer elegant doch blijft hier onbesproken onder verwijzing naar de literatuur.

Tenslotte heeft Hermans (1955) een bijzonder eenvoudige formule voor U/E verkregen door de hydrodynamische vergelijkingen van Oseen (1927), welke reeds door Burgers (1940), Hermans (1944) en Kirkwood en Riseman (1948) ter berekening van de sedimentatiesnelheid en de viscositeitsbijdrage werden gebruikt, toe te passen op het model van Debye en Bueche. Daar op deze theorie zal worden voortgebouwd in § 5 moge hier een korte uiteenzetting van de methode volgen.

Evenals in de theorie van Kirkwood en Riseman en in die van Brinkman (1947) of Debye worden de polymeer-segmenten vervangen door krachten $-\zeta\vec{u}_r$, die op de vloeistof aangrijpen; u_r is de locale snelheid van de vloeistof relatief ten opzichte van het betreffende segment. Bovendien werkt op de vloeistof de reeds eerder genoemde kracht $s\vec{E}$ per volume-eenheid. Verondersteld wordt dat de component X van de kracht in de richting van \vec{E} bolsymmetrie heeft en dat voor de daaruit voortvloeiende stroming u het gemiddelde over een boloppervlak mag worden genomen. Voor details zij verwezen naar de aangehaalde literatuur.

Onder deze omstandigheden blijkt het volgende verband te bestaan tussen de kracht $X(r)$ per volume-eenheid en de x -component van de snelheid, $u(r)$:

$$\nabla^2 u = -2X/3\eta \quad (23)$$

$$X = v\zeta(U - u) + Es \quad r < R \quad (24)$$

$$X = Es \quad r > R \quad (25)$$

Hierin is η de viscositeit van het medium en U de snelheid van de bol; u en U hebben, evenals X , de richting van het uitwendige veld E . Uit (23) en (24) leidt men direct af dat

$$\nabla^2 X - \lambda^2 X = E \nabla^2 s \quad r < R \quad (26)$$

$$\lambda^2 = 2v\zeta/3\eta \quad (27)$$

De viscositeiten van de vloeistof binnen en buiten de bol worden aan elkaar gelijk verondersteld.

Bij de oplossing van deze vergelijkingen zullen wij in § 5 een weg volgen die in enkele opzichten afwijkt van de door Hermans gevolgde. X kan worden opgelost uit (25) en (26) wanneer s als functie van r bekend is, bijvoorbeeld gegeven door (21) en (22). Binnen de bol bevat dan de oplossing voor X een term van de vorm $(A/r)\sinh(\lambda r)$ met vooralsnog een willekeurige constante A . De analoge oplossing met $\cosh(\lambda r)$ is niet bruikbaar omdat X eindig moet blijven voor $r = 0$. Door invullen in (24) krijgt men in u eveneens de term met de constante A . Om $u(r)$ buiten de bol te vinden kan (23) opgelost worden, waarin dan, naast de particuliere oplossing, de algemene optreedt:

$$u = B + C/r$$

$B = 0$, omdat $u = 0$ voor $r = \infty$. Echter kan gemakkelijk berekend worden, dat ook $C = 0$. Een stroming van de vorm C/r op grote afstand van de bol ontstaat namelijk als gevolg van een op de vloeistof werkende kracht in of nabij de oorsprong. Uiteindelijk zijn echter alle krachten afkomstig van het uitwendige elektrische veld, dat aangrijpt op de ladingen van het molecuul maar ook op de tegen-ionen in de oplossing. Beide krachten worden op de vloeistof overgedragen en veroorzaken een stroming, maar aangezien de bol met zijn omgeving in totaal electrisch neutraal is, worden de krachten die op de bol aangrijpen via zijn vastgebonden ladingen juist gecompenseerd door tegengestelde krachten op de tegen-ionen in de onmiddellijke nabijheid. Op grote afstand is het effect van deze krachten daarom niet meer merkbaar.

Deze redenering wordt ten overvloede bevestigd door het feit, dat men in de aldus verkregen oplossing voor $u(r)$ binnen en buiten de bol de bovengenoemde constante A zodanig kan aanpassen dat niet alleen u maar ook du/dr continu is op het boloppervlak. De continuïteit van du/dr is, in het hier doorgerekende model, equivalent met continuïteit van de schuifspanning.

Het resultaat van de berekening is een formule voor de electrophorese-snelheid, die nog een tamelijk ingewikkelde vorm heeft (Hermans (1955), verg. 26). Het blijkt echter dat de formule aanzienlijk kan worden vereenvoudigd door gebruik te maken van de benadering:

$$\Gamma(x) = 1 - (1/x) \operatorname{tgh} x \cong x^2/(3 + x^2) \quad (28)$$

Voert men dit in, dan volgt voor de electrophorese-snelheid U :

$$\frac{U}{E} = \frac{\rho}{\nu \zeta} \left\{ 1 + \frac{\sigma^2}{3} \frac{1 + \exp(-2p)}{3 + p^2} \right\} \quad (29)$$

waarin meestal de term $\exp(-2p)$ nog kan worden weggelaten omdat deze bijna altijd klein is vergeleken met 1.

In de electrophorese van kluwenvormige poly-electrolyt-ionen zal de term tussen haakjes in verg. (29) niet veel verschillen van 1. Het effect van de tegen-ionen is zelfs voor zeer verdunde oplossingen nog aanzienlijk zodat kleine waarden van p geen praktisch belang hebben. Tevens is in dat geval het gebruikte model mogelijk niet meer toepasselijk.

De waarden die σ^2 aanneemt zijn in Hoofdstuk III uit $[\eta]$ geschat. Met die waarden blijkt de tweede term tussen de accolades in verg. (29) zelden meer dan 0,1 te bedragen. Bij de zeer verdunde oplossingen is de correctie iets groter, namelijk bij reeks P 19% en bij reeks A 13%.

§ 5. Toepassing van de door Lifson berekende potentiaalverdeling op de electrophorese-snelheid

Het oplossen van de Poisson-Boltzmann vergelijking voor de electrostatische potentiaal van een polyelectrolyt-ion maakt het invoeren van benaderingen noodzakelijk. Zo werd door Hermans en Overbeek de Debye-Hückel-benadering toegepast en door gebruik te maken van de verg. (21) en (22) van de vorige paragraaf zijn de resultaten van de aldaar beschreven berekeningen dus strikt geldig voor het geval $e\psi/kT \ll 1$. Kimball, Cutler en Samelson (1952) berekenden de oplossing van de Poisson-Boltzmann vergelijking met behulp van de Donnan-benadering en toonden tevens aan, dat de resultaten hiervan dichter bij de werkelijke oplossing moeten liggen. Lifson (1957) verbeterde deze laatste methode door gebruik te maken van een storingsrekening; tevens toonde hij aan dat zijn oplossing resultaten oplevert, welke zeer dicht bij die van Wall en Berkowitz (1957) liggen. Deze laatste auteurs publiceerden een numerieke oplossing van de Poisson-Boltzmann-vergelijking, verkregen met behulp van een elektronische rekenmachine.

Kimball, Cutler en Samelson schrijven de Poisson-Boltzmann-vergelijking als volgt:

$$\nabla^2 z = \kappa^2 (\sinh z - f) \quad (30)$$

waarin $z = e\psi/kT$;

$f = c/2c_s$;

c = concentratie van vast-gebonden ladingen, dus $\rho = ec$;

c_s = concentratie van uni-valent laag-moleculair zout op grote afstand van het macro-ion, waar $\psi = 0$.

De benadering, door Kimball, Cutler en Samelson toegepast, bestaat hieruit, dat de totale ladingsdichtheid overal gelijk aan nul wordt gesteld zodat hun oplossing, welke wij v zullen noemen, verkregen wordt door te stellen

$$\nabla^2 v = 0; \quad v = \sinh^{-1} f \quad (31)$$

Lifson voert op dit punt een correctie-functie w in:

$$z = v + w \quad (32)$$

Substitutie hiervan in verg. (30) en ontwikkeling van $\sinh(v + w)$ in een Taylor-reeks geeft:

$$\nabla^2 (v + w) = \nabla^2 w = \kappa^2 (\sinh v + w \cosh v + \dots - f) \cong \kappa^2 (\cosh v) w \quad (33)$$

Stel nu $\beta^2 = \kappa^2 \cosh v = \kappa^2 (1 + f^2)^{\frac{1}{2}}$ zodat:

$$\nabla^2 z = \nabla^2 w = \beta^2 w \quad (34)$$

Verondersteld wordt verder: $f = \text{uniform}$ voor $r < R$ en $f = 0$ voor $r > R$. Na invoering van de bekende grensvoorwaarden volgt als oplossing van verg. (34):

$$z(r) = \sinh^{-1} f \left[1 - \frac{1 + \kappa R}{1 + \frac{\kappa}{\beta} \tanh(\beta R)} \cdot \frac{1}{\cosh(\beta R)} \cdot \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} \right] \quad r < R \quad (35)$$

$$z(r) = z(R) \cdot \frac{R}{r} e^{-\kappa(r-R)} \quad r > R \quad (36)$$

Dit resultaat werd door ons gebruikt om formules voor s te berekenen welke in plaats van de verg. (21) en (22) toegepast kunnen worden. Daar $\nabla^2 z = - (4\pi e / \epsilon kT) (ec + s)$ vinden we de ladingsdichtheid van de kleine ionen uit:

$$s = - (\epsilon kT / 4\pi e) \nabla^2 z - ec \quad (37)$$

Met de verg. (35) en (36) van Lifson geldt dus:

$$s = \frac{\epsilon kT}{4\pi e} v A \beta^2 \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} - ec \quad r < R \quad (38)$$

$$s = - \frac{\epsilon kT}{4\pi e} B \kappa^2 \frac{R}{r} \exp(-\kappa r) \quad r > R \quad (39)$$

$$\nabla^2 s = \frac{\epsilon kT}{4\pi e} v A \beta^4 \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} \quad r < R \quad (40)$$

waarin

$$A = \frac{1 + \kappa R}{1 + (\kappa/\beta) \operatorname{tgh}(\beta R)} \cdot \frac{1}{\cosh(\beta R)} \quad (41)$$

$$B = e^{\kappa R} \cdot \frac{\beta R - \operatorname{tgh}(\beta R)}{\beta R + \kappa R \operatorname{tgh}(\beta R)} \quad (42)$$

De dichtheid van de krachten, werkende op de vloeistof indien een elektrisch veld \vec{E} wordt aangelegd, wordt dus gegeven door substitutie van verg. (40) in verg. (26) voor $r < R$; van verg. (39) in verg. (25) voor $r > R$. Het resultaat is:

$$\nabla^2 X - \lambda^2 X = \frac{E \epsilon k T}{4 \pi e} \cdot A \beta^4 \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} \quad r < R \quad (43)$$

$$X = - \frac{E \epsilon k T}{4 \pi e} B \kappa^2 \frac{R}{r} \exp(-\kappa r) \quad r > R \quad (44)$$

Oplossing van verg. (43) met de juiste grenscondities leidt tot:

$$X = \frac{E \epsilon k T A \beta^4}{4 \pi e (\beta^2 - \lambda^2)} \cdot \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} + S \frac{\sinh(\lambda r)}{r} \quad r < R \quad (45)$$

waarin S een nader te bepalen integratieconstante is.

Met de verg. (23), (44) en (45) kunnen nu uitdrukkingen voor $u(r)$ en $u_r = u(r) - U$ afgeleid worden:

a) Voor $r < R$:

Substitutie van verg. (45) in (23) leidt tot

$$\nabla^2 u = - \frac{E \epsilon k T A \beta^4}{6 \pi \eta e (\beta^2 - \lambda^2)} \cdot \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} - \frac{2S \sinh(\lambda r)}{3 \eta r}$$

en integratie hiervan tot

$$u(r) = C - \frac{E \epsilon k T A \beta^2}{6 \pi \eta e (\beta^2 - \lambda^2)} \cdot \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} - \frac{2S \sinh(\lambda r)}{3 \eta \lambda^2 r}$$

Omdat $u = C + C'/r$ een oplossing is van de gereduceerde vergelijking $\nabla^2 u = 0$ behoort in de bovenstaande vergelijking nog een constante C' te verschijnen; deze is echter gelijk aan nul omdat u eindig moet zijn voor $r = 0$. De constante C wordt bepaald door gebruik te maken van verg. (24); het blijkt dat

$$C = U - E \rho / \nu \zeta$$

zodat

$$u(r) = U - \frac{E}{\nu \zeta} \left[\rho + \frac{\epsilon k T A \beta^2 \lambda^2}{4 \pi e (\beta^2 - \lambda^2)} \cdot \frac{\sinh(\beta r)}{\beta r} + \frac{S \sinh(\lambda r)}{E r} \right] \quad r < R \quad (46)$$

en

$$u_r = u(r) - U \quad (47)$$

b) Voor $r > R$:

Substitutie van verg. (44) in (23) leidt nu tot

$$\nabla^2 u = \frac{E\epsilon k T B R \kappa^2}{6\pi\eta e} \cdot \frac{\exp(-\kappa r)}{r}$$

en integratie hiervan tot

$$u(r) = \frac{D}{r} + \frac{E\epsilon k T B R}{6\pi\eta e} \cdot \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad r > R$$

De constante D is gelijk aan nul, zoals in § 4 van dit hoofdstuk werd uiteengezet. Hierdoor wordt

$$u(r) = \frac{E\epsilon k T B R}{6\pi\eta e} \cdot \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad r > R \quad (48)$$

en u_r voor $r > R$ wordt, analoog met verg. (47), gevonden door (48) met U te verminderen.

De integratieconstante S en de electrophorese-snelheid U/E kunnen nu bepaald worden door de verg. (46) en (48) aan elkaar gelijk te stellen voor $r = R$, evenals hun afgeleiden du/dr . Na substitutie van de verg. (41) en (42) voor de factoren A en B vinden we:

$$S = \left[\lambda \cosh(\lambda R) \right]^{-1} \left[v\zeta U - E\rho + \frac{E\epsilon k T v p \lambda^2 \Gamma(\beta R)}{4\pi e \{1 + (\kappa/\beta) \tanh(\beta R)\}} - \frac{E\epsilon k T v \beta^2 \lambda^2 (1+p)}{4\pi e (\beta^2 - \lambda^2) \{1 + (\kappa/\beta) \tanh(\beta R)\}} \right] \quad (49)$$

en

$$\frac{U}{E} = \frac{\rho}{v\zeta} + \frac{k T v \lambda^2 p}{4\pi e v \zeta \{1 + (\kappa/\beta) \tanh(\beta R)\}} \left[\frac{1+p}{p(\beta^2 - \lambda^2)} (\beta^2 - \lambda^2) \frac{\Gamma(\beta R)}{\Gamma(\lambda R)} - \Gamma(\beta R) \right] \quad (50)$$

Met behulp van de benadering $\Gamma(x) \approx x^2/(3+x^2)$ en door te bedenken dat $\lambda^2 = 2\sigma^2/3R^2$ gaat deze vergelijking over in de zeer eenvoudige formule:

$$\frac{U}{E} = \frac{\rho}{v\zeta} \left[1 + \frac{\epsilon k T v \sigma^2 \Gamma(\beta R)}{6\pi e p R^2 \{1 + (\kappa/\beta) \tanh(\beta R)\}} \right] \quad (51)$$

Hoewel de tweede term tussen de accolades in verg. (51) minder overzichtelijk is dan de daarmee corresponderende term in de formule van Hermans (verg. (29)) brengt een analyse aan het licht dat de verschillen niet groot zijn. In de door ons onderzochte reeksen blijkt $f = c/2c_s$ klein te zijn; voor reeks A namelijk 0,66, voor alle andere reeksen kleiner dan 0,37. In dat geval geldt

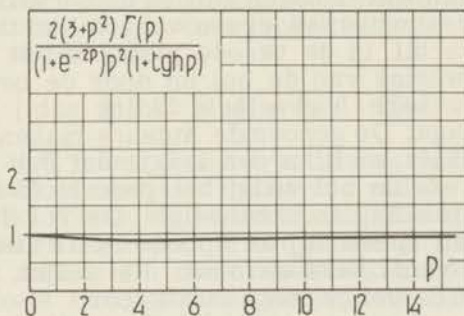
$v \cong f = c/2c_s$ en $\beta \cong \kappa$. Hierdoor gaat de tweede term tussen accolades in verg. (51) over in:

$$\frac{2\sigma^2}{3R^2} \cdot \frac{\epsilon k T c}{8\pi e \rho c_s} \cdot \frac{\Gamma(p)}{1 + \tanh p} \quad (p = \kappa R).$$

Vermenigvuldigt men teller en noemer hiervan met e en bedenkt men dat $ec = \rho$ en $8\pi e^2 c_s / \epsilon k T = \kappa^2$, dan gaat de term over in:

$$\frac{2\sigma^2 \Gamma(p)}{3p^2(1 + \tanh p)} \quad (52)$$

Voor $p > 0$ zijn $\Gamma(p)$ en $\tanh(p)$ groter dan 0 en kleiner dan 1, zodat de term zeer veel overeenkomst vertoont met de overeenkomstige term in de formule van Hermans. In de limiet $p \rightarrow \infty$ zijn beide termen zelfs exact gelijk, want in dat geval is $\Gamma(p) = 1$, $\tanh(p) = 1$ en $p^2 \gg 3$.



Figuur 12. Het quotient van verg. (52) en de 2^e term tussen de accolades van verg. (29), als functie van p .

In fig. 12 werd het quotient, verkregen door deling van de term (52) door de overeenkomstige term van Hermans, als functie van p uitgezet. Het blijkt dat de correctie van $\rho/v\zeta$ in formule (51) steeds iets kleiner is dan in formule (29) wanneer f klein is.

De factor $\Gamma(p)/(1 + \tanh p)$ is steeds kleiner dan $\frac{1}{2}$; daar $\kappa/\beta = (\cosh v)^{-1}$ zal dus ook $\Gamma(\beta R)/\{1 + (\kappa/\beta)\tanh(\beta R)\}$ steeds kleiner dan $\frac{1}{2}$ zijn. Voor grotere f geldt de benadering $v = \ln(2f)$ en dus zal de tweede term tussen de accolades in verg. (51) met stijgende ρ zeker langzamer toenemen dan de overeenkomstige term in verg. (29). De waarde van U/E zal dus volgens formule (51) steeds wat kleiner zijn dan volgens formule (29). Dit ligt ook voor de hand, want door de potentiaalberekening volgens Lifson wordt beter rekening gehouden met de neiging van het polyelectrolyt-ion om de lading in het inwendige ervan zoveel mogelijk door tegen-ionen te compenseren dan mogelijk is met de benadering van Debye en Hückel. In een electrisch veld zullen daardoor de krachten op de vloeistof in een volume-elementje ten gevolge van de vast-gebon-

den ladingen in hogere mate gecompenseerd worden door de krachten op de vloeistof via de tegen-ionen; de hydrodynamische wisselwerking wordt minder en het poly-ion meer vrij-doorspoeld dan men met verg. (29) zou berekenen.

In Hoofdstuk III, § 3 hebben wij gebruik gemaakt van verg. (29), waardoor onnodig rekenwerk voorkomen werd; op het resultaat heeft dit geen invloed van betekenis.

§ 6. Relaxatie-effect

Longworth en Hermans (1957) hebben een poging gedaan om de invloed van het relaxatie-verschijnsel in de elektrische dubbellaag, ook bij geladen ketenmoleculen, te schatten. Zij gebruiken eveneens het model van de homogeen gevulde bol maar houden nu rekening met het feit dat de veldsterkte binnen de bol niet gelijk is aan die daarbuiten. Hiervoor zijn twee oorzaken aan te wijzen: in de eerste plaats is de bijdrage van de kleine ionen tot het specifiek geleidingsvermogen binnen de bol anders dan daarbuiten omdat de concentraties ervan verschillen ten gevolge van het potentiaal-verschil; in de tweede plaats wordt door de electrophoretische beweging van de bol en door de beweging van de kleine ionen een zekere hoeveelheid lading nabij het oppervlak van de bol opgehoopt. De genoemde auteurs maken de veronderstelling dat dit plaats heeft in een laagje dat dun is vergeleken met de diameter van de bol zodat het geoorloofd is deze lading als een oppervlaktelading te behandelen. De rol die de diffusie van de kleine ionen speelt bij de opbouw en de afbraak van deze oppervlaktelading wordt verwaarloosd. Het blijkt, dat het elektrische veld binnen de bol gegeven wordt door:

$$E_2 = (3\mu_m E - \rho U) / (\mu_2 + 2\mu_m + \rho^2 / v\zeta) \quad (53)$$

wanneer E het aangelegde veld is.

Aangezien $U = \rho E_2 / v\zeta$ wordt de electrophorese-snelheid gegeven door:

$$\frac{U}{E} = \frac{\rho}{v\zeta} \frac{3\mu_m}{\mu_2 + 2\mu_m + \rho^2 / v\zeta} \quad (54)$$

Hierin stelt μ_2 de bijdrage van de kleine ionen tot het specifiek geleidingsvermogen binnen de bol voor, μ_m de bijdrage ervan buiten de bol. De andere grootheden in verg. (54) hebben dezelfde betekenis als voorheen.

Bij de toepassing van formule (54) doet zich de moeilijkheid voor dat μ_2 en μ_m in de interessante gevallen, waarin ze onderling merkbaar verschillen, niet met grote nauwkeurigheid berekend kunnen worden. Wat men experimenteel kent is de stochiometrische concentratie van de kleine ionen. Om te weten hoe de concentraties binnen en buiten de bol zijn moet men een veronderstelling maken over de verdeling van deze ionen. Een voorde

hand liggende benadering is te veronderstellen, dat deze verdeling beheerst wordt door een Donnan-evenwicht tussen het inwendige van de bol en het medium. In het eenvoudigste geval, namelijk wanneer de activiteits-coëfficiënten van de kleine ionen overal dezelfde waarde hebben, zijn de concentraties van de anionen respectievelijk de kationen binnen een negatief geladen polyelectrolyt-ion:

$$c/\omega \text{ resp. } \omega; \quad \omega = \exp(e\Phi/kT) \quad (55)$$

wanneer de concentratie buiten de bol gegeven wordt door c ; Φ is de potentiaalsprong aan het oppervlak van de bol. De bol wordt verondersteld in totaal neutraal te zijn zodat:

$$\rho = ec(\omega - 1/\omega) \quad (56)$$

Dit is één vergelijking voor de beide aldus ingevoerde onbekenden c en ω . Een tweede vergelijking verkrijgt men door te bedenken dat de totale stochiometrische concentratie b van de kleine ionen gegeven wordt door:

$$b = 2c + c(\omega + 1/\omega - 2)\varphi \quad (57)$$

waarin $\varphi = (4/3)\pi R^3 n$ de volume-fractie van de bollen is. Om φ te kunnen berekenen is nauwkeurige kennis van de straal van de bollen noodzakelijk. Zoals wij in Hoofdstuk III zagen ontbreekt hier nog wel wat aan en bovendien is het gehele model zo grof, dat het waarschijnlijk weinig zin heeft om nauwkeurige berekeningen uit te voeren. Enkele ruwe schattingen in verband met de afgeleide vergelijkingen zullen echter worden gemaakt met behulp van de verkregen experimentele resultaten.

§ 7. Experimenteel gedeelte

De metingen werden uitgevoerd in een LKB Tiselius-Svensson electrophorese-apparaat, Type LKB 3023. Aangezien de metingen van de viscositeit en het elektrisch geleidingsvermogen bij 25°C plaats vonden, stelden wij er prijs op ook de electrophorese bij deze temperatuur uit te voeren. Daarom werd het waterbad op een temperatuur van $25 \pm 0,005^\circ\text{C}$ gehouden door op de bodem van de waterbak een verwarmingselement van 250 W aan te brengen. De dichtheden van de oplossingen variëren bij deze temperatuur echter veel sterker tengevolge van de warmte-ontwikkeling in de cel door de stroomdoorgang, dan bij 4°C, zodat een lage stroomsterkte gebruikt moest worden. Door Johnson en Shooter (1948) werd vastgesteld dat de convectie-stromingen bij deze temperatuur geen storende invloed uitoefenen, wanneer de energie-dissipatie in de cel kleiner is dan $2 \times 10^{-2} \text{ Watt ml}^{-1}$. De door ons gebruikte stroomsterkten werden zo gekozen, dat $0,5 \times 10^{-2} \text{ Watt ml}^{-1}$ niet overschreden werd. Convectiestromingen werden dan ook niet waargenomen.

De gebruikte cel was van het bekende Tiselius-type met verschuifbaar middenstuk. De afmetingen van de beide benen van het middenstuk werden bepaald door dit celgedeelte te wegen, éérst leeg, daarna met kwik gevuld. Het been waarin de opgaande grens gemeten werd, bleek een doorsnede te hebben van $0,7652 \text{ cm}^2$, het andere been $0,7579 \text{ cm}^2$; de hoogte van beide benen was $9,215 \text{ cm}$.

De afstanden, door de grensvlakken afgelegd, werden bepaald met de Philpot-Svensson opname-methodiek. Na ontwikkeling van de film werd de plaats van de pieken ten opzichte van een nullijn opgemeten met een twee-dimensionale meetmicroscop met draaibare tafel, fabrikaat Ernst Leitz. Als nullijn werd de scherpe kant van de basislijn gebruikt, op de film veroorzaakt door een metalen stripje, dat aan de onderkant van het beeldvlak in de camera was gelijmd. De snelheden van de pieken werden verkregen door de afgelegde weg ervan als functie van de tijd in grafieken uit te zetten; de helling van de verkregen rechte lijnen is dan de gezochte snelheid. Hieruit werden de electrophoretische snelheden berekend door invullen van de betreffende waarden in de formule:

$$U = V G q \mu / i \quad (58)$$

waarin V de snelheid van de piek voorstelt, G de vergrotingsfactor van het optische systeem, q de doorsnede van het betreffende been van de cel, i de stroomsterkte en μ het specifieke geleidingsvermogen van de onderzochte oplossing. Zoals in § 3 uiteengezet is het gebruik van dit geleidingsvermogen in principe onjuist doch, daar alleen de naar $c = 0$ geëxtrapoleerde waarden ons interesseren waar ook alle andere grensvlak-anomalieën opgehouden hebben te bestaan, gerechtvaardigd.

De oplossingen werden niet tegen de zoutoplossing met de ionensterkte van de onderzochte iso-ionische reeks gedialiseerd; de concentraties zouden hierdoor veranderen. In de electrophorese-experimenten werd als bovenstaande vloeistof een NaCl-oplossing gebruikt met een concentratie gelijk aan de x_0 van de onderzochte oplossing. Het blijkt dan ook uit de vorm van de waargenomen pieken dat vooral bij de meest geconcentreerde oplossingen van een reeks een sterke diffusie optreedt. Hierdoor wordt de dalende grens spoedig onsymmetrisch omdat het verschil in veldsterkte boven en beneden dit grensvlak verstoring in dezelfde zin veroorzaakt. De stijgende grensvlakken echter werden tijdens het experiment steeds scherper door de invloed van het verschil in veldsterkte. Deze effecten worden steeds minder naarmate de meer verdunde oplossingen in een reeks gemeten worden; als representatief punt van alle pieken werd het maximum gekozen; ook hier wordt deze keuze door de extrapolatiemethode gerechtvaardigd.

Aanvankelijk werden ernstige moeilijkheden ondervonden door het optreden van grote lekstromen van de cel naar het waterbad. Tengevolge van de hoge weerstanden in de cel wordt de weerstand van de „lek-shunt” relatief klein. Door in plaats van

het gebruikelijke mengsel van vaseline en parafineolie voor het invetten van de glijvlakken een siliconenolie met een viscositeit van 100.000 P te gebruiken, konden wij in alle gevallen de genoemde lekstroom beneden 0,5% houden. Opgemerkt dient te worden dat de lekstroom tussen de twee benen van de cel niet gemeten kan worden. Wanneer de cel, bij het vullen ervan, tot in de uiterste stand uiteengeschoven wordt zal een groot gedeelte van de glijvlakken bevochtigd worden door de oplossingen in de cel, zodat de kans op lekkage langs deze weg vrij groot is. Wij schoven het middenstuk dan ook zóver, dat de kanalen in de cel juist gesloten waren, hierdoor worden slechts enkele millimeters van de glijvlakken nat, zodat wij menen te mogen aannemen, dat deze soort lekkage niet optrad, een veronderstelling die door de reproduceerbaarheid van de waarnemingen bevestigd werd.

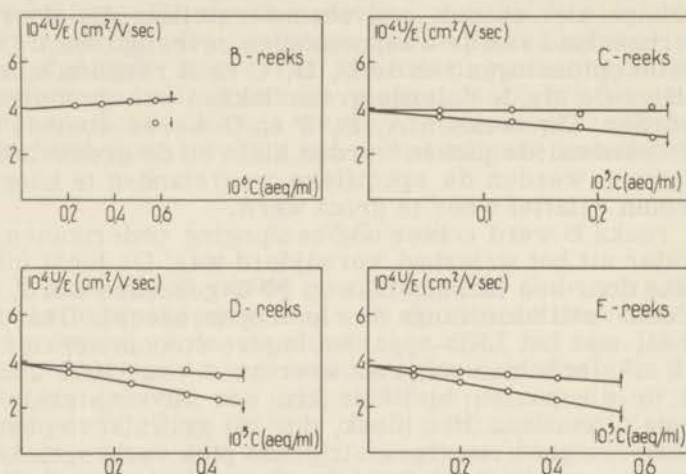
Bij alle oplossingen van de E, D, C en R reeksen konden zowel de stijgende als de dalende grensvlakken waargenomen en gemeten worden. De reeksen A, B, P en Q waren voor de experimenten te verdund; de pieken werden klein en de grensvlakken onstabiel; tevens werden de specifieke weerstanden te hoog, zodat de lekstroom relatief weer te groot werd.

Met reeks B werd echter nog een poging ondernomen, waarbij het water uit het waterbad verwijderd was. De lucht uit de kamer, welke door een thermostaat op 20°C gehouden werd, leidden wij met een ventilator langs de electrophoresecel. Daar het niet mogelijk is, met het LKB-apparaat lagere stroomsterkten te kiezen dan 1 mA, brachten wij een weerstand van 33000 Ω als shunt aan over de elektroden; hierdoor kon een stroomsterkte van 0,1 mA ingesteld worden. Het bleek, dat bij gebruik van een luchtthermostaat een goed meetbare stijgende piek verkregen kan worden, wanneer men afziet van het gebruik van de automatische compensator om het grensvlak in het beeld te brengen; door dit door de stroom zelf te laten geschieden wordt de piek scherp gehouden. Uit de vorm van deze piek bleek dat de convectie-stromingen ook nu nihil waren.

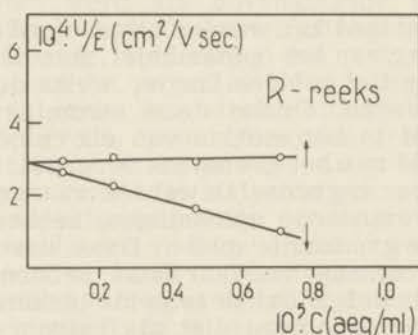
Een storende invloed kan worden uitgeoefend door de electroosmotische stroming van het oplosmiddel. Aan de wand van de cel bevindt zich een positief geladen laagje, welke door het veld naar de kathode zal bewegen. Omdat deze stroming gecompenseerd moet worden treedt in het midden van elk celbeen een stroming op welke de snelheid van het grensvlak vergroot. In die gevallen, waarbij een δ - en een ε -grensvlak werden waargenomen, namelijk bij de meer geconcentreerde oplossingen, hebben wij getracht de snelheden van deze grenzen te meten. Deze waren nihil zodat wij eventuele electro-osmose verwaarloosd hebben. Uit het voorgaande is echter duidelijk dat deze beide pieken op de fotografische opnamen in het algemeen niet als nulpunt gebruikt mogen worden, zoals men in de literatuur vermeld kan vinden. Beter is het, verplaatsingen te meten ten opzichte van een nulpunt, dat onafhankelijk is van de beweging van de vloeistof in de cel. Eventueel kunnen dan de δ - en ε -grensvlakken benut worden om de grootte van het electro-osmose-effect te bepalen.

In enkele gevallen werd verdubbeling van de top van de pieken waargenomen bij de door ons verrichte experimenten. Dit wordt door Antweiler (1955) toegeschreven aan de aanwezigheid van een laagje oplosmiddel tussen de celwand en de kolom oplossing tengevolge van de electro-osmose of door de beweging van de kolom oplossing tijdens het compenseren. Door diffusie van dit oplosmiddel in de oplossing kunnen plaatselijk dichtheidsgradiënten optreden onder het grensvlak, waardoor een gespleten piek ontstaat op de fotografische opname.

De waarnemingen zijn samengevat in tabel VIII en in de figuren 13 en 14.



Figuur 13. Na-CMC-73. Schijnbare electrophoretische snelheid als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor de reeksen B, C, D en E. ↑ = stijgend grensvlak; ↓ = dalend grensvlak



Figuur 14. Na-CMC-72. Schijnbare electrophoretische snelheid als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks R. ↑ = stijgend grensvlak; ↓ = dalend grensvlak

Tabel VIII

U/E = waargenomen schijnbare electrophoretische snelheden; U_0/E = door extrapolatie van U/E naar $c = 0$ gevonden electrophoretische snelheden; i = stroomsterkte; ζ = wrijvingsfactor van de monomere eenheid; \uparrow = stijgend grensvlak; \downarrow = dalend grensvlak.
(N.B. De oplossingen van reeks B hebben hier een iets andere polymeerconcentratie dan in de andere hoofdstukken)

| Na-CMC-73 | | | | | | | | |
|---------------|--------|--|--------------|--------------|--------------|---------|---|----------------------------|
| Oplossing Nr. | | 10 ⁴ U/E (cm ² /V sec) | | | | i mA | 10 ⁴ U ₀ /E cm ² /V sec | 10 ⁹ ζ g/sec |
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| B | ↑ ↓ | 4,12 - | 4,17 - | 4,30 - | 4,33 3,39 | 0,1 | 3,95 | 4,05 |
| C | ↑ ↓ | 3,90 3,65 | 3,93 3,45 | 3,75 3,18 | 4,03 2,78 | 1,0 | 3,90 | 4,10 |
| D | ↑ ↓ | 3,88 3,52 | 3,60 3,00 | 3,60 2,53 | 3,37 2,30 | 1,5 | 3,90 | 4,10 |
| E | ↑ ↓ | 3,60 3,35 | 3,49 3,02 | 3,39 2,64 | 3,25 2,30 | 1,5 | 3,80 | 4,20 |
| Na-CMC-72 | | | | | | | | |
| R | ↑ ↓ | 2,98 2,65 | 3,08 2,26 | 2,93 1,60 | 3,06 1,01 | 1,5 | 2,9 | 5,50 |

§ 8. Discussie van de resultaten

De experimenten tonen aan dat de electrophorese-snelheid van Na-CMC-73 zeer weinig varieert met de totale ionensterkte van de oplossingen. Dit mag ook verwacht worden van een polyelectrolyt-ion dat in alle gemeten oplossingen zo goed als vrij doorspoeld is. Dit betekent immers dat de dubbellaag rond het macro-ion (nu als een draad en niet als een bol beschouwd) in geen enkele oplossing zo dik wordt, dat hydrodynamische wisselwerking met andere delen van de keten een belangrijke rol gaat spelen. In plaats van het kluwenmodel kan dan het model van een gekronkeld staafmodel geplaatst worden.

De electrophoretische snelheid van Na-CMC-72 kon slechts voor reeks R gemeten worden. Ten gevolge van de lagere ladingsdichtheid is deze snelheid kleiner dan die van Na-CMC-73. Per eenheid van lading moet een grotere wrijvingskracht overwonnen worden. Het blijkt, dat deze wrijving niet evenredig toeneemt met het aantal monomere eenheden per ladingseenheid; daar de dubbellagen rond de eenheidsladingen elkaar bij grotere ladingsdichtheid eerder zullen overlappen dan wanneer deze ladingsdichtheid kleiner is, moet aan de wrijvingsfactor per monomere eenheid voor Na-CMC-73 een grotere waarde worden toegekend dan aan deze factor voor Na-CMC-72.

Met behulp van de relaxatie-theorie, besproken in § 6, werd Tabel IX samengesteld; de laatste vijf kolommen zullen in Hoofdstuk V besproken worden. In verband met het optreden van de vo-

lume-fractie ϕ van de bollen werden de berekeningen slechts uitgevoerd voor de oplossingen, waarvoor $\phi < 1$. Uit de tabel is af te lezen dat alleen voor de zeer verdunde oplossingen met kleine totale ionensterkte de volumefractie $\phi \ll 1$ is; men dient echter niet te vergeten, dat de dikte van de dubbellaag toeneemt naar mate x_0 kleiner wordt en dat zodoende voor deze oplossingen minder voldaan is aan de eis, genoemd in § 6 van dit hoofdstuk, dat de dubbellaag dun genoeg is om de erin opgehoopte lading als een oppervlakte-lading te mogen beschouwen.

De waarden van U/E , samengevat in kolom 11 van Tabel IX, werden berekend met behulp van verg. (54). Zet men deze waarden van de oplossingen B_2 , B_3 en B_4 uit tegen de polyelectrolyt-concentratie, dan levert extrapolatie naar polymeerconcentratie nul juist de experimenteel gevonden snelheid. Passen we deze procedure toe op de gegevens van reeks A, dan wordt door extrapolatie $U/E = 3,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V sec}$ gevonden, dus belangrijk lager dan de waarde, die extrapolatie van de experimentele snelheden voor de reeksen B, C, D en E zou doen verwachten voor reeks A. Het is niet uit te maken, of de oorzaak van deze discrepantie gezocht moet worden in onvolkomenheden in de theorie, noodgedwongen onnauwkeurigheid van de berekening van Tabel IX of dat de curve van electrophorese-snelheid tegen ionensterkte werkelijk een maximum vertoont. Het is te betreuren dat van de reeksen met hogere ionensterkte slechts de electrophorese-snelheid van de meest verdunde oplossing berekend kon worden, zodat controle van de theorie hiermee niet mogelijk is.

Nagasawa, Soda en Kagawa (1958) bepaalden de electrophorese-snelheid van polyvinyl-alcohol-sulfaat als functie van de ionensterkte. Door hen werd inderdaad een maximum in de curve U/E tegen x_0 gevonden bij een zoutconcentratie van 0,01 N. Dit polyelectrolyt bezat een ladingsdichtheid welke ongeveer 13 maal groter was dan bij het door ons onderzochte Na-CMC-73. Hierdoor zullen de waarden van $c\omega$ en c/ω voor dit polymeer verder uiteenliggen dan in het door ons berekende geval en het verschil tussen het geleidingsvermogen u_2 en u_m zal groter zijn, temeer daar de beweeglijkheid van het Cl^- -ion groter is dan dat van het Na^+ -ion. Een vergelijking van de experimenten met Na-polyvinyl-alcohol-sulfaat met onze gegevens zou, zonder exacte berekening met behulp van de relaxatie-theorie uit § 6, een speculatief karakter dragen.

Tevens zou voor een onafhankelijke controle van de theorie een waarde van ζ nodig zijn, welke niet uit het te controleren experiment berekend werd.

Wij willen er nog op wijzen dat slechts de naar $c = 0$ geëxtrapoleerde waarden van U/E voor ons waarde hebben; bij de experimentele waarden van deze grootte, zoals zij voor de verschillende oplossingen bepaald werden, spelen immers de grensvlak-anomalieën een rol. Slechts voor het limietgetal $c = 0$ verdwijnen deze anomalieën.

Tabel IX
Relaxatie-theorie (Hoofdstuk IV § 6; Hoofdstuk V § 2)

F in kolom 13 stelt de term $\frac{3(\mu_2 - \mu_m)\mu_m}{\mu_2 + 2\mu_m + \rho^2/v\zeta} \varphi$ uit verg. (V, 6) voor.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|----------------|----------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------|-----------|---|---|---|--|---|---|---|---|---|
| Oplossing | ω | $10^5 c$ g ion/ml | $10^5 c\omega$ g ion/ml | $10^5 c/\omega$ g ion/ml | Φ mV | φ | $10^3 \mu_2$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $10^3 \mu_m$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $10^3 \rho^2/v\zeta$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $10^4 U/E$ $\text{cm}^2/\text{V sec}$ | $10^3 Z\epsilon n U/E$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $10^3 F$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $10^3 \mu_s$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $10^3 \mu$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ | $10^3 \mu_0$ $\Lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| A ₂ | 1,93 | 0,028 | 0,054 | 0,015 | 16 | 0,07 | 0,038 | 0,035 | 0,019 | 2,88 | 0,0009 | 0,0002 | 0,036 | 0,036 | 0,035 |
| A ₃ | 2,01 | 0,026 | 0,052 | 0,013 | 17 | 0,12 | 0,036 | 0,032 | 0,019 | 2,81 | 0,0016 | 0,0004 | 0,034 | 0,035 | 0,033 |
| A ₄ | 2,17 | 0,023 | 0,050 | 0,011 | 19 | 0,21 | 0,033 | 0,028 | 0,019 | 2,71 | 0,0026 | 0,0008 | 0,032 | 0,033 | 0,030 |
| A ₅ | 2,45 | 0,019 | 0,047 | 0,008 | 22 | 0,31 | 0,027 | 0,023 | 0,019 | 2,61 | 0,0038 | 0,0009 | 0,028 | 0,030 | 0,026 |
| A ₆ | 3,00 | 0,015 | 0,045 | 0,005 | 27 | 0,42 | 0,026 | 0,016 | 0,019 | 2,17 | 0,0042 | 0,0026 | 0,023 | 0,028 | 0,023 |
| A ₇ | 3,43 | 0,013 | 0,044 | 0,038 | 31 | 0,47 | 0,024 | 0,013 | 0,019 | 1,97 | 0,0043 | 0,0030 | 0,020 | 0,027 | 0,020 |
| B ₂ | 1,49 | 0,065 | 0,097 | 0,044 | 10 | 0,17 | 0,080 | 0,076 | 0,026 | 3,36 | 0,0038 | 0,0007 | 0,081 | 0,083 | 0,081 |
| B ₃ | 1,56 | 0,058 | 0,091 | 0,037 | 11 | 0,34 | 0,072 | 0,062 | 0,026 | 3,05 | 0,0068 | 0,003 | 0,072 | 0,079 | 0,072 |
| B ₄ | 1,66 | 0,051 | 0,085 | 0,031 | 13 | 0,51 | 0,064 | 0,043 | 0,026 | 2,67 | 0,0089 | 0,008 | 0,060 | 0,073 | 0,063 |
| C ₂ | 1,21 | 0,277 | 0,335 | 0,229 | 4,8 | 0,59 | 0,326 | 0,326 | 0,040 | 3,75 | 0,022 | 0,000 | 0,347 | 0,342 | 0,330 |
| D ₂ | 1,09 | 0,684 | 0,745 | 0,627 | 2,2 | 0,81 | 0,820 | 0,867 | 0,049 | 3,90 | 0,039 | 0,038 | 0,868 | 0,828 | 0,810 |
| E ₂ | 1,07 | 0,915 | 0,980 | 0,856 | 1,6 | 0,75 | 1,068 | 1,088 | 0,049 | 3,76 | 0,036 | 0,015 | 1,139 | 1,085 | 1,075 |

Hoofdstuk V

ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN

§ 1. Inleiding

Het geleidingsvermogen van een oplossing die naast kleine ionen ook polyelectrolyt-ionen bevat kan theoretisch worden afgeleid als men enkele vereenvoudigende veronderstellingen invoert. Fujita en Hermans (1955) hebben de berekeningen uitgevoerd, waarbij aangenomen werd dat de beweeglijkheid van de kleine ionen niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van de macro-ionen en dat de bekende benadering van Debye en Hückel mag worden ingevoerd. Relaxatie-effecten werden buiten beschouwing gelaten en het elektrisch veld binnen het macro-ion gelijk gesteld aan dat erbuiten. Als men mag veronderstellen dat de dubbellagen van de verschillende macro-ionen elkaar niet overlappen luidt het eindresultaat van de berekeningen:

$$\mu_s = \mu_0 + (n/E) \int u_r s d\tau \quad (1)$$

Hierin is μ_s het specifiek geleidingsvermogen van de oplossing, μ_0 het specifiek geleidingsvermogen dat de kleine ionen zouden veroorzaken, indien het mogelijk was om alléén de macro-ionen uit de oplossing te verwijderen, n het aantal macro-ionen per volume-eenheid en E de veldsterkte. Onder het integraalteken stelt u_r de snelheid van de vloeistof ten opzichte van het macro-ion voor, s de ladingsdichtheid veroorzaakt door de kleine ionen. De integratie moet worden uitgevoerd over het gehele volume van het macro-ion inclusief zijn dubbellaag.

Fujita en Hermans hebben verg. (1) toegepast voor het Debye-Bueche-model dat in het vorige hoofdstuk besproken werd. De uitkomst voor μ_s is zeer gecompliceerd, behoudens voor enkele grensgevallen. In dit proefschrift zal een eenvoudiger formule worden beschouwd. Deze werd verkregen door de integratie in verg. (1) uit te voeren met gebruikmaking van de uitdrukking voor u_r die door Hermans (1955) met behulp van de in Hoofdstuk IV, § 4 genoemde vereenvoudigde behandeling werd verkregen. Past men deze toe dan vindt men de volgende formule:

$$\begin{aligned} \mu_s = \mu_0 + (n/E) \left\{ \frac{Ze}{p^3} e^{-p} \cosh p \Gamma(p) [3p(p+1)U - \frac{\rho ER^2}{\eta} e^{-p} \cosh p \Gamma(p)] + \right. \\ \left. + \frac{ZepE}{v\epsilon_0} \left[1 - \frac{3(p+1)}{p^2} e^{-p} \cosh p \Gamma(p) + \frac{3\theta^2 (p+1)^2}{2p^2(p^2-\theta^2)} e^{-2p} F(\theta, p) \right] \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

waarin

$$U = \frac{\rho E}{\nu \zeta} \left\{ 1 - \frac{\vartheta^2}{p} e^{-p} \Gamma(p) \cosh p + \frac{(p+1)\vartheta^2}{p^2 - \vartheta^2} e^{-p} \cosh p \left[1 - \frac{\vartheta^2 \Gamma(p)}{p^2 \Gamma(\vartheta)} \right] \right\}$$

$$F(\vartheta, p) = 1 - \cosh p \frac{\sinh p}{p} + 2 \vartheta^2 \cosh^2 p \frac{\Gamma(p)}{\Gamma(\vartheta)} \cdot \frac{\Gamma(p) - \Gamma(\vartheta)}{p^2 - \vartheta^2}$$

$$\vartheta^2 = \frac{2}{3} \sigma^2$$

Alle hierin voorkomende grootheden zijn reeds eerder gedefinieerd. Voor s werden de uitdrukkingen (21) en (22) van Hoofdstuk IV gebruikt, zoals ook door Fujita en Hermans gedaan werd.

De toepassing van deze formule voor μ_s is zeer omslachtig; daarom werd naar een interpolatie-formule gezocht en met behulp van numerieke berekeningen is gebleken dat de volgende vergelijking een goede benadering is over een groot gebied van ϑ en p -waarden:

$$\mu_s = \mu_0 + \frac{Ze\rho n}{\nu \zeta} \left(\frac{10(4-\vartheta)}{p^2 + p + 10} - p \right) \left(\frac{100}{p^2 - 120p + 112} \right) \quad (3)$$

Voor p en ϑ tussen 4 en 10 zijn de afwijkingen van deze vergelijking ten opzichte van verg. (2) minder dan 2%.

Ook werd volledigheidshalve de integratie herhaald nadat voor s de waarde was ingevuld die met de potentiaalverdeling van Lifson werd afgeleid (zie Hoofdstuk IV, verg. (38) en (39)). De uitkomst luidt:

$$\begin{aligned} \mu_s = \mu_0 + \frac{ze\rho n}{\nu \zeta} + \frac{n[\epsilon k T \nu (p+1)\lambda]^2 R \Gamma(\beta R)}{4\pi e^2 \nu \zeta (\beta^2 - \lambda^2) [1 + \frac{\kappa}{\beta} \operatorname{tgh}(\beta R)]^2} & \left\{ \frac{3\beta^2}{2} - \frac{\beta^4 R^2 [1 - \Gamma(\beta R)]^2}{2 \Gamma(\beta R)} \right. \\ & \left. + \frac{\lambda^4 \Gamma(\beta R)}{(\beta^2 - \lambda^2) \Gamma(\lambda R)} - \frac{\beta^2 \lambda^2}{\beta^2 - \lambda^2} - \frac{p(2p+3)(\beta^2 - \lambda^2) \Gamma(\beta R)}{2(p+1)^2} \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

Over dit resultaat kan, evenals gedaan is in Hoofdstuk IV § 5 over de electrophorese-snelheid U/E , gezegd worden dat het verschil tussen de uitkomst, die men vindt op grond van de Debye-Hückel-benadering, en de uitkomst, die kan worden afgeleid uit de Lifson-benadering, niet van groot belang is; de term $\rho/\nu \zeta$ in U/E overheerst sterk, evenals de term $ZenU/E$ in de uitdrukking voor $\mu_s - \mu_0$. Om deze reden laten wij een discussie van verg. (4) achterwege.

§ 2. Relaxatie-effect

In § 6 van het vorige hoofdstuk is een korte samenvatting ge-

geven van de poging die Longworth en Hermans deden om relaxatie in rekening te brengen bij de theorie van de electrophoresesnelheid. Ook voor het geleidingsvermogen heeft deze relaxatie gevolgen. Houdt men ook hier rekening met dezelfde veronderstellingen, dan verkrijgt men het volgende resultaat voor het specifiek geleidingsvermogen van een polyelectrolyt-oplossing:

$$\mu_s = \mu_m + \frac{ZenU}{E} + \frac{3(\mu_2 - \mu_m)\mu_s\varphi}{\mu_2 + 2\mu_s + \rho^2/\nu\zeta} \quad (5)$$

Voor de betekenis van de gebruikte symbolen verwijzen wij naar de genoemde paragraaf.

De tweede term in het rechterlid van verg. (5) geeft reenschap van de bijdrage van de macro-ionen tot de elektrische geleiding. De derde term is afkomstig van Hermans (1958, in druk) en ontbreekt in het artikel van Longworth en Hermans. Bij de afleiding van deze term werd gebruik gemaakt van een door Polder en van Santen (1946) gesuggereerde rekenmethode. De term werd verkregen door een systeem van bollen met een specifiek geleidingsvermogen μ_2 , welke zich met een snelheid $\rho E/\nu\zeta$ door een medium met een specifiek geleidingsvermogen μ_m bewegen, te beschouwen.

Ook hier is het model te grof om meer dan een kwalitatieve overeenstemming te mogen verwachten; tevens speelt de volumefractie φ van de door de macro-ionen gevulde ruimte een te belangrijke rol in de formules om veel vertrouwen in de uitkomsten te wekken. In dit licht bezien is de overeenstemming tussen de theoretische waarde van het geleidingsvermogen μ_s en de experimenteel gevonden μ nog zeer redelijk te noemen (zie Tabel IX).

§ 3. Experimenteel gedeelte

a) Apparatuur

Als spanningsbron werd een RC-oscillator Type 335 van het Laboratorium voor Electronica Peekel te Rotterdam gebruikt. Deze oscillator heeft een frequentiebereik van 80 - 8000 Hz. De uitgangsspanning werd zodanig ingesteld, dat tussen de aansluitklemmen van de meetcel een spanningsverschil van 0,05 V werd gemeten met een Philips-buisvoltmeter.

De weerstand van de meetcel, gevuld met oplossing, werd gemeten met behulp van een Wheatstone-brug van de Leeds & Northrup Company, Philadelphia, welke door Dike (1931) werd beschreven. De compensatie-weerstanden van de brug werden tegen standaardweerstand geijkt met gelijkstroom; volgens de fabrikant is het verschil tussen de meting van een weerstand met gelijkstroom en met wisselstroom tot 2000 Hz circa $6 \cdot 10^{-4}\%$. De kamertemperatuur werd constant op 20°C gehouden, de vochtigheid circa 55%. Onder deze omstandigheden wordt een totale nauwkeurigheid van 0,02% gegarandeerd.

De detector was een „Abstimmbarer Anzeigeverstärker" van de firma Rohde & Schwarz te München, Type UBM BN 12121/2. Het stroomminimum wordt bij dit apparaat aangegeven door een wijzerinstrument.

De gebruikte meetcellen werden beschreven door Longworth en Hermans (1957). De oplossingen van de reeksen A en P werden onder stikstof gemeten in een erlenmeiervormige cel, waarin de oplossingen bereid werden door toevoegen van de berekende hoeveelheid Na-CMC-standaardoplossing aan een bekende hoeveelheid NaCl-oplossing van de vereiste ionensterkte. Hierna werd de oplossing door de stikstofdruk opgepompt naar de elektroden in een zijbuis. Na de meting werd de volgende hoeveelheid Na-CMC-standaardoplossing toegevoegd, om de volgende oplossing in de reeks te krijgen. De elektroden van deze cel werden blank gehouden om adsorptie van macro-ionen uit de zeer verdunde oplossingen tegen te gaan. De celconstante werd bepaald door de weerstand van een KCl-oplossing van bekende concentratie te meten; zij bleek 0,684 te zijn.

Alle andere reeksen werden aan de lucht gemeten in een cel, welke door een rubberstop werd gesloten. De elektroden van deze cel waren met platinazwart bedekt; de celconstante bedroeg 0.891. Bij beide cellen waren de aansluitingen loodrecht op de elektroden 2 cm doorgetrokken en daarna naar boven omgebogen om frequentie-afhankelijkheid van de metingen, tengevolge van de capaciteit van de leidingen ten opzichte van elkaar, te voorkomen.

De cellen werden geplaatst in een thermostaat, gevuld met olie, welke op $25 + 0,005^{\circ}\text{C}$ gehouden werd. De aflezing van de weerstand geschiedde op het ogenblik dat het kwik in een Beckmann-thermometer de middenstand in opwaartse richting passeerde.

b) Meetmethode

De weerstanden van de oplossingen werden bij 1500 Hz bepaald, doch ter controle tevens gemeten bij 4500 Hz. De verschillen bedroegen nooit meer dan 0,02% zodat er rekening mee mag worden gehouden, dat frequentie-afhankelijke beïnvloeding van buiten af niet aanwezig was. Ook bepaalden wij voor enkele oplossingen de weerstand als functie van de reciproke waarde van de frequentie en extrapoleerden naar een frequentie ∞ . Gevonden werd dan een weerstand die circa 0,05% lager was dan de weerstand bij 1500 Hz, waaruit mag worden afgeleid dat de polarisatie aan de elektroden geen rol van betekenis speelde bij de metingen.

De meetcellen werden steeds zo ver gevuld, dat verder bijvoegen van oplossing geen verandering in de gemeten weerstand meer veroorzaakte; deze hoogte werd van te voren bepaald. Nadat de cel met inhoud op temperatuur was gekomen werd een meting verricht. Dit werd met een nieuwe vulling van dezelfde oplossing herhaald tot een volgende meting niet meer dan 0,1% van de vori-

ge afweek; wij menen dan ook dat de adsorptie van polymeer aan de elektroden en aan de glaswanden dan een evenwichttoestand heeft bereikt.

Het specifiek geleidingsvermogen van elke oplossing werd uit de gemeten weerstanden berekend en samengevat in de tabellen X en XI. Deze waarden zijn reeds gecorrigeerd voor het specifiek geleidingsvermogen van het gebruikte water, dat op $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ werd gesteld (zie Hoofdstuk II, § 3). In de figuren 15 tot en met 22 zijn deze experimentele waarden aangegeven door de letter μ .

Tabel X
Geleidingsvermogen van Na-CMC-73

μ = gemeten spec. geleidingsvermogen
 μ_0 = berekende bijdrage van de kleine ionen
 $\frac{Ze\rho n}{v\zeta} \Delta$ = berekende bijdrage van de macro-ionen

| Na-CMC-73 c in aeq/ml | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| μ en $\frac{Ze\rho n}{v\zeta} \Delta$ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ | | | | | | | | |
| Reeks A | A1 | A2 | A3 | A4 | A5 | A6 | A7 | A8 |
| 10^7 c | 0 | 0,323 | 0,584 | 1,01 | 1,51 | 2,01 | 2,26 | 3,02 |
| $10^4 \mu$ | 0,3780 | 0,3650 | 0,3505 | 0,3280 | 0,3015 | 0,2835 | 0,2670 | 0,2365 |
| $10^4 \mu_0$ | 0,378 | 0,353 | 0,333 | 0,302 | 0,264 | 0,225 | 0,202 | 0,150 |
| $10^4 \frac{Ze\rho n}{v\zeta} \Delta$ | 0 | 0,0118 | 0,021 | 0,037 | 0,055 | 0,073 | 0,082 | 0,110 |
| B | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | B6 | | |
| 10^7 c | 0 | 1,16 | 2,32 | 3,48 | 5,79 | 7,09 | | |
| $10^4 \mu$ | 0,8911 | 0,8327 | 0,7923 | 0,7259 | 0,6203 | 0,5673 | | |
| $10^4 \mu_0$ | 0,891 | 0,809 | 0,719 | 0,633 | 0,459 | 0,362 | | |
| $10^4 \frac{Ze\rho n}{v\zeta} \Delta$ | 0 | 0,043 | 0,085 | 0,127 | 0,211 | 0,259 | | |
| C | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | C6 | | |
| 10^6 c | 0 | 0,621 | 1,24 | 1,85 | 2,48 | 3,09 | | |
| $10^4 \mu$ | 3,751 | 3,413 | 3,046 | 2,711 | 2,428 | 2,177 | | |
| $10^4 \mu_0$ | 3,75 | 3,30 | 2,84 | 2,40 | 1,93 | 1,48 | | |
| $10^4 \frac{Ze\rho n}{v\zeta} \Delta$ | 0 | 0,227 | 0,453 | 0,672 | 0,903 | 1,125 | | |
| D | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 | | |
| 10^6 c | 0 | 1,05 | 2,37 | 3,56 | 4,28 | 5,94 | | |
| $10^4 \mu$ | 8,813 | 8,282 | 7,486 | 6,900 | 6,740 | 5,933 | | |
| $10^4 \mu_0$ | 8,81 | 8,10 | 7,14 | 6,28 | 5,76 | 4,55 | | |
| $10^4 \frac{Ze\rho n}{v\zeta} \Delta$ | 0 | 0,392 | 0,888 | 1,331 | 1,604 | 2,225 | | |
| E | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | | |
| 10^6 c | 0 | 0,995 | 2,02 | 3,03 | 4,15 | 5,09 | | |
| $10^4 \mu$ | 11,460 | 10,848 | 10,200 | 9,609 | 8,936 | 8,424 | | |
| $10^4 \mu_0$ | 11,46 | 10,78 | 10,01 | 9,29 | 8,49 | 7,81 | | |
| $10^4 \frac{Ze\rho n}{v\zeta} \Delta$ | 0 | 0,376 | 0,762 | 1,146 | 1,570 | 1,925 | | |

Tabel XI

Geleidingsvermogen van Na-CMC-72

(zie opschrift van Tabel X voor de betekenis van de gebruikte symbolen)

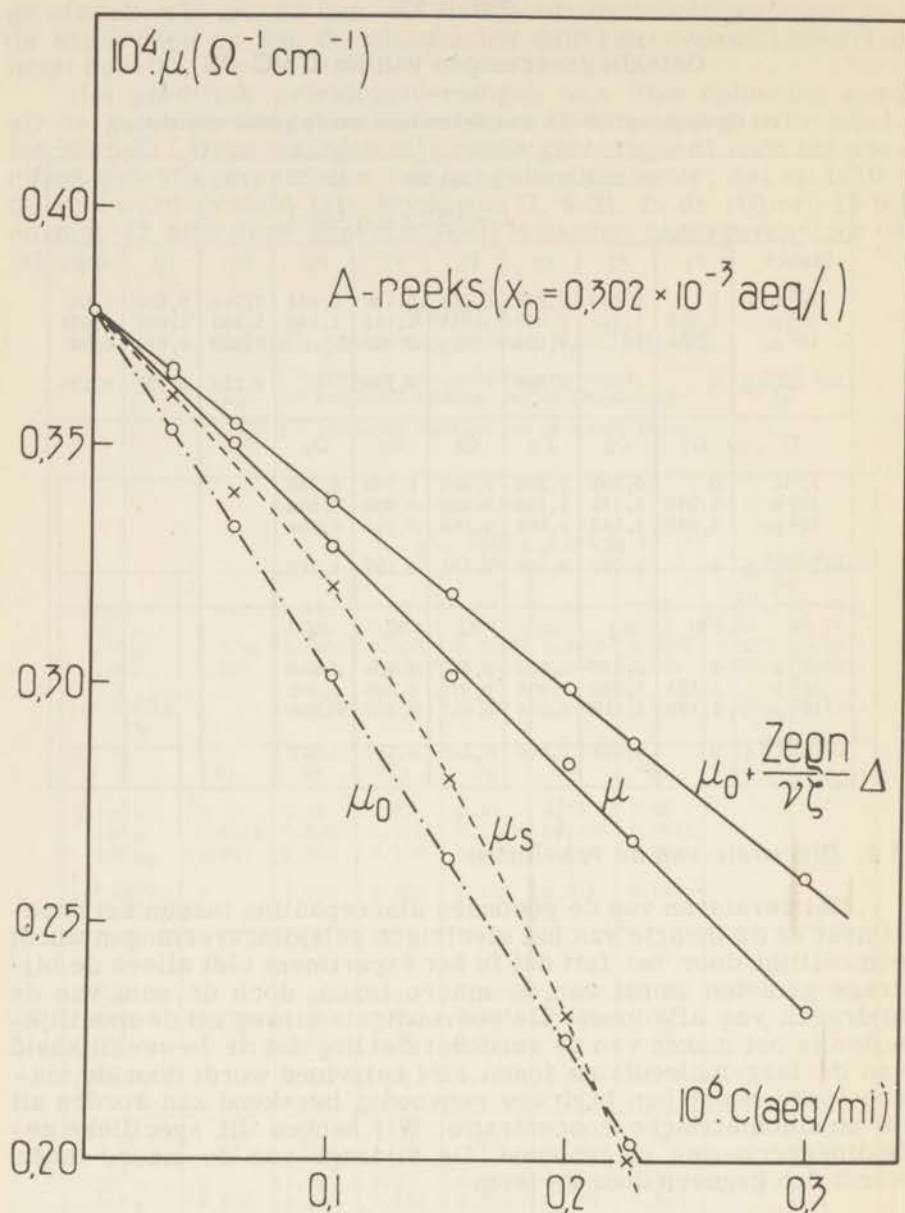
| Na-CMC-72 c in aeq/ml | | | | | | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| μ en $\frac{Zepn}{v\zeta} \Delta$ in $\text{\AA}^{-1}\text{cm}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| Reeks P | P ₁ | P ₂ | P ₃ | P ₄ | P ₅ | P ₆ | P ₇ | P ₈ | P ₉ |
| 10^7 c | 0 | 0,099 | 0,248 | 0,351 | 0,500 | 0,624 | 0,750 | 0,850 | 1,00 |
| 10^5 μ | 1,255 | 1,245 | 1,228 | 1,210 | 1,181 | 1,145 | 1,103 | 1,088 | 1,037 |
| 10^5 μ_0 | 1,255 | - | 1,074 | - | 0,883 | - | 0,692 | 0,616 | 0,501 |
| $10^5 \frac{Zepn}{v\zeta} \Delta$ | 0 | - | 0,069 | - | 0,139 | - | 0,210 | 0,236 | 0,279 |
| Q | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ | Q ₆ | | | |
| 10^6 c | 0 | 0,098 | 0,234 | 0,469 | 0,704 | 0,940 | | | |
| 10^4 μ | 1,240 | 1,185 | 1,120 | 1,025 | 0,930 | 0,842 | | | |
| 10^4 μ_0 | 1,240 | 1,163 | 1,062 | 0,886 | 0,711 | 0,534 | | | |
| $10^4 \frac{Zepn}{v\zeta} \Delta$ | 0 | 0,028 | 0,066 | 0,131 | 0,197 | 0,262 | | | |
| R | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | | | |
| 10^5 c | 0 | 0,098 | 0,234 | 0,469 | 0,704 | 0,940 | | | |
| 10^3 μ | 1,183 | 1,136 | 1,070 | 0,970 | 0,868 | 0,763 | | | |
| 10^3 μ_0 | 1,183 | 1,113 | 1,016 | 0,847 | 0,677 | 0,508 | | | |
| $10^3 \frac{Zepn}{v\zeta} \Delta$ | 0 | 0,028 | 0,066 | 0,131 | 0,197 | 0,262 | | | |

§ 4. Discussie van de resultaten

Het verklaren van de gevonden discrepanties tussen het experiment en de theorie van het electrisch geleidingsvermogen wordt bemoeilijkt door het feit dat in het experiment niet alleen de bijdrage gemeten wordt van de macro-ionen, doch de som van de bijdragen van alle ionen. De eenvoudigste uitweg uit de moeilijkheden is het maken van de veronderstelling dat de beweeglijkheid van de laag-moleculaire ionen niet beïnvloed wordt door de macro-ionen zodat hun bijdrage eenvoudig berekend kan worden uit de stochiometrische concentratie. Wij hebben dit specifieke geleidingsvermogen μ_0 genoemd. De bijdrage van de macro-ionen wordt dan gegeven door de term

$$\frac{Zepn}{v\zeta} \Delta$$

waarin de letter Δ het product van de beide termen tussen haakjes in verg. (3) aangeeft. De waarden van Δ voor de gemeten iso-ionische reeksen werden in Tabel XII samengevat. Wij merken hierbij op dat $\Delta \gg 1$ moet zijn; wanneer echter ϑ en/of p kleiner dan 4 zijn,



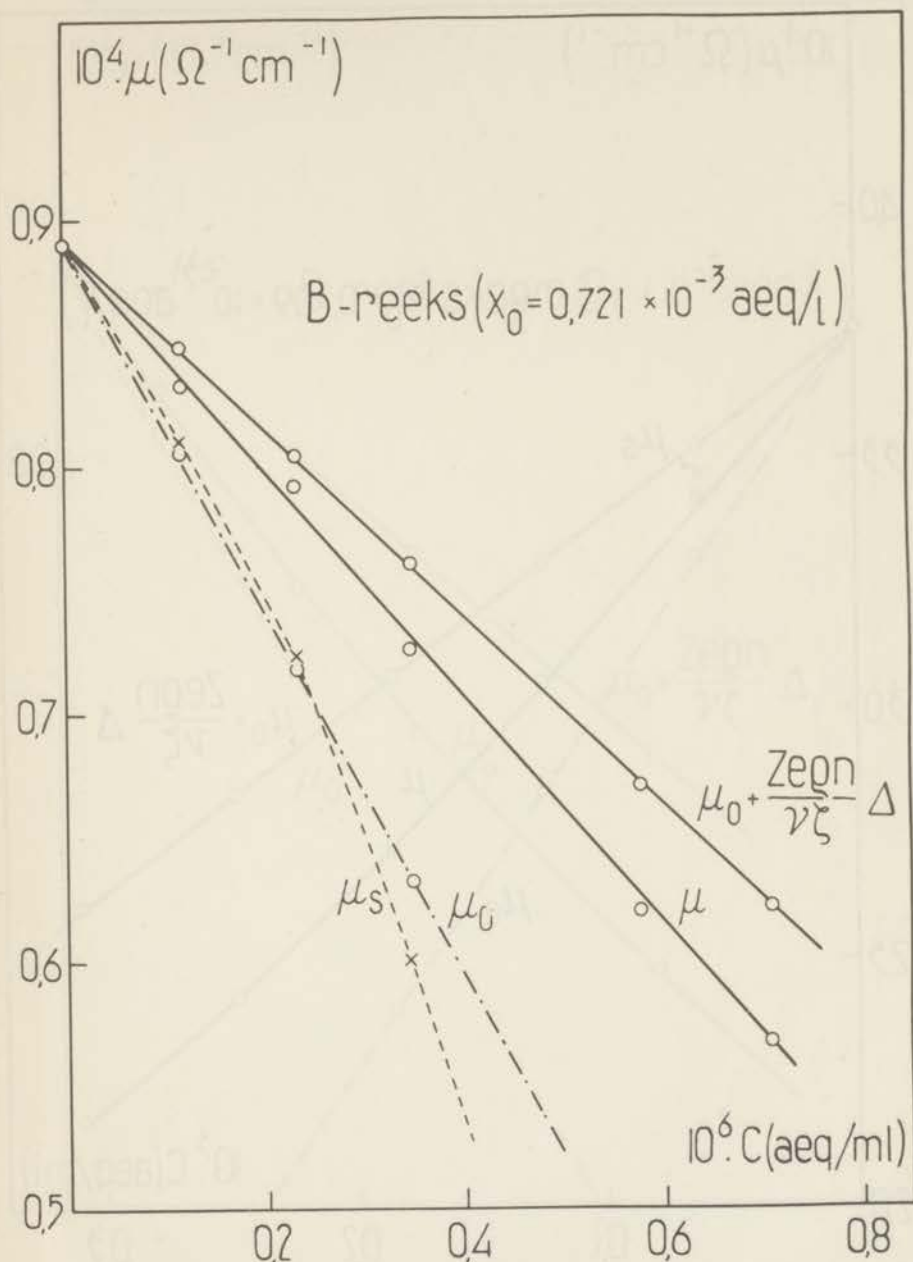
Figuur 15. Na-CMC-73. Electrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks A.

μ = gemeten specifiek geleidingsvermogen van de oplossingen, verminderd met de bijdrage van het oplosmiddel;

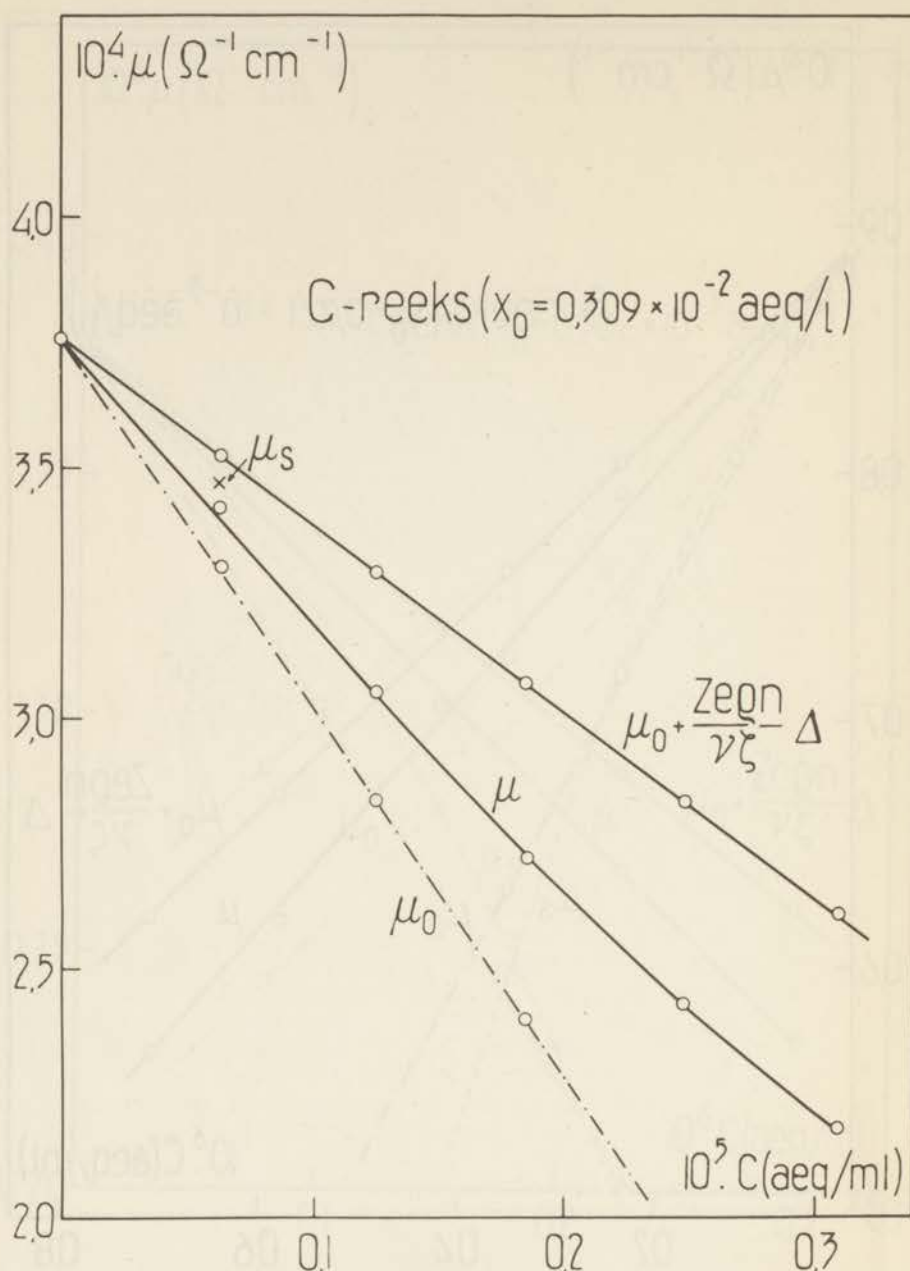
μ_0 = berekende bijdrage van de kleine ionen;

$\frac{Z_e \rho n}{\nu \zeta} \Delta$ = bijdrage van de polyelectrolyt-ionen;

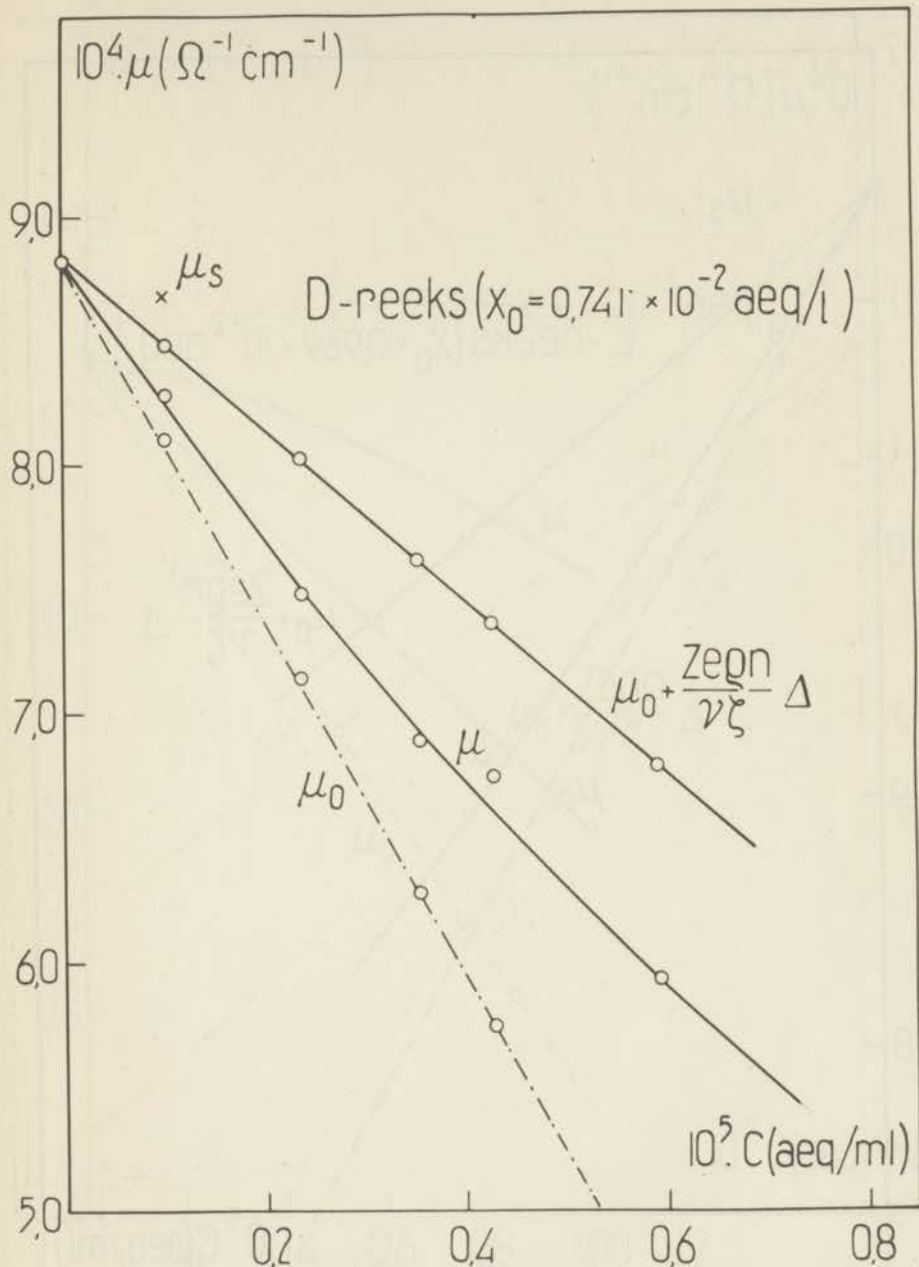
μ_s = specifiek geleidingsvermogen van de oplossing, berekend met de theorie van Longworth en Hermans.



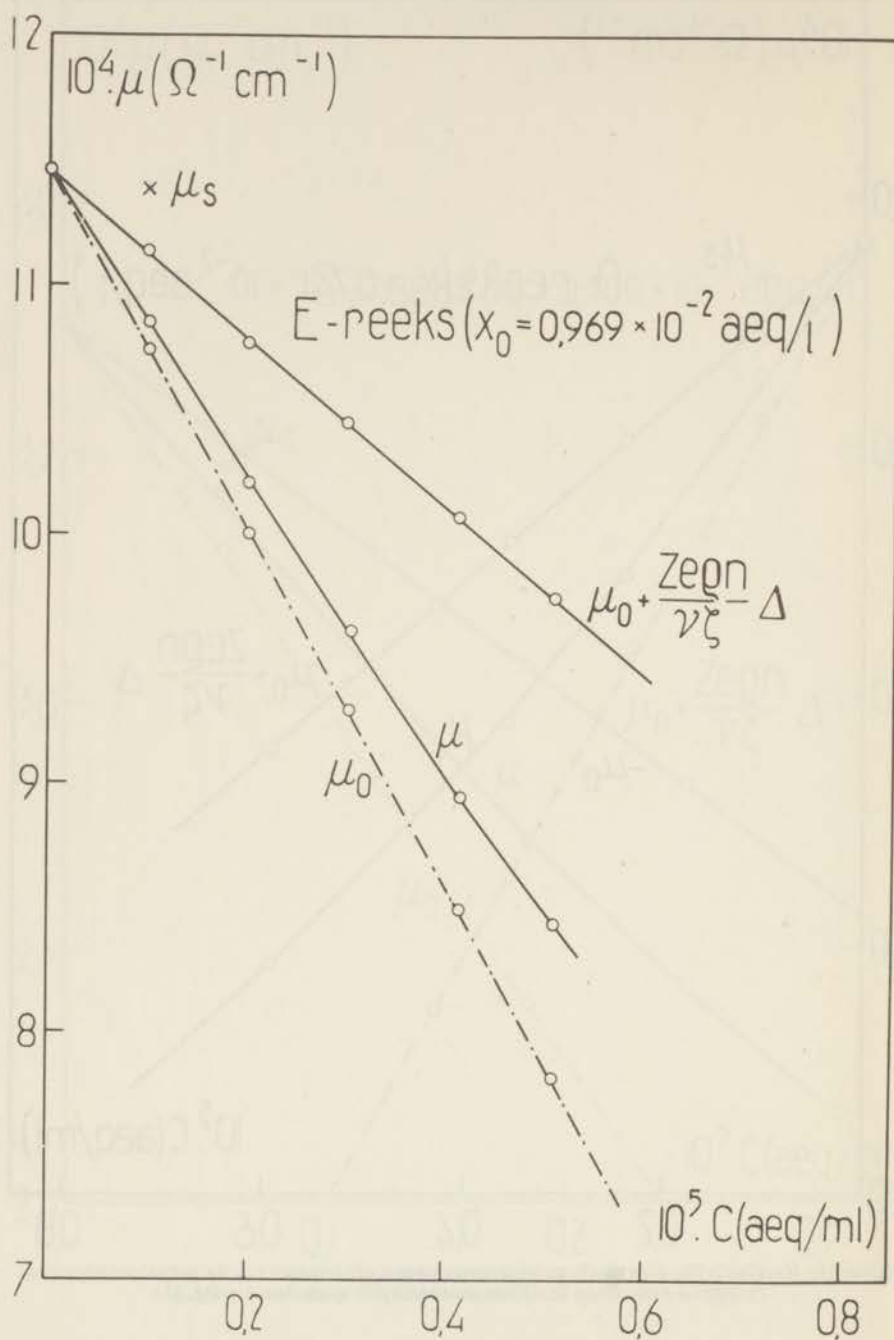
Figuur 16. Na-CMC-73. Electrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks B. (Voor betekenis der symbolen zie fig. 15)



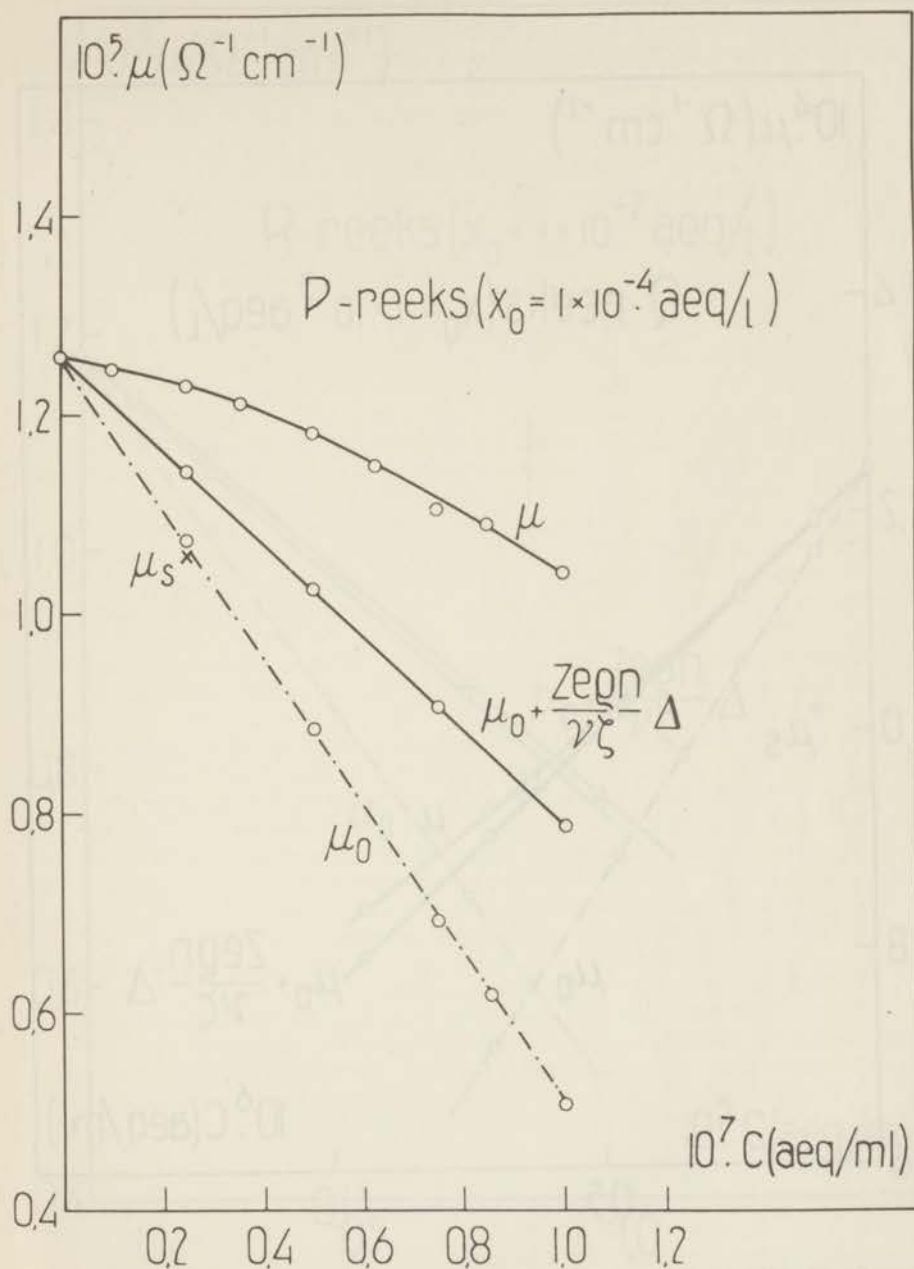
Figuur 17. Na-CMC-73. Electrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks C. (Voor betekenis der symbolen zie fig. 15)



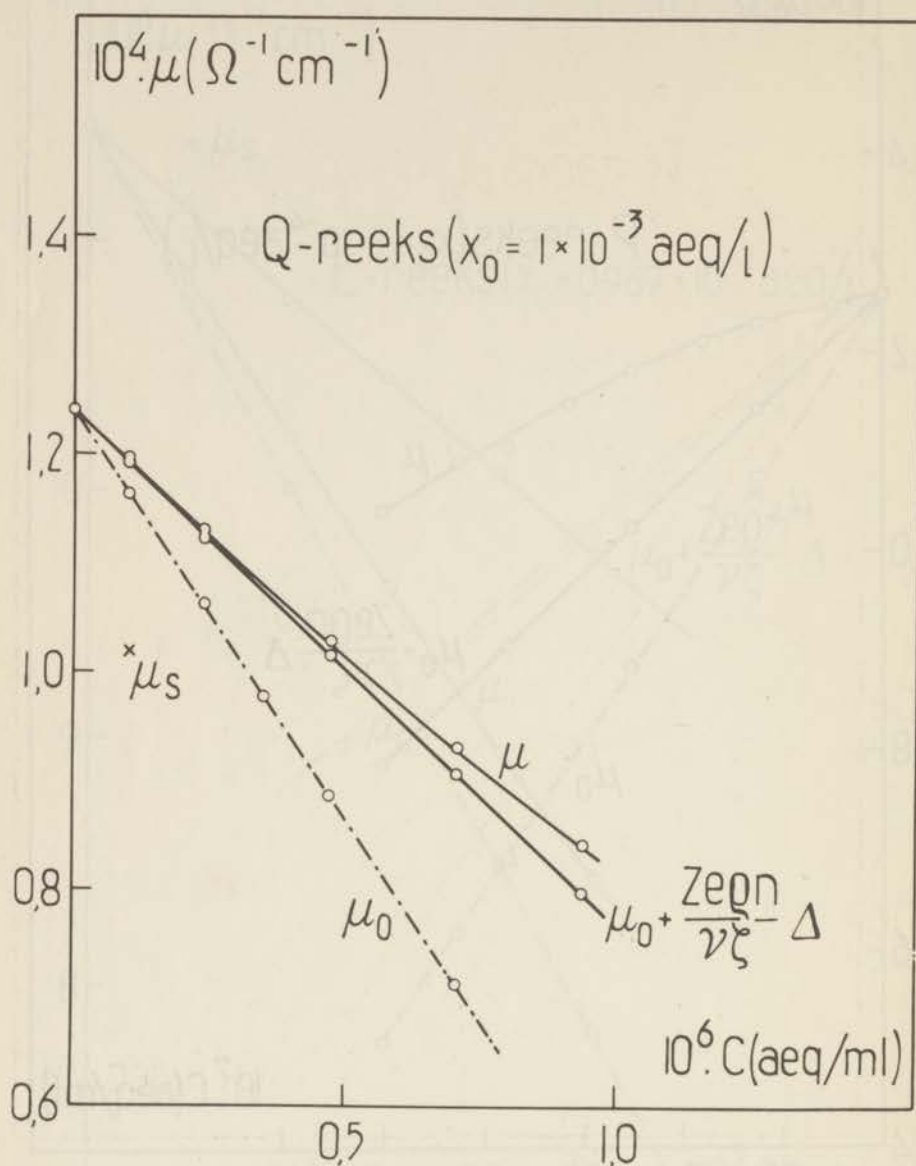
Figuur 18. Na-CMC-73. Electrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks D. (Voor betekenis der symbolen zie fig. 15)



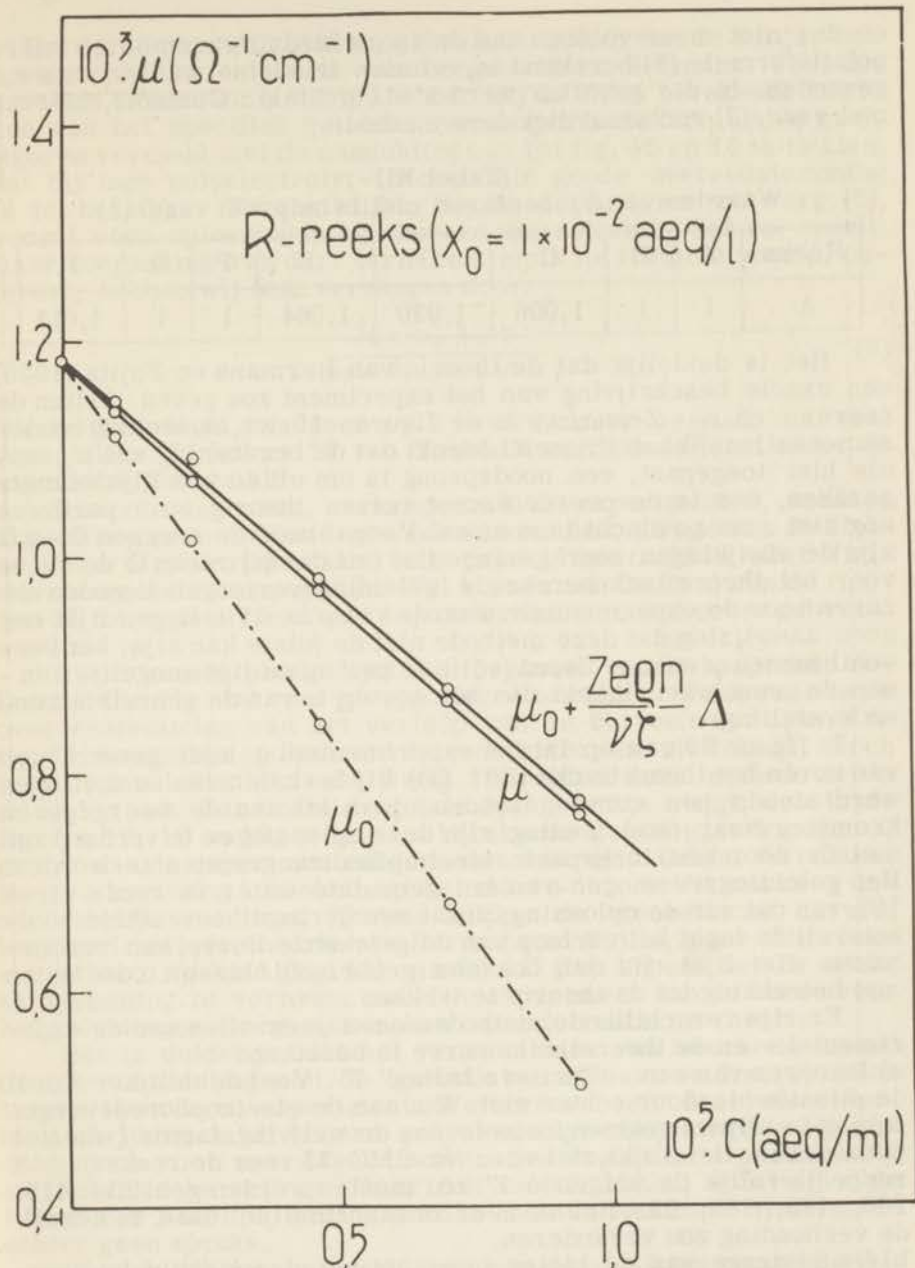
Figuur 19, Na-CMC-73. Electrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks E. (Voor betekenis der symbolen zie fig. 15)



Figuur 20. Na-CMC-72. Elektrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks P. (Voor betekenis der symbolen zie fig. 15)



Figuur 21. Na-CMC-72. Electrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks Q. (Voor betekenis der symbolen zie fig. 15)



Figuur 22. Na-CMC-72. Electrisch geleidingsvermogen als functie van de polyelectrolyt-concentratie voor reeks R. (Voor betekenis der symbolen zie fig. 15)

en dus niet meer voldoen aan de voorwaarden waarmee de interpolatieformule (3) berekend is, worden te kleine waarden voor Δ gevonden. In die gevallen werd $\Delta = 1$ gesteld. Controle hiervan met verg. (2) rechtvaardigt deze methode.

Tabel XII
Waarden van Δ , berekend met behulp van verg. (3)

| Reeks | A | B | C | D | E | P | Q | R |
|----------|---|---|-------|-------|-------|---|---|-------|
| Δ | 1 | 1 | 1,005 | 1,030 | 1,064 | 1 | 1 | 1,011 |

Het is duidelijk dat de theorie van Hermans en Fujita (1955) een exacte beschrijving van het experiment zou geven, indien de curves μ en $\mu_0 + Zepn\Delta/\nu\zeta$ in de figuren 15 tot en met 22 zouden samenvallen. Wanneer men bedenkt dat de berekening van μ_0 , zoals hier toegepast, een noodsprong is om uit de moeilijkheden te geraken, dan is de overeenkomst tussen theorie en experiment nog niet eens zo slecht te noemen. Vooral voor de reeksen Q en R zijn de afwijkingen zeer gering. Het feit dat bij reeks Q de curve voor het theoretisch berekende geleidingsvermogen beneden de curve voor de experimentele waarde van μ komt te liggen lijkt ons geen aanwijzing dat deze methode niet de juiste kan zijn; het verschil tussen μ en $\mu_0 + Zepn\Delta/\nu\zeta$ is te gering en ligt mogelijk binnen de onnauwkeurigheid die het gevolg is van de gebruikte veronderstellingen.

In figuur 20 valt op dat het experimenteel geleidingsvermogen ver boven het theoretische ligt. Ook bij herhalen van de metingen werd steeds een curve gevonden, parallel aan de weergegeven kromme. Naar onze mening zijn deze oplossingen te verdund om met de door ons toegepaste meetmethodiek gemeten te worden. Het geleidingsvermogen van het gebruikte water is reeds circa 10% van dat van de oplossing, zodat een geringe hoeveelheid koolzuur uit de lucht het verloop van de getekende curve kan veroorzaken. Het lijkt ons dan ook niet geoorloofd hieruit conclusies met betrekking tot de theorie te trekken.

Er zijn verschillende methoden om samenvallen van de experimentele- en de theoretische curve te bereiken:

a) Invoeren van een „effectieve lading” Z' . Veel duidelijker wordt de situatie hierdoor echter niet. Om aan de electrophoresevergelijking te blijven voldoen, zou tevens de wrijvingsfactor ζ moeten veranderen. Het blijkt, dat voor Na-CMC-73 voor de reeksen A-E respectievelijk de volgende Z' zou moeten worden gebruikt: 410, 290, 195, 189, 95. Het is zeer onaannemelijk, dat ζ in dezelfde verhouding zou veranderen;

b) De bijdrage van de kleine ionen tot het electrisch geleidingsvermogen zou op andere wijze berekend kunnen worden. Voor de hand ligt dan, het geleidingsvermogen μ_m te gebruiken, berekend zoals beschreven is in § 6 van Hoofdstuk IV. (Kolom 9 in Tabel IX) Het blijkt, dat de curves voor $\mu_m + Zepn\Delta/\nu\zeta$ dan beneden de curves voor μ komen te liggen.

c) De derde mogelijkheid is, gebruik te maken van de eerder besproken relaxatie-theorie van Longworth en Hermans. Voor die gevallen, waarvoor $\varphi < 1$ is, hebben wij de aldus berekende waarden van het specifiek geleidingsvermogen in de tabellen en in de figuren vermeld met de aanduiding μ_s . Uit fig. 15 en 16 is te zien, dat bij lage polyelectrolyt-concentratie goede overeenstemming is te bereiken. Tevens blijkt, dat de derde term van verg. (5), vooral voor oplossingen met hogere ionensterkte, een rol speelt. Daar toepassing van deze term een implicite formule voor μ_s oplevert, hebben wij hem vervangen door

$$\frac{3(\mu_2 - \mu_m)\mu_m\varphi}{\mu_2 + 2\mu_m + \rho^2/v\zeta} \quad (6)$$

Dit is geoorloofd, wanneer $\varphi \ll 1$ is of wanneer μ_2 en μ_m niet veel verschillen. In kolom 13 van Tabel IX wordt deze term onder de aanduiding F vermeld.

Daar de gegevens, verkregen uit de experimenten, schaars zijn en nog geen methode gevonden is om de bijdrage van de kleine ionen afzonderlijk exact te bepalen is het trekken van definitieve conclusies onmogelijk. Wel kunnen aan de hand van de figuren 15 tot en met 22 enkele bijzonderheden naar voren gebracht worden.

In de eerste plaats lijkt het toepassen van de besproken relaxatie-theorie niet veel perspectieven te bieden. Weliswaar is de overeenstemming van het verloop van de curves voor μ_s en μ in fig. 15 voor lage polyelectrolyt-concentraties uitstekend, doch voor de iso-ionische reeks B (fig. 16) voldoet deze methode reeds minder goed. Naarmate de totale ionensterkte stijgt, dus in de figuren 17, 18 en 19, wordt het berekende geleidingsvermogen μ_s groter dan de experimenteel gevonden waarde μ . Omdat de relaxatie een remming uitoefent op het macro-ion, is dit een zeer onaannemelijk resultaat. Tevens blijken de theoretische curves, berekend met de theorie van Hermans en Fujita, voor alle reeksen behalve reeks A (fig. 15) en reeks C (fig. 17) een betere overeenstemming te vertonen met het experiment dan de curve voor het geleidingsvermogen, berekend met de relaxatie-theorie.

Het is duidelijk, dat het verwaarlozen van interactie tussen de ionen onderling niet de oorzaak kan zijn van de discrepanties tussen theorie en experiment. Weliswaar heeft deze wisselwerking afwijkingen bij hogere polyelectrolyt-concentraties tot gevolg, doch voor zeer lage concentraties zouden de experimentele en theoretische curves elkaar dan moeten raken, zodat zij in de limiet $c=0$ dezelfde helling zouden moeten bezitten. Hiervan is echter geen sprake.

Over blijft dus het verklaren van de afwijking tussen de gemeten waarden van het elektrisch geleidingsvermogen en die, berekend met behulp van de theorie van Hermans en Fujita. Bij de ontwikkeling van deze theorie werd de veronderstelling ingevoerd, dat de beweeglijkheid van de ionen niet beïnvloed wordt door de aanwezigheid van alle andere ionen. Reeds voor oplos-

singen van laag-moleculaire ionen alleen is deze veronderstelling aanvechtbaar. Zoals wij bij de bespreking van de relaxatie-theorie zagen, raken de polymeermoleculen elkaar reeds bij tamelijk lage concentraties; de meeste gemeten oplossingen zijn echter aanzienlijk geconcentreerder, zodat de polymeermoleculen dicht opeengepakt liggen en elkaar zeer zeker in hun beweging zullen beïnvloeden. Was dit echter de enige oorzaak van de discrepanties, dan zouden de curves μ en $\mu_0 + Zepn\Delta/\nu\zeta$ weer dezelfde helling moeten hebben voor zeer lage polymeerconcentraties. In verband hiermede lijkt het ons aannemelijker, de verminderde beweeglijkheid van de kleine ionen als oorzaak te zien van de verlaging van het elektrisch geleidingsvermogen. Een onderzoek dat zich op dit gebied bewoog werd uitgevoerd door R. H. Stokes (1958). Deze auteur onderzocht de invloed van toevoeging van onder andere mannitol, sucrose en glycerol op de beweeglijkheid van kleine ionen; zijn conclusie is, dat de aanwezigheid van deze moleculen de beweeglijkheid van alle ionen in dezelfde mate vermindert, afgezien van kleine specifieke effecten. Het gedrag voldoet echter niet aan de regel van Walden, daar de invloed op de beweeglijkheid van de ionen belangrijker kleiner is dan de invloed op de viscositeit. Dit laatste blijkt ook uit de metingen, beschreven in dit proefschrift: correctie van de theoretische waarden met behulp van de regel van Walden leidt tot een geleidingsvermogen, dat veel kleiner is dan de experimentele waarde.

Samenvattend komen wij tot de volgende conclusies:

De beoordeling van de relaxatie-theorie van Longworth en Hermans vereist meer gegevens dan uit de metingen van het hier beschreven onderzoek volgen. Wel blijkt uit de berekeningen met betrekking tot het relaxatie-effect, dat het veel gebruikte model van onafhankelijk bewegende bollen aan ernstige bedenkingen onderhevig is. Het berekenen van de bijdrage van de kleine ionen tot het elektrisch geleidingsvermogen uit hun stochiometrische concentratie en hun beweeglijkheid bij die concentratie geeft te hoge waarden. Hun beweeglijkheid is echter niet omgekeerd evenredig met de viscositeit van de oplossingen, zodat de regel van Walden niet toegepast mag worden ter correctie. Het verschil in gedrag van Na-CMC-73 en -72 doet vermoeden, dat de ladingsdichtheid binnen het polyelectrolyt-ion een belangrijke rol speelt, zodat men geneigd zou zijn, het concept van de effectieve lading Z' in te voeren. Inderdaad is hiermede te bereiken, dat de theoretische en experimentele curves voor elke iso-ionische reeks tot dekking zijn te brengen; hierdoor worden echter alle andere effecten zodanig verdoezeld, dat het onderzoek naar het gedrag van polyelectrolyten in oplossing hiermede naar onze mening niet gediend is. Beter lijkt het, de aandacht te richten op het onderzoek naar de bijdrage van kleine ionen tot het elektrisch geleidingsvermogen van polyelectrolyt-oplossingen, bijvoorbeeld in navolging van Huizinga, Grieger en Wall (1950) met isotopen. Zolang hierover geen klaarheid heerst, blijft de theoretische waarde van metingen van het elektrisch geleidingsvermogen van polyelectrolyt-oplossingen zeer dubieus.

Hoofdstuk VI

LICHTVERSTROOIING

Hoewel met de methode beschreven in Hoofdstuk III § 3 voor de afmetingen van de CMC-ionen in oplossing waarden werden gevonden die in goede overeenstemming zijn met de resultaten van Trap (1953), meenden wij er toch goed aan te doen, een controle op de methode uit te voeren door middel van lichtverstrooiingsmetingen. In de theorieën met betrekking tot de electrophorese-snelheid en het electrisch geleidingsvermogen, welke het relaxatie-effect verwaarlozen, speelt de straal van het macro-ion een minder belangrijke rol, vooral wanneer het ion als vrij-doorspoeld mag worden beschouwd. De toetsing van de relaxatie-theorie van Longworth en Hermans maakte echter nauwkeurige kennis van de afmetingen van het macro-ion noodzakelijk.

De uitgevoerde lichtverstrooiingsexperimenten leverden echter niet het gewenste resultaat. Steeds werd een moleculairgewicht gevonden dat omstreeks een factor 10 te hoog was. Zoals wij reeds in Hoofdstuk II § 1 uiteenzetten, menen wij dit te moeten toeschrijven aan geldeeltjes, die hun oorzaak vinden in de onregelmatige substitutie gedurende het technische fabricageproces. Hierdoor ontstaan plaatselijk kristallijne gebiedjes waardoor de stof op deze plaatsen onoplosbaar is. Op de lichtverstrooiing kunnen zelfs zeer kleine verontreinigingen een belangrijke invloed uitoefenen omdat de lichtverstrooiing evenredig is aan de 6e macht van de straal van het deeltje.

Getracht werd verbetering te verkrijgen door oplossen van Na-CMC in 0,5 N NaOH, 20 uur schudden en neutralisatie met HCl; het gevonden moleculairgewicht bleef echter van dezelfde grootte-orde.

Het optreden van de genoemde geldeeltjes werd reeds eerder door de fabrikant van het monster, de AKU te Arnhem, opgemerkt; in een rapport van deze fabriek werd vastgelegd dat verwijdering ervan onmogelijk is. Ook geeft te denken dat Schneider en Doty (1954) met nadruk vermelden, dat het door hen gebruikte monster Na-CMC op laboratoriumschaal werd bereid volgens een voorschrift, dat de grootst mogelijke homogeniteit van de substitutie waarborgt.

Uit het hierboven vermelde resultaat blijkt wel weer, zoals reeds eerder in de literatuur werd opgemerkt, dat de grootste voorzichtigheid in acht dient te worden genomen met gegevens betreffende lichtverstrooiingsexperimenten, zeer zeker wanneer dit metingen aan natuurlijke macro-moleculaire producten betreft.

S A M E N V A T T I N G

In dit proefschrift worden het electrophorese-verschijnsel en het electrisch geleidingsvermogen van Na-carboxymethylcellulose beschreven. Daarnaast werd de viscositeit toegepast om de afmetingen van de macro-ionen in oplossing vast te stellen.

Na een korte inleiding wordt in Hoofdstuk I de statistische theorie met betrekking tot de vorm en de afmetingen van klauwenvormige macro-moleculen en klauwenvormige macro-ionen behandeld.

In Hoofdstuk II worden de gebruikte monsters besproken. Een paragraaf is gewijd aan de conductometrische titratie ter bepaling van het aequivalent-gewicht en aan een korte beschouwing over de verschillende statistische gemiddelden van het molecuulair-gewicht. Daarop volgt een beschrijving van de methode waarmee water met een laag specifiek geleidingsvermogen bereid werd, met een beschrijving en afbeelding van een apparaat, waarmee aftappen van het water onder stikstof mogelijk is. Het bereikte specifiek geleidingsvermogen was circa $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Tenslotte is melding gemaakt van de toegepaste verdunningstechniek.

In Hoofdstuk III wordt na een algemene inleiding de viscositeitstheorie van Debye en Bueche besproken. Vervolgens wordt een methode aangegeven waarmee uit de viscositeit en de electrophoretische snelheid een afmeting van het poly-electrolyt-ion in oplossing gevonden kan worden. De berekeningen voor Na-CMC worden uitgevoerd en de resultaten tenslotte vergeleken met de expansie-theorieën van Hermans-Overbeek, Flory en Katchalsky-Lifson. Het blijkt, dat de genoemde theorieën alle een te grote expansie voorspellen; Na-CMC-72 vertoont een minder grote afwijking van de theoretische waarden dan Na-CMC-73, waarschijnlijk tengevolge van de lagere ladingsdichtheid van het eerst genoemde monster.

De electrophorese wordt behandeld in Hoofdstuk IV. Na een beschouwing over de binding van tegen-ionen ten gevolge van de electrostatische potentiaal van een macro-ion worden enkele belangrijke beginselen van de electrophorese-theorie besproken. Daarna volgt de afleiding van een formule voor de electrophorese-snelheid van polyelectrolyt-ionen volgens een theorie van Hermans. Een nieuwe theorie voor de potentiaalverdeling rond een macro-ion, afgeleid door Lifson, wordt toegepast om een formule voor de electrophorese-snelheid van macro-ionen te verkrijgen, waarbij geen gebruik is gemaakt van de Debye-Hückel-benadering. In de metingen, beschreven in dit proefschrift, blijkt de genoemde benadering geen belangrijke rol te spelen.

Het relaxatie-effect wordt besproken aan de hand van een

theorie van Longworth en Hermans; toetsing van deze theorie aan de experimentele resultaten heeft weinig zin omdat de waarde van de wrijvingsfactor ζ juist uit het experiment zelf verkregen werd. Tevens wordt de volume-fractie van de ruimte, door de bollen ingenomen, al spoedig groter dan 1 zodat het gebruikte model dan zijn geldigheid verliest.

In Hoofdstuk V worden twee formules afgeleid voor het specifiek geleidingsvermogen van een polyelectrolyt-oplossing waaraan tevens laag-moleculair zout is toegevoegd. De eerste formule volgt uit de theorie van Hermans en Fujita waarbij gebruik gemaakt werd van de benadering van Debye en Hückel; de tweede formule volgt uit de potentiaalverdeling van Lifson. Daar beide formules omslachtig rekenwerk nodig maken bij de toepassing op de experimenten, werd voor de formule volgens de theorie van Hermans een interpolatieformule opgesteld die binnen een tamelijk groot gebied voor de parameters σ en p goede overeenstemming vertoont. Evenals bij de electrophorese is het verschil in het specifiek geleidingsvermogen, berekend met beide theoretische formules, klein voor een molecuul dat zo goed als vrij doorspoeld is.

De overeenkomst tussen theorie en experiment is redelijk te noemen. Pogingen om de discrepantie te verklaren doen de overtuiging postvatten, dat de relaxatie-theorie een minder goede beschrijving geeft van de experimenten dan de theorie van Hermans en Fujita.

De lichtverstrooiing door Na-CMC-oplossingen leverde niet de verwachte resultaten op. De oorzaak hiervan werd in Hoofdstuk VI vermeld.

SUMMARY

In this thesis the electrophoresis and the electrical conductance of Na-carboxymethylcellulose are described. The viscosity is used to determine the dimensions of the macro-ions in solution.

After a short introduction the statistical theory with regard to the form and the dimensions of uncharged and charged coils is treated in Chapter I.

In Chapter II the samples used are discussed. A section is devoted to the conductometric titration to determine the equivalent weight. A description is given of the method used to prepare conductivity-water and of the apparatus developed to make it possible to tap the water under cover of nitrogen. It is possible to attain a specific conductance of about $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

In Chapter III the viscosity theory of Debye and Bueche is reviewed. Then a method is indicated to determine the radius of the macro-ion with the aid of the viscosity and the electrophoretic mobility. The calculations for Na-CMC are carried out and the results compared with the expansion-theories of Hermans-Overbeek, Flory, and Katchalsky-Lifson; the expansions predicted by these three theories are much too high. As a result of the lower charge-density of Na-CMC-72, this sample shows less pronounced deviations from the theory.

Electrophoresis is treated in Chapter IV. After a review of the fixation of counter-ions, some elements of the electrophoresis theory are given. A formula for the electrophoretic mobility is derived according to Hermans, using the Debye-Hückel-approximation. A new potential-distribution around a polyelectrolytion, derived by Lifson without introduction of this approximation, is used to obtain a new equation for the electrophoretic mobility. It appears that the said approximation does not play an important part in the experiments performed in this investigation.

The relaxation effect is treated with a theory of Longworth and Hermans. A difficulty is that in this treatment the volume fraction occupied by the spheres attains a value greater than unity with increasing concentration of the polyelectrolyt.

The specific conductance of a polyelectrolyt-solution in the presence of extraneous salt is described in Chapter V. Here two formulas are derived as in the case of the electrophoretic mobility: one with the use of the Debye-Hückel-approximation following Hermans, the other with the new potential-distribution of Lifson. For the calculations in this thesis it appears to be insignificant which one is used. Because application is cumbersome, an interpolation-formula is derived which is valid for a rather large range of the parameters σ and p .

The light-scattering by Na-CMC-solutions did not give the expected results. The molecular weights, calculated from these experiments, were about ten times too high. This phenomenon is attributed to the presence of minute gel-particles.

LITERATUUR

- (1950) Alfrey, T., Morawetz, H., Fitzgerald, E.B., Fuoss, R.M.
 (1952) Alfrey, T., Fuoss, R.M., Morawetz, E.B., Pinner, H.
 (1955) Antweiler, H.J.
 (1952) Basu, S., Das Gupta, C.Ph.
 (1952) Bailly, F.E., Patterson, A., Fuoss, R.M.
 (1948) Booth, F.
 (1947) Brinkman, H.C.
 (1940) Burgers, J.M.
 (1946) Debye, P.
 (1948) Debye, P., Bueche, A.M.
 (1924) Devye, P., Hückel, E.
 (1931) Dike, P.H.
 (1957) Duin, P.J. van
 (1954) Fitzgerald, E.B., Fuoss, R.M.
 (1953) Flory, P.J.
 (1951) Frith, E.M., Tuckett, R.F.
 (1955) Fujita, H., Hermans, J.J.
 (1879) Helmholtz, H.v.
 (1948) Henry, D.C.
 (1933) Henry, D.C., Brittain, J.
 (1944) Hermans, J.J.
 (1955) Hermans, J.J.
 (1958) Hermans, J.J.
 (1955) Hermans, J.J., Fujita, H.
 (1948) Hermans, J.J., Overbeek, J.Th.G.
 (1950) Huizinga, J.R., Grieger, P.F., Wall, F.T.
 (1948) Johnson, P., Shooter, E.M.
 (1949) Katchalsky, A., Gillis, J.
 (1953) Katchalsky, A., Lifson, S.
 (1952) Kimball, G.E., Cutler, M., Samelson, H.
 (1948) Kirkwood, J.G., Riseman, J.
 (1897) Kohlrausch, F.
 (1934) Kuhn, W.
 (1942) Kuhn, W., Grön, F.
 (1948) Kuhn, W., Künzle, O., Katchalsky, A.
 (1950) *ibid*
 (1944) Lagercrantz, C.
 (1957) Lifson, S.
 (1957) Longworth, R., Hermans, J.J.
 (1954) Osawa, F., Imai, N., Kagawa, I.
 (1927) Oseen, C.W.
 (1956) Ott, E., Elliott, J.H.
 (1956) Ott, E., Spurlin, H.M.
 (1941) Overbeek, J.Th.G.
 (1956) Overbeek, J.Th.G., Stigter, D.
 (1952) Pals, D.T.F.
 — J.A.C.S. 72, 1864
 — J.A.C.S. 74, 438
 in Houben-Weyl: Methoden der organische Chemie 3/2, 4e Auflage, bldz. 219
 — J.Coll.Sci. 7, 53
 — J.A.C.S. 74, 1845
 Trans.Farad.Soc. 44, 955
 Proc.Akad.A'dam 50, 618
 Proc.Akad.A'dam 43, 425, 645
 J.Chem.Phys. 14, 636
 J.Chem.Phys. 16, 573
 Physik. Z. 25, 49
 Rev.Scient.Instr. 2, 379
 Dissertatie Leiden, bldz. 14
 — J.Polymer Sci. 14, 329
 J.Chem.Phys. 21, 162
 Linear Polymers; Longman, Green & Co., London; bldz. 236
 Proc.Akad.A'dam B 58, 188
 Ann.Phys. 7, 337
 Trans.Farad.Soc. 44, 1021
 Trans.Farad.Soc. 29, 807
 Rec.trav.chim. 63, 219
 — J.Polymer Sci. 18, 527
 Proc.Symposium Electrolytes, Electrochemical Society, Washington (1957), (in druk).
 Proc.Akad.A'dam B 58, 182
 Rec.trav.chim. 67, 761
 — J.A.C.S. 72, 2636, 4228
 J.Coll.Sci. 3, 539
 Proc.intern.coll.macromol. A'dam, Centen, A'dam, bldz. 277
 — J.Polymer Sci. 11, 409
 J.Phys.Chem. 56, 57
 J.Chem.Phys. 16, 565
 Wied. Ann. 62, 209
 Koll. Z. 68, 2
 Koll. Z. 101, 248
 Helv.chim.Acta 31, 1994
 — J.Polymer Sci. 5, 283
 Ark.Kem.Min.Geol. A 19, no. 7; zie Svensson, H., Dissertatie 1946, Uppsala.
 J.Chem.Phys. 27, 700
 — J.Polymer Sci. 26, 47
 J.Polymer Sci. 13, 93
 Hydrodynamik, Akad.Verlagsgesell. Leipzig
 Makromol.Chem. 18/19, 352
 Cellulose and Cellulose-derivatives; Intersc. publ. Inc. N.Y.
 Dissertatie, Utrecht
 Rec.trav.chim. 75, 543
 — Dissertatie, Groningen

- (1946) Polder, D., Santen, H. v.
 (1954) Rice, S. A., Harris, F. E.
 (1954) Schneider, N. S., Doty, P.
 (1918) Smoluchowski, M. v.
 (1958) Stokes, R. H.
- (1953) Stuart, H. A.
- (1946) Svensson, H.
 (1937) Tiselius, A.
 (1953) Trap, H. J. L.
 (1954) Trap, H. J. L., Hermans, J. J.
 (1952) Wael, J. de, Wegelin, E.
 (1954) Wall, F. T., Doremus, R. H.
 (1997) Weber, W. E.
- Physica 12, 257
 J. Phys. Chem. 58, 725, 733
 J. Phys. Chem. 58, 762
 Z. Physik. Chem. 92, 129
 Proc. Symp. Electrolytes, Electroch. Soc.,
 Washington 1957 (in druk)
 Die Physik der Hochpolymeren; Bd. II, Springer
 Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg
 Dissertatie, Uppsala
 Trans. Farad. Soc. 23, 524
 Dissertatie, Groningen bldz. 92
 J. Phys. Chem. 58, 957
 Rec. trav. chim. 71, 1035
 J. A. C. S. 76, 868, 1557
 Sitz. Preuss. Akad. Wiss. 936

Bij de afsluiting van dit proefschrift wil ik gaarne mijn hartelijke dank uitspreken voor de prettige samenwerking welke ik, zowel met collega's als met het personeel van beide chemische laboratoria te Leiden, heb mogen hebben.

Meer in het bijzonder gaat mijn dank uit naar de heer Drs H. G. van Brummen voor de prettige sfeer welke steeds in onze gemeenschappelijke kamer heerste en voor het grote aandeel dat hij had in het bedrijfsklaar maken van het electrophorese-apparaat.

De medewerking van Mej. J. A. v. d. Hoek, Mej. G. M. Sanders, Mej. M. J. v. d. Vlugt en de heer H. L. Boter, allen chem. cand., heb ik zeer op prijs gesteld.

Tenslotte wil ik mijn vrouw bedanken voor haar medewerking bij het tot stand komen van dit proefschrift, dat ik beschouw als het resultaat van mijn studiejaren en de grote opofferingen die zij zich heeft moeten getroosten. Het type-werk en de correctie van de drukproeven werd hoofdzakelijk door haar verricht, maar veel belangrijker nog was de steun die zij mij gaf en ik hoop van ganser harte, dat na onze gezamenlijke inspanning een normaal gezinsleven ons deel zal zijn.

