

Diss. Leiden

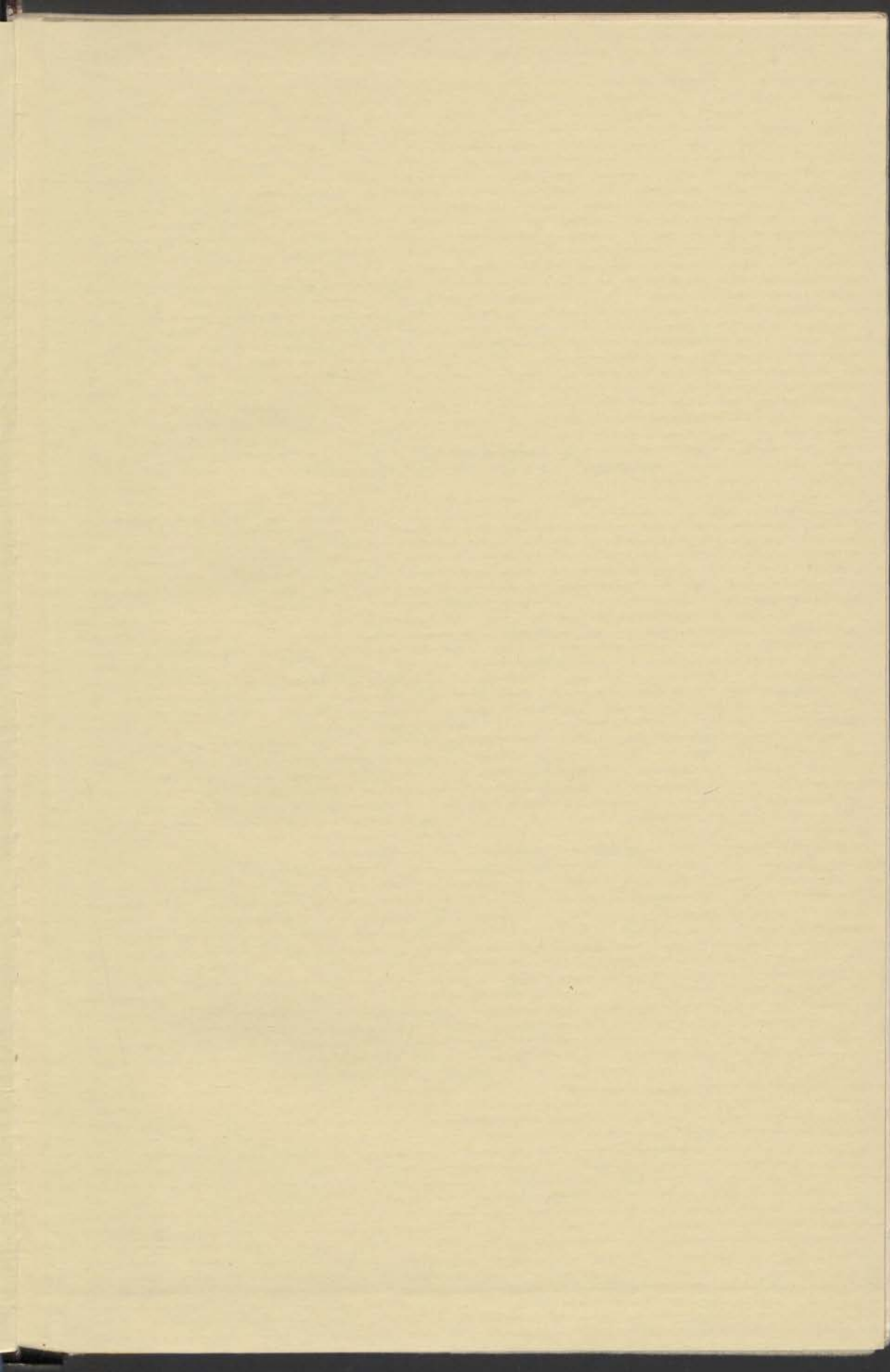
1953: 35

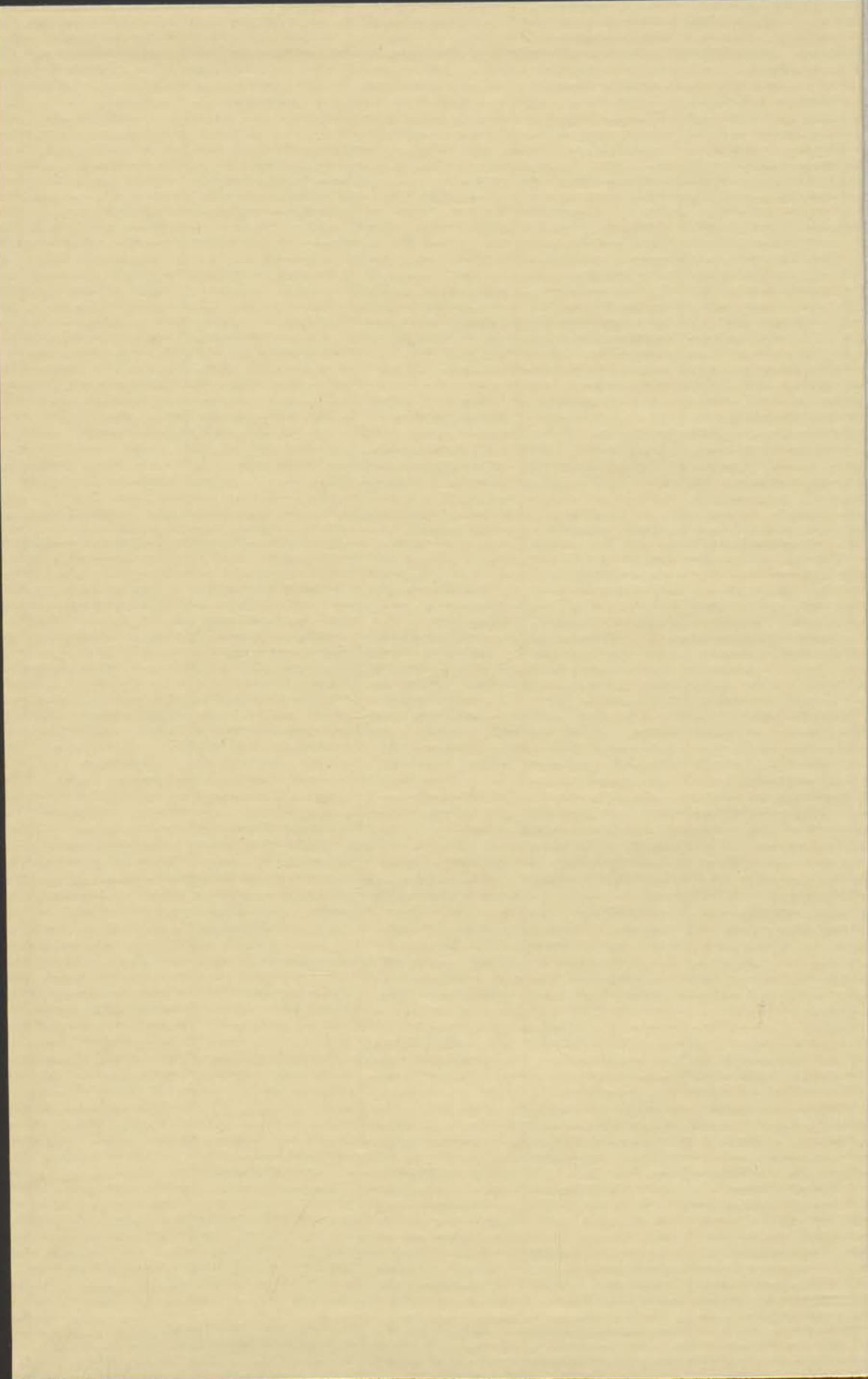
Diss. Leiden
1953-35

Universiteit Leiden



2 406 468 0

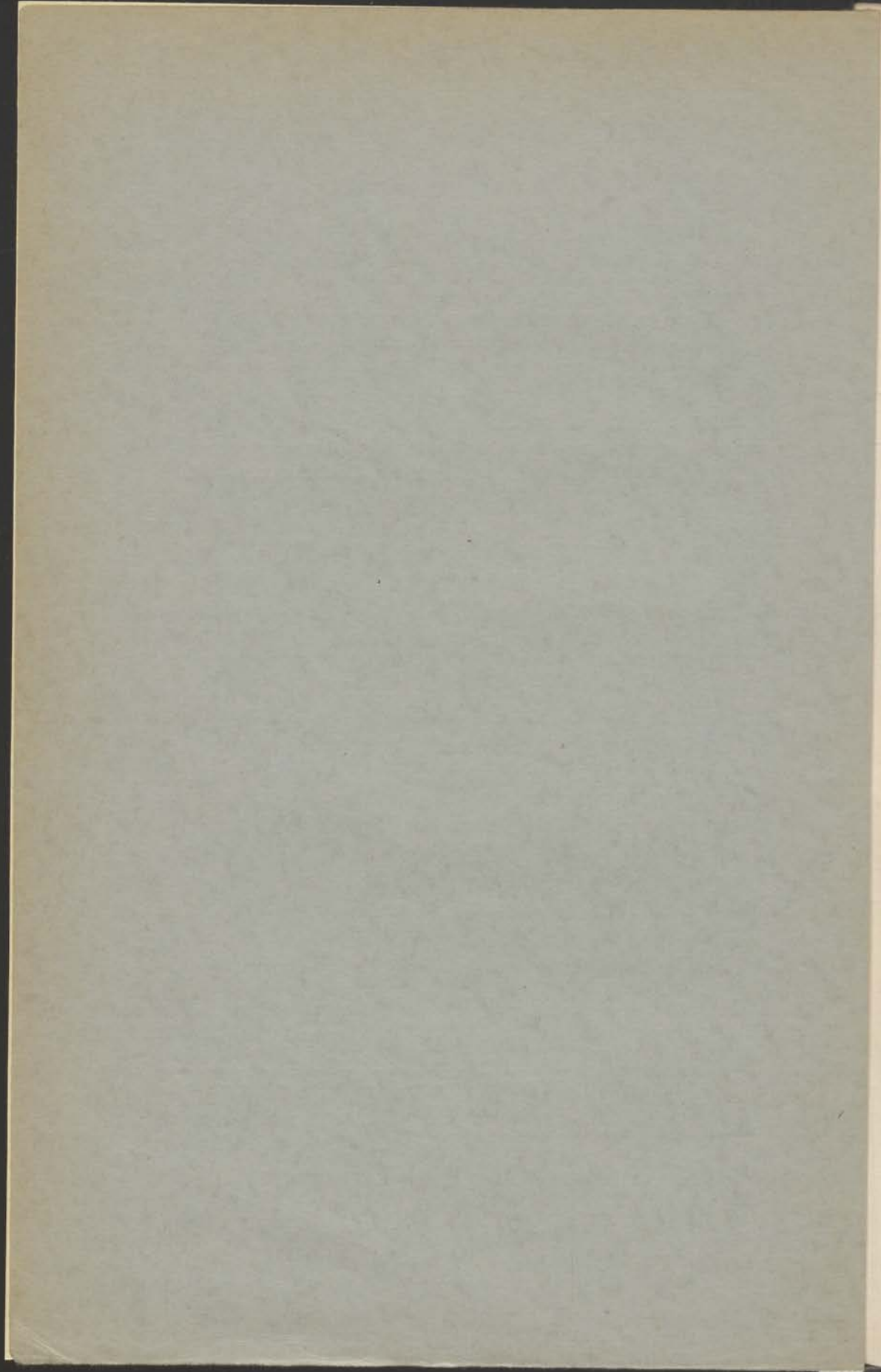




STROMINGSDUBBELBREKING
VAN
ELASTISCH-VISCEUZE OLEAATSYSTEMEN

H. J. VAN DEN BERG

ss. Leiden
1983



STROMINGS-DUBBELBREKING
VAN
ELASTISCH-VISCEUZE OLEAATSYSTEMEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE GENEESKUNDE AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GE-
ZAG VAN DE RECTOR-MAGNIFICUS DR
J. J. L. DUYVENDAK, HOOGLERAAR IN
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-
BEGEERTE, TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER GENEES-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP WOENS-
DAG 1 JULI 1953 TE 16 UUR

DOOR

HENDRIK JOHANNES VAN DEN BERG,
GEBOREN TE LANGE RUIGE WEIDE
in 1926

27/13/53

PROMOTOR:
PROF. DR H. G. BUNGENBERG DE JONG



Inhoud

INLEIDING	5
HOOFDSTUK I. Overzicht van het voorafgaande onderzoek van de elastische eigenschap van KC1-bevattende zeep- systemen	9
HOOFDSTUK II. Apparatuur en materiaal	21
HOOFDSTUK III. De techniek van het meten van stro- mingsdubbelbreking; definitie van de daarbij te pas komende grootheden	27
HOOFDSTUK IV. Systematisch onderzoek van de stro- mingsdubbelbreking van elastisch-visceuze oleaatsyste- men	39
HOOFDSTUK V. Onderzoekingen aan weerszijden van het gebied van elastische systemen; experimenten met an- dere associatiecolociden dan Na-oleaat	71
HOOFDSTUK VI. Het verband tussen stromingsdubbelbre- king en elastische eigenschappen	79
HOOFDSTUK VIII. Discussie	85
SAMENVATTING	105
SUMMARY	111
APPENDIX. Toelichting op de gebruikte optica	117

1861

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

INLEIDING

In dit proefschrift wordt een onderzoek ingesteld naar de stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuze oleaatsystemen en enkele rheologische eigenschappen van deze systemen. Dit onderzoek past in het kader van een uitgebreid onderzoek van door associatiecolloïden gevormde systemen en hun variabelen, dat sinds jaren op het Laboratorium voor Medische Chemie te Leiden hoofdonderwerp van studie is.

De gedachtengang, die tot het onderzoek van biocolloïdsystemen in het algemeen heeft geleid, kan men als volgt verduidelijken:

Het biochemische onderzoek van de levende cel heeft tot doel een inzicht te verkrijgen in het samenstel van processen, die zich in het gestructureerde, levende object afspelen, daarbij inbegrepen de wisselwerking van deze processen en de structuur. Het is nu gebruikelijk, de processen in de levende cel te onderscheiden in processen van chemische en processen van fysisch-chemische aard. Een zelfde splitsing wordt doorgevoerd voor de methoden van onderzoek van deze processen.

Het gestructureerde, levende object zelf kan men eveneens op tweeërlei wijze onderzoeken:

- a) morfologisch, waarbij een uitspraak gevraagd wordt naar de onderlinge ligging van de, het levende object samenstellende, kleinere structuurelementen, en
- b) fysisch-chemisch, waarbij men onder anderen vraagt naar de oorzaken van een gegeven rangschikking dezer elementen en naar de variabelen, die invloed uitoefenen op de structuur.

De levende cel als zodanig is moeilijk toegankelijk voor direct onderzoek, vooral, wanneer dit onderzoek tot doel heeft de submicroscopische structuur van de cel en de invloed van de verschillende variabelen daarop te leren kennen. Dit is grotendeels te wijten aan de gecompliceerdheid van elk levend organisme en het naast elkaar optreden van processen en de aanwezigheid van structuren van verschillende aard en de onderlinge beïnvloeding van deze.

Het is ter verdieping van onze kennis steeds nuttig gebleken om de chemische, respectievelijk fysisch-chemische elementairprocessen buiten de levende cel om te bestuderen, waarmede men dus de com-

plexe gebeurtenissen in de levende cel vermijdt. Voorbeelden hiervan zijn:

- a. de bestudering van een geïsoleerde chemische reactie met zuiver substraat en kristallijn enzym in de enzymologie, en
- b. de bestudering van osmotische processen buiten de levende cel om aan een eenvoudig modelsysteem.

Men kan nu de verschillende variabelen, die op deze processen van invloed zijn, nauwkeurig bestuderen, om, gewapend met de kennis van de variabelen, die de systemen beïnvloeden, terug te keren tot de levende cel en deze nu aan een nieuw, en ditmaal rationeler, onderzoek te onderwerpen.

Ten behoeve van een dieper inzicht in de submicroscopische structuur van de levende cel en de variabelen, die hierop invloed uitoefenen, kan men ook hier de boven geschetste gang: levend object → model → levend object bepleiten. Het zal dus nuttig zijn om – buiten de levende cel om – de eigenschappen en het fysisch-chemisch gedrag te bestuderen van elementaire colloïdsystemen, welke eventueel als model kunnen dienen voor een in de levende cel voorkomende structuur. Dit leidt dan tot de studie van colloïdsystemen en hun variabelen.

Er zijn nu twee klassen van stoffen, die een belangrijke rol spelen in de submicroscopische structuur van de levende cel. Het zijn de eiwitten en de lipoiden¹⁾ (o.a. fosphatiden, zoals lecithine). De fosphatiden behoren, evenals de zepen, tot de associatiecolloïden.

In de loop van zijn onderzoekingen heeft Bungenberg de Jong opgemerkt, dat van een preparaat van lecithine onder bepaalde omstandigheden een hoog visceuze vloeistof kon worden gemaakt, die tevens eigenschappen van een vast lichaam (elasticiteit) vertoont. Ook het protoplasma heeft zowel de eigenschappen van een vast lichaam als die van een vloeistof. Om deze reden werd, ter nadere kennismaking met de aard en het gedrag van elastisch-visceuze systemen, door Bungenberg de Jong en zijn medewerkers in de afgelopen jaren een uitgebreid onderzoek opgezet. Bij dit onderzoek werden, in plaats van de voor onderzoek moeilijk toegankelijke lecithinepreparaten, zepen als modellen genomen. In de loop van dit onderzoek werden vooral de elastische eigenschappen van elastisch-visceuze oleaatsystemen uitvoerig bestudeerd²⁾.

¹⁾ Winkler, K. C., Academisch proefschrift, Leiden, 1939. — Danielli, J. F., in Bourne, G., *Cytology and Cell Physiology*, Oxford, 1951. — Wittcoff, H., *The Phosphatides*, Reinhold Publ. Comp., New York, 1951.

²⁾ Bungenberg de Jong, H. G. and van den Berg, H. J., *Proc. Kon. Acad. v. Wetensch.* no. I, 51, 1197 (1948); nos. II—VI, *ibid.* 52, 15, 99, 363, 377, 465 (1949); nos. VII—IX, *ibid.* 53, 7, 109, 233 (1950). ——— and Loeven, W. A. and Weyzen,

Daar de verworven kennis van deze systemen niet voldoende werd geacht om tot een inzicht te komen in de bouw van dergelijke systemen, werd een aanvullend onderzoek van het, aan deze systemen eigen, verschijnsel van stromingsdubbelbreking, wenselijk geacht.

De vraagstellingen, die het onderwerp vormen van de in dit proefschrift gepubliceerde onderzoekingen, zijn de volgende:

- 1) Welke zijn de kenmerken van de stromingsdubbelbreking van systemen van associatiecolloïden, in het bijzonder van elastisch-visceuze oleaatsystemen, en welke variabelen zijn hierop van invloed?
- 2) Bestaat er een verband tussen de stromingsdubbelbreking en de elastische eigenschappen?

Het doel van dit proefschrift is om door beantwoording van deze vragen te komen tot de opheldering van de structuur van elastisch-visceuze oleaatsystemen.

Het zal dan mogelijk zijn de door Booij¹⁾ opgestelde hypothese, dat in de elastisch-visceuze systemen een structuur van onderling samenhangende plaatvormige micellen aanwezig is, op haar juistheid te toetsen.

Om de volgende redenen werd het wenselijk geacht in Hoofdstuk I een samenvatting te geven van het voorafgegangene onderzoek:

- 1) Het zou zonder kennis te nemen van dit onderzoek grote moeiheden opleveren om in Hoofdstuk VI het verband tussen de stromingsdubbelbreking en de elastische eigenschappen te bespreken.
- 2) De in het voorafgegangene onderzoek opgedane kennis van elastisch-visceuze oleaatsystemen is steeds de leidraad geweest bij de keuze van de variabelen en de methodiek van de experimenten.

In het vervolg zal naar de publicaties over dit voorafgegangene onderzoek worden verwezen, door kortweg het nummer van de desbetreffende mededeling te geven.

In Hoofdstuk II worden de verschillende apparaten beschreven, die voor het onderzoek van de stromingsdubbelbreking werden geconstrueerd. Hoofdstuk III behandelt een korte inleiding in de theorieën over stromingsdubbelbreking, alsmede de manier, waarop de metingen worden gedaan. Een toelichting op de gebruikte optica, en in het bijzonder op het gebruik van het Gipsplaatje Rood I en het

W. W. H., nos. X—XIV, *ibid.* 53, 743, 759, 975, 1123, 1319 (1950); nos. XV—XVIII, *ibid.* 54, Series B, 1, 240, 291, 303 (1951). ——— and van den Berg, H. J. and Verhagen, H. J., no. XIX, *ibid.* 54, Series B, 317 (1951). ——— and van den Berg, H. J. and Loeven, W. A. and Weyzen, W. W. H., nos. XX en XXa, *ibid.* 54, Series B, 399, 407 (1951).

¹⁾ Booij, H. L., in Kruyt, H. R., *Colloid Science*, Vol. II, pag. 681 e.v., Elseviers Publ. Co., A'dam 1949.

$\frac{1}{4}$ λ -plaatje, vindt men in de appendix aan het einde van dit proefschrift.

In de hoofdstukken IV en V wordt verslag uitgebracht van de voor dit proefschrift uitgevoerde experimenten. In Hoofdstuk VI wordt het verband tussen de stromingsdubbelbreking en de elastische eigenschappen nader in ogenschouw genomen, terwijl tenslotte in de discussie wordt getracht te komen tot een verklaring van de waargenomen verschijnselen en een inzicht in de structuur van elastisch-visceuze oleaatsystemen.

HOOFDSTUK I

Overzicht van het voorafgaande onderzoek van de elastische eigenschappen van KCl-bevattende zeepsystemen

1. *Algemeen.*

Wanneer men een oleaatoplossing mengt met een oplossing van een kaliumzout – in het voorafgaande onderzoek werd meest van KCl gebruik gemaakt – kunnen er verschillende soorten systemen ontstaan. Dit hangt af van de concentratie van het zout die in het systeem aanwezig is. Bij lage eindconcentraties van het zout – bijvoorbeeld kleiner dan 0.4 N – ziet men in het geheel niets bijzonders. De zeepoplossing blijft een sol. Verhoogt men de zoutconcentratie, dan ontstaan visceuze systemen die tevens elastische eigenschappen bezitten. Verhoogt men dan de zoutconcentratie nog meer – bijvoorbeeld tot hoger dan 1.6 N –, dan ziet men dat het systeem zich in twee lagen scheidt. De ene laag bevat vrijwel alle oleaat die in het systeem aanwezig is; de andere laag bestaat vrijwel uit een waterige zoutoplossing. De twee fasen waarin het systeem zich heeft gescheiden noemen we coacervaat en evenwichtsvloeistof. Het coacervaat is de colloïdrijke fase. Die zoutconcentratie, waarbij coacervatie juist wordt bewerkstelligd, zullen we de coacervatiegrens noemen.

Bij voortgaande verhoging van de zoutconcentratie passeren we dus van het gebied van de solen via dat van de elastische systemen naar het gebied van de geacerveerde systemen. Opgemerkt zij dat de overgang van sol naar elastisch systeem geleidelijk is. Men kan niet zeggen dat dit twee verschillende fasen zijn.

De elastische eigenschappen van de op deze manier ontstane systemen kan men het eenvoudigst bestuderen door een dergelijk systeem in een bolvormig vat in trilling te brengen. In een volledig met een dergelijk systeem gevuld bolvormig vat kunnen drie verschillende trillingsvormen worden opgewekt. Voor ons onderzoek is steeds gebruik gemaakt van het eenvoudigste type, en wel de rotatietrilling; dit is die trilling, waarbij het systeem een slingering uitvoert in concentrische holschillen. Voor bijzonderheden omtrent de andere tril-

lingsvormen¹⁾ alsmede voor de gebruikte methodiek²⁾ zij verwezen naar de desbetreffende publicaties. Terloops zij hier gezegd, dat de metingen als volgt in zijn werk gaan: men brengt in het systeem enkele gasbelletjes, brengt de gedempte trilling op gang door het bolvormige vat iets om zijn as te laten draaien en neemt de trilling, welke het systeem uitvoert, waar aan de in het systeem aangebrachte gasbelletjes door de kijker van een kathetometer.

Aan de aldus optredende trilling kunnen drie grootheden worden gemeten en wel: het totale aantal zichtbare trillingen, de periode en de demping. Het totale aantal zichtbare trillingen geeft een ruw idee van de grootte van de demping, doch is een grootheid, die verder niet gebruikt kan worden om de karakteristieke eigenschappen van het systeem te beschrijven. Bovendien is de absolute grootte van dit getal ook steeds van de waarnemer afhankelijk.

De belangrijkste grootheden voor de beschrijving van de fysische eigenschappen van het elastische systeem kunnen worden afgeleid uit de periode en de demping van de trilling. De berekening van deze grootheden uit de experimentele gegevens is mogelijk geworden door enkele door Burgers³⁾ ontwikkelde formules. De toepassing van deze formules bevrijdt ons tevens van de toevallige apparaatdimensies.

Uit de periode kunnen we berekenen de schuifmodulus voor elastische vervorming G door de formule: $T = \frac{2\pi}{4.493} R \sqrt{\frac{\rho}{G}}$

Uit de demping, welke het eerst wordt omgerekend tot het logaritmische decrement A , berekenen we de relaxatietijd λ , gegeven door de formule: $A = \frac{T}{4.493} R^{1/\lambda} \sqrt{\frac{\rho}{G}}$ Substitutie van de ene formule in

de andere geeft hier $\lambda = \frac{T}{2A}$.

In deze formules is:

T = periode in seconden,

R = straal van het bolvormige vat in cm.,

ρ = dichtheid van het systeem in gr./cm³.,

G = schuifmodulus in dyne/cm².,

λ = relaxatietijd in seconden.

De formule voor de berekening van de relaxatietijd λ is echter niet in alle gevallen van toepassing. Zij geldt slechts in het geval dat we te doen hebben met een demping die uitsluitend ontstaat door het relaxeren van elastische spanningen; deze demping draagt als ken-

¹⁾ Mededelingen nos. I en II.

²⁾ Mededelingen nos. I, VII en X.

³⁾ Burgers, J. M., Proc. Kon. Acad. v. Wetensch., 51, 1211 (1948); *ibid.* 52, 113 (1949).

merk dat het logarithmische decrement hierbij recht evenredig is aan de straal van het bolvormige vat. Dit laatste nu is lang niet altijd het geval.

Mede daarom zullen we in dit proefschrift slechts het logarithmische decrement geven. Voor andere oorzaken van demping zie men eveneens weer de desbetreffende publicaties ¹⁾.

De hierna volgende beschrijving van de elastische eigenschappen der systemen en de veranderingen der diverse parameters is noodzakelijkerwijze zeer summier. Gebrek aan plaatsruimte verhindert ons er in extenso op in te gaan.

2. Elasticiteitsmodulus en demping als functie van de zoutconcentratie.

Maakt men een serie systemen van constante oleaatconcentratie en toenemende zoutconcentratie, dan ziet men het volgende:

Bij lage eindconcentraties van het zout is er, zoals gezegd, van elasticiteit niets te bespeuren. Met het opklimmen van de zoutconcentratie bemerkt men als voorloper van de elastische verschijnselen eerst een betrekkelijk kleine viscositeitsverhoging. Bij ongeveer 0.4 N KCl begint het systeem elastische eigenschappen te vertonen. Met het stijgen van de zoutconcentratie nemen de elastische eigenschappen in sterkte toe, d.w.z. het aantal zichtbare trillingen wordt groter, de

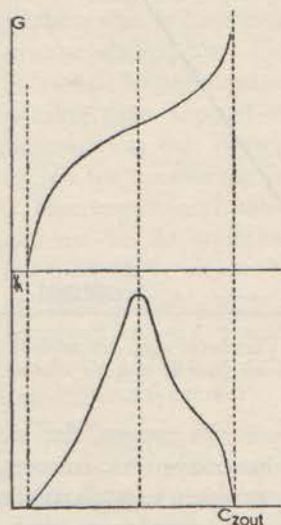


Fig. 1. Voorbeeld van het verloop van G en $1/A$ als functie van de zoutconcentratie.

demping kleiner en de periode korter. Dit gaat zo door tot een bepaalde zoutconcentratie, namelijk ongeveer 1,08 N KCl, waar de demping een minimum bereikt. Verhoogt men de zoutconcentratie nog meer, dan wordt de demping weer groter, het aantal zichtbare trillingen kleiner. De periode blijft echter korter worden. Stelt men de elastische eigenschappen voor als functie van de zoutconcentratie, dan verkrijgt men voor de reciproke waarde van het logarithmische decrement dus een curve met een maximum. Voor de schuifmodulus G verkrijgt men een S-vormige curve (zie figuur 1). Opvallend is, dat het inflexiepunt van de G -curve ligt bij de zelfde zoutconcentratie als het punt van minimum demping.

Dit is in de tot dusverre gedane metingen steeds gebleken op te gaan, onverschillig onder welke omstandigheden men de metingen doet en in welke richting deze twee

¹⁾ Mededelingen nos. II, III, XIV, XV en XIX.

curven worden verschoven. Dit laatste gebeurt bijvoorbeeld door organische niet-electrolyten, temperatuurveranderingen, vervanging van de KCl door andere zouten, etc., etc.

In een van de volgende paragrafen zal nog nader worden ingegaan op een volgende punt, namelijk, dat de absolute hoogte van het inflexiepunt van de G-curve onder invloed van toegevoegde stoffen vrijwel zonder uitzondering gelijk blijft bij links- of rechtsverschuiving van de G-curve.

3. Elasticiteitsmodulus en demping als functie van de zeeconcentratie.

Een volgend punt, dat onze aandacht vraagt bij de bespreking van de elastische eigenschappen van KCl-houdende oleaatsystemen, is de verandering van deze eigenschappen met de oleaatconcentratie.

Het blijkt, dat \sqrt{G} een zuiver lineaire functie is van de oleaatconcentratie. Grafisch uitgezet levert \sqrt{G} als functie van de oleaatconcentratie een perfect rechte lijn op, welke de abscis bij een eindige oleaatconcentratie snijdt. We kunnen dit als volgt uitdrukken:

$$\sqrt{G} = a(C_{o1} - b).$$

Dit wordt geïllustreerd in fig. 2.

We kunnen nu de totaal aanwezige oleaatconcentratie beschouwen als te bestaan uit twee fracties, namelijk een concentratie b , welke niet meedoet aan de opbouw van de elastische structuur, en de rest, welke quantitief zijn bijdrage levert tot de opbouw van die structuur. De hellinghoek a is in dat geval een maat voor de bijdrage per oleaatmolecuul.

Het feit, dat we de totaal aanwezige oleaatconcentratie verdelen in twee gedeelten, waarvan het eerste, namelijk b , niet deel neemt aan de opbouw van de elastische structuur, wil niet zeggen, dat we het systeem moeten beschouwen als een twee-fasen-systeem. Immers, we zijn gedwongen aan te nemen, dat het optreden van elastische eigenschappen het bestaan van een driedimensionale structuur impliceert¹⁾. Alle oleaat, hetzij moleculair, hetzij in micelvorm aanwezig, die op een gegeven moment los is van de elastische structuur, valt

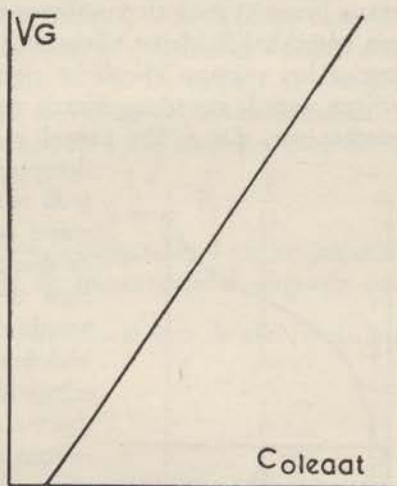


Fig. 2. Voorbeeld van het verloop van \sqrt{G} als functie van de oleaatconcentratie.

¹⁾ Alexander and Johnson, Colloid Science, Oxford University Press, 1949, pag. 466 e.v.

onder de concentratie b . We moeten ons hierbij een dynamisch evenwicht voorstellen. De micellen zijn naar onze mening geen starre lichamen, maar hun grootte is slechts statistisch bepaald en op elk moment variabel.

Een gedrag min of meer analoog aan dat van \sqrt{G} wordt gevolgd door de reciproke waarde van het logarithmische decrement A , zij het met enige complicaties. De reciproke waarde van de demping, uitgezet als functie van de oleaatconcentratie, is namelijk niet een rechte lijn, maar een lijn, welke bestaat uit drie rechte stukken, die onderling van helling verschillen. Dit laatste schijnt ons toe de uiting te zijn van het veranderen van de aard van de demping. De demping kan namelijk op verschillende gronden berusten. Tot dusverre is er slechts sprake geweest van demping door relaxatie van elastische spanningen. De demping kan, volgens Burgers ¹⁾, ook gelegen zijn in viscositeit of ook in slippen van het systeem langs de wand van het vat. In elk van de drie gevallen gedraagt zich de demping als functie van de straal R van het bolvormig meetvat anders; bij demping door relaxatie van elastische spanningen namelijk is $A \propto R$, bij demping door slippen van het systeem langs de wand van het vat is A onafhankelijk van R en bij visceuze demping is $A \propto 1/R$. Ook combinaties van deze vormen kunnen voorkomen. Nu gedraagt zich bij de laagste oleaatconcentraties het systeem alsof de demping wordt veroorzaakt door slippen van het systeem langs de wand van het vat. Het logarithmische decrement A wordt daar namelijk onafhankelijk van de bolstraal. Experimenteel viel echter, zelfs bij zeer nauwkeurige waarneming geen slippen van het systeem langs de wand van het bolvormige vat vast te stellen ²⁾. De werkelijke oorzaak van de demping zullen we vooralsnog in het midden moeten laten.

Het verschijnsel van A is onafhankelijk van de bolstraal R , treedt, althans bij de zoutconcentratie van minimum demping ³⁾, op van 0.09—0.85 % oleaat. Vervolgens is er, van 0.85—1.15 % oleaat, een overgangsgebied, waarin de beide soorten van demping naast elkaar optreden, terwijl vanaf 1.15 % oleaat A recht evenredig is met de bolstraal. Alleen in het laatste geval mogen we dus een relaxatietijd berekenen.

De knikken in de $1/A-f(C_{01})$ -curve liggen bij die concentraties, waar de demping van het ene type in het andere overgaat. Het door de onderste van de drie rechte lijnen van de abscis afgesneden stuk blijkt bij benadering even groot te zijn als het door de $\sqrt{G}-f(C_{01})$ -curve van de abscis afgesneden stuk b .

¹⁾ Burgers, J. M., loc. cit. pag. 10.

²⁾ Mededelingen nos. VIII en XVI.

³⁾ Zie ook Mededeling no. XIX.

In de praktijk wordt voor de afhankelijkheid van \sqrt{G} van de oleaatconcentratie steeds een rechte lijn gevonden. We kunnen dus alle veranderingen in helling en plaats van deze lijn beschouwen als veranderingen van de grootheden a en b uit de formule $\sqrt{G} = a(C_{01} - b)$. Het blijkt nu in de eerste plaats dat a en b beide een functie zijn van de zoutconcentratie.

De hellingshoek a van de $\sqrt{G}-f(C_{01})$ -curve varieert bij de verschillende zoutconcentraties weinig. Dit wil dus zeggen dat de bijdrage tot de elastische structuur per molecuul vrijwel constant is en ongeveer onafhankelijk van de zoutconcentratie. Bij een gegeven zoutconcentratie draagt, zoals we gezien hebben, ieder toegevoegd oleaatmolecuul quantitatief evenveel bij tot de opbouw van de elastische structuur, en is de grootheid a dus geheel onafhankelijk van de oleaatconcentratie¹⁾. De oleaatconcentratie b , de oleaatconcentratie dus, welke niet deelneemt aan de opbouw van de elastische structuur, geeft, als functie van de zoutconcentratie, een curve die met toenemende zoutconcentratie de abscis ongeveer asymptotisch nadert.

Tenslotte zijn de beide grootheden a en b nog functies van de temperatuur. De grootheid a neemt met toenemende temperatuur iets af, de grootheid b neemt met toenemende temperatuur toe. Dit is trouwens hetgeen men op fysisch-chemische gronden zou moeten verwachten.

Uit de combinatie van de grootheden a en b en hun respectievelijke afhankelijkheid van de zoutconcentratie wordt het S-vormige verloop van de $G-f(C_{\text{zout}})$ -curve verklaarbaar. Immers, bij lage zoutconcentraties is de factor b groot, zodat de de elastische structuur opbouwende oleaatconcentratie klein is, en daarmee noodzakelijkerwijs de G -waarde. Nu wordt bij toenemende zoutconcentratie de factor b steeds kleiner, dus de G groter. Dit gaat echter gepaard met een afname van de hellingshoek a , terwijl ook de vermindering van b in snelheid afneemt. We krijgen dan dus eerst een naar de abscis concave curve.

Bij de zoutconcentratie van minimum demping heeft de factor b zijn eindwaarde al praktisch bereikt. De hellingshoek a gaat van hier af voortdurend sneller stijgen en de stijging van de G -waarde gaat van hier af steeds sneller. Dit stuk van de curve zal dus een tegengestelde kromming moeten hebben. Het resultaat wordt dus een S-vormig gebogen curve.

¹⁾ In dit opzicht gedragen elastische zeepsystemen zich bijzonder eenvoudig. In andere proeven, gedaan met bijvoorbeeld gelatinegelen, bestaat zeer zeker niet een dergelijk eenvoudig verband tussen de \sqrt{G} en de colloidconcentratie (zie Proc. Kon. Acad. v. Wetensch., 55B, 1, 14 (1952)). Ook gelen van bijvoorbeeld agar-agar geven een veel gecompliceerder verband tussen \sqrt{G} en de colloidconcentratie.

4. De elastische eigenschappen van vergelijkbare systemen van andere zepen.

Teneinde een inzicht te verkrijgen in de rol van de lengte van de koolstofketen van de zeep in het geheel van elastische eigenschappen van zouthoudende zeepsystemen, werd een globale vergelijking gemaakt tussen systemen van lauraat, myristaat, palmitaat, stearaat en oleaat ¹⁾. Een dergelijk onderzoek echter wordt ten eerste bemoeilijkt door de aard van de systemen zelve. Het is namelijk onmogelijk gebleken om twee verschillende zepen met verzadigde koolwaterstofketens bij een zelfde temperatuur te onderzoeken. In het algemeen kan men zeggen dat van de zepen met verzadigde koolwaterstofketens de temperatuurtrajecten waarin elastische eigenschappen optreden elkaar niet overlappen. Nu is in de vorige paragrafen reeds herhaaldelijk gewezen op het feit, dat vrijwel alle karakteristieke grootheden voor de beschrijving van de elastische eigenschappen functies zijn van de temperatuur. Een dergelijk onderzoek als door ons gewenst dient dus noodzakelijkerwijze zo te geschieden dat men alle grootheden onderzoekt als functie van de temperatuur en ze in een temperatuurdiagram met elkaar vergelijkt.

Het temperatuurtraject, waarin elastische verschijnselen te voorschijn kunnen worden geroepen, wordt aan de bovenzijde begrensd, doordat bij een zekere temperatuur alle elastische verschijnselen ophouden. Aan de onderzijde wordt het begrensd doordat bij een zekere temperatuur het sol plotseling instabiel wordt en de zeep uitkristalliseert. De ondergrenzen van bovengenoemde temperatuurtrajecten zijn als volgt: lauraat 5° C, myristaat 22° C, palmitaat 36° C, stearaat 50° C. De temperatuurtrajecten strekken zich steeds over een bereik van ongeveer 12° uit, met uitzondering van dat van oleaat dat ongeveer van 0° C tot 40° C loopt.

De zoutconcentraties, nodig voor het te voorschijn roepen van elastische verschijnselen, zijn eveneens voor de verschillende zepen verschillend, en wel is de zoutconcentratie van minimum demping hoger naarmate de koolstofketen van de zeep korter is. Om het geheel van deze vergelijkingen althans met een enkel zout te kunnen doen, werd wegens zijn grote oplosbaarheid K_2CO_3 gebruikt.

De elastische eigenschappen van alle onderzochte zeepsystemen blijken nu analoog te zijn aan die van oleaat. De $1/\Delta-f(C_{zout})$ -curve blijkt overal een curve met een maximum te zijn, hoewel de hoogte van dit maximum zeer verschillend is voor de diverse zepen. De $G-f(C_{zout})$ -curve blijkt zoals steeds een S-vormige curve te zijn, waar-

¹⁾ Mededeling no. XX.

van het buigpunt samenvalt met de zoutconcentratie van minimum demping. Tenslotte blijkt de $\sqrt{G-f(C_{zeep})}$ -curve wederom overal een rechte lijn te zijn, zodat we weer een onderlinge vergelijking kunnen maken van de grootheden a en b uit de vergelijking $\sqrt{G}=a(C_{zeep}-b)$.

De globale resultaten van het onderzoek zijn dan als volgt samen te vatten:

De zoutconcentraties, welke nodig zijn om elastische eigenschappen te doen optreden, zijn kleiner naarmate de koolstofketen van de zeep langer is. De aanwezigheid van een dubbele band (cis-) in oleaat doet deze zoutconcentratie ten opzichte van steeraat weer sterk toenemen. Daar de elastische eigenschappen behalve van de temperatuur bovendien sterk afhankelijk zijn van de zoutconcentratie, en de zoutconcentraties, nodig voor het te voorschijn roepen van elastische verschijnselen bij de verschillende zeepen onderling grote verschillen vertonen, moeten we, om de systemen onderling te vergelijken, een zoutconcentratie kiezen, waarbij de zeepen in een vergelijkbare toestand zijn. Als zodanig zijn uitgekozen de respectievelijke zoutconcentraties van minimum demping voor de verschillende zeepen.

Uit een vergelijking van de zeepen bij constante zeepconcentratie (40 millimol/l) blijkt, dat de demping afneemt met de lengte van de koolstofketen onder overigens zo goed mogelijk vergelijkbare condities. De invoering van een dubbele band (cis-) in de koolstofketen van de zeep doet de demping toenemen.

Tenslotte blijft nog over het maken van een vergelijking tussen de verschillende zeepen wat betreft hun elasticiteitsmodulus. Hiervoor kunnen we wederom het best een vergelijking maken van de grootheden a en b uit de vergelijking $\sqrt{G} = a(C_{zeep}-b)$. Het blijkt nu dat bij de verschillende zeepen de grootheid a vrijwel identiek is. Voor zover de nauwkeurigheid van de experimenten het toelaat kunnen we zeggen dat, bij de respectievelijke zoutconcentraties van minimum demping, de a-waarden van de verschillende zeepen ongeveer evenredig zijn met de wortel uit de absolute temperatuur.

De b-waarden liggen daarentegen betrekkelijk ver uiteen, en zijn groter, naarmate de koolstofketen van de zeep korter is. Dit toont, dat de transformatie van „vrije” zeep tot zeep, die deelneemt aan de opbouw van de elastische structuur, gemakkelijker tot stand komt naarmate de koolstofketen van de zeep langer is.

Reeds meerdere malen hebben we gezien, dat invoering van een dubbele band (cis-) in dezelfde richting werkt als verkorten van de koolstofketen. Ook hier is dit weer het geval. Ruwweg kunnen we zeggen dat invoering van een dubbele band (cis-) equivalent is met een verkorting van de koolstofketen met twee C-atomen.

Opvallend is, dat dit zelfde verschijnsel op heel ander gebied al eerder in de literatuur is beschreven ¹⁾.

Over het geheel genomen bestaat er dus een opmerkelijk contrast: wat betreft de demping is er een zeer sterke invloed te bespeuren van de lengte van de koolstofketen van de zeep; de elasticiteitsmodulus echter trekt zich van de verandering in lengte van de koolstofketen van de zeep weinig of niets aan.

5. De invloed van organische niet-electrolyten op de elasticiteitsmodulus en de demping.

Reeds vroeg in de loop van het onderzoek over de fysieke eigenschappen van elastische zeepssystemen is gebleken, dat deze systemen zeer gevoelig zijn voor kleine hoeveelheden van organische stoffen. Al spoedig werd dan ook een begin gemaakt met een systematisch onderzoek van de veranderingen in de elastische eigenschappen, welke optreden na de toevoeging van kleine hoeveelheden organische niet-electrolyten. In de loop van het onderzoek zijn diverse methoden uitgewerkt om de werking van verschillende organische verbindingen in een eenvoudig schema uit te drukken ²⁾.

Het blijkt, dat we de werking van een organische verbinding op de elastische eigenschappen van een oleaatsysteem het best kunnen beschrijven aan de hand van de veranderingen in de G - $f(C_{zout})$ - en de

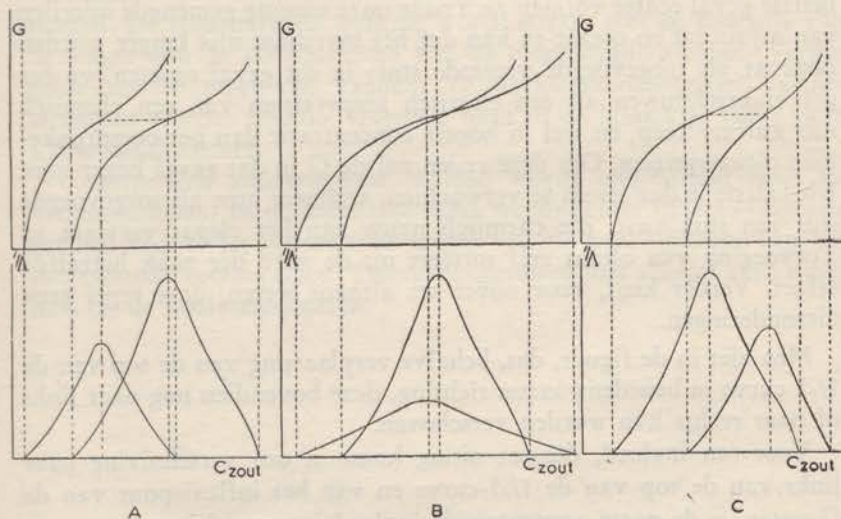


Fig. 3. A. Zoutsparende werking; B. Overgangsgeval; C. Zoutvrugnende werking.

¹⁾ Booij, H. L., in Kruyt, H. R., *Colloid Science*, Vol. II, pp. 709—710, Elseviers Publ. Comp., Amsterdam 1949.

²⁾ Mededelingen nos. VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII en XVIII.

$1/\Delta$ - $f(C_{\text{zout}})$ -curven. In paragraaf 2 van dit hoofdstuk werd al melding gemaakt van hun fundamentele kenmerken. De mogelijke invloeden van organische stoffen zijn in figuur 3 in beeld gebracht. Men kan hieruit het volgende zien:

De verschillende curven veranderen in principe niet van gedaante. Het buigpunt van de G-curve blijft steeds samenvallen met de zoutconcentratie van minimum demping. Uit de aard der zaak liggen de uiteinden van de G-curven steeds bij de zelfde zoutconcentraties als de voetpunten van de $1/\Delta$ -curven.

De top van de $1/\Delta$ -curve wordt, behalve naar links of naar rechts, steeds in benedenwaartse richting verplaatst. Deze laatste regel kent, zij het zeer weinig, uitzonderingen. De top van de $1/\Delta$ -curve kan in sommige gevallen eerst naar omlaag en later weer naar omhoog gaan. Bij het onderzoek over de invloed van organische stoffen op het elastische oleaatsysteem is dit waargenomen bij proeven met undecaan in hoge concentraties en bij hoge KCl-concentraties.

De absolute waarde van de G bij het buigpunt van de G-curve blijft constant, dat wil zeggen het buigpunt blijft op dezelfde hoogte liggen. Ook deze regel is uitvoerig onderzocht en vrijwel steeds gebleken op te gaan. De enige uitzondering, welke op deze regel is gevonden, kwam te voorschijn bij proeven over de invloed van grotere hoeveelheden myristaat op het elastische oleaatsysteem. In dit laatste geval echter vormen zich naar onze mening gemengde micellen van myristaat en oleaat en kan dus het myristaat niet langer worden opgevat als toegevoegde vreemde stof; in dit geval moeten we het geheel beschouwen als een elastisch zeepsysteem van een chemisch niet zuivere zeep, en wel in hogere concentratie dan het oorspronkelijke oleaatsysteem. Om deze reden zal de G in dat geval hoger zijn. Dit laatste is dus steeds te verwachten, wanneer men als toegevoegde stof een stof kiest, die chemisch nauw aan het oleaat verwant is. Toevoeging van oleaat zelf sorteert uit de aard der zaak hetzelfde effect. Verder kent, voor zover we althans weten, deze regel geen uitzonderingen.

Men ziet in de figuur, dat, behalve verplaatsing van de top van de $1/\Delta$ -curve in benedenwaartse richting, deze bovendien nog naar links of naar rechts kan worden verschoven.

Voor een invloed, die tot uiting komt in een verschuiving naar links van de top van de $1/\Delta$ -curve en van het inflexiepunt van de G-curve, is de naam zoutsparende invloed ingevoerd; voor een verschuiving naar rechts van deze punten de naam zoutvragende invloed. Hiermee wordt bedoeld dat een zoutsparende stof het zout helpt met de opbouw van de elastische structuur, zodat de zoutconcentratie van minimum demping reeds eerder, dat wil zeggen bij een lagere zout-

concentratie wordt bereikt. Bij een zoutsparende stof wordt ook de coacervatiegrens naar lagere zoutconcentraties verschoven. Voor een zoutvragende stof geldt het omgekeerde. Zoutsparende en zoutvragende actie zijn in figuur 3A en C in beeld gebracht.

Een organische verbinding behoeft echter niet a priori zoutvragend of -sparend te zijn. Er doen zich twee soorten overgangsgevallen voor. In het eerste geval hangt de soort van werking af van de concentratie van de toegevoegde stof; in het tweede geval hangt de soort van werking af van de zoutconcentratie in het elastische systeem. Van het eerste geval is n-propylalcohol een voorbeeld. Het blijkt namelijk, dat n-propylalcohol in lage concentraties de coacervatiegrens naar links doet verschuiven – een zoutsparende actie dus –, terwijl dezelfde stof in hogere concentraties de coacervatiegrens juist naar rechts doet verschuiven. In dit laatste geval overweegt dus de zoutvragende actie.

Figuur 3B tenslotte brengt het tweede soort overgangsgeval in beeld. Men ziet hieruit dat het linker voetpunt zowel als de top van de $1/A$ -curve een verschuiving naar links hebben ondergaan; het rechter voetpunt daarentegen een verschuiving naar rechts. Hier hangt het dus van de zoutconcentratie af, welke actie overweegt. Aethylalcohol is hiervan een voorbeeld.

In het algemeen kan men nu zeggen, dat zoutsparende werking vertoond wordt door alcoholen, met uitzondering van de laagste termen. De zoutsparende werking wordt sterker met de toename van de lengte van de koolstofketen van de toegevoegde alcohol. Verder geldt hier de regel van Traube: de werkingsconcentraties van de alcoholen worden bij elke volgende term in de homologe reeks twee à drie maal kleiner.

Uitgesproken zoutvragende invloed wordt uitgeoefend door de vetzuuranionen. In de homologe reeks wordt echter de zoutvragende invloed kleiner bij toenemende lengte van de koolstofketen van het toegevoegde vetzuuranion. Overgangsgevallen van allerlei aard vindt men bij de koolwaterstoffen.

The first part of the document is a letter from the Secretary of the State to the President, dated January 1, 1865. The letter discusses the state of the Union and the progress of the war. It mentions the recent victories of the Union forces and the hope that the war will soon be over. The Secretary also discusses the state of the economy and the need for more resources. The letter is signed by the Secretary of the State, William H. Seward.

The second part of the document is a report from the Secretary of the State to the President, dated January 1, 1865. The report discusses the state of the Union and the progress of the war. It mentions the recent victories of the Union forces and the hope that the war will soon be over. The Secretary also discusses the state of the economy and the need for more resources. The report is signed by the Secretary of the State, William H. Seward.

The third part of the document is a report from the Secretary of the State to the President, dated January 1, 1865. The report discusses the state of the Union and the progress of the war. It mentions the recent victories of the Union forces and the hope that the war will soon be over. The Secretary also discusses the state of the economy and the need for more resources. The report is signed by the Secretary of the State, William H. Seward.

HOOFDSTUK II

Apparatuur en materiaal

1. Het stromingsdubbelbrekingsapparaat.

Het door ons gebruikte apparaat voor het meten van stromingsdubbelbreking werd in de jaren 1949 en 1950 vervaardigd in de werkplaatsen van de Leidse Instrumentmakerschool in het Kamerlingh Onneslaboratorium te Leiden. De constructie ervan is mogelijk gemaakt door een subsidie van de Stichting voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek aan de Werkgroep voor Fundamenteel Biochemisch Onderzoek (onder leiding van *Prof. Dr H. G. Bungenberg de Jong*, *Prof. Dr E. Havinga* en *Dr H. L. Booi*). Het zij schrijver dezes vergund op deze plaats zijn welgemeende dank te betuigen aan bovengenoemde instellingen.

De beschrijving van het apparaat kunnen we het gemakkelijkst in twee delen splitsen, namelijk die van de vaste opstelling, die behalve de ophanging van de cylinders de optische installatie en een gedeelte van de overbrenging omvat, en als tweede gedeelte de cylinders met

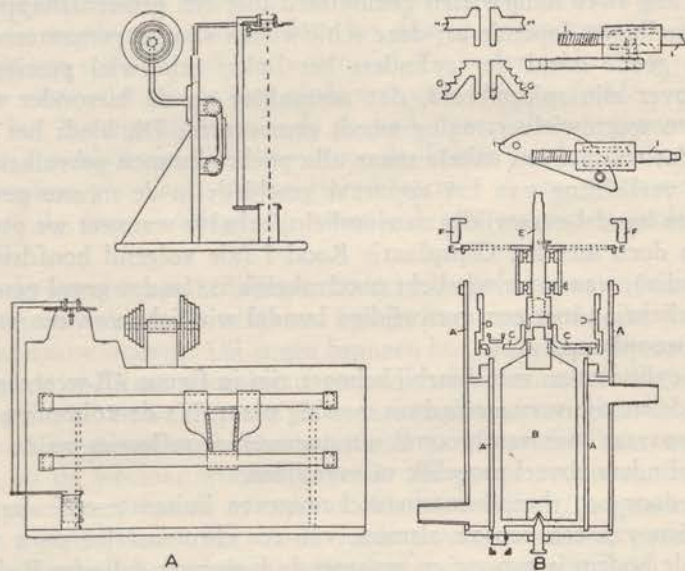


Fig. 4. Het stromingsdubbelbrekingsapparaat.

de losse onderdelen die daarbij behoren. De onderdelen van het apparaat zijn in figuur 4 in beeld gebracht.

De vaste apparatuur is een plaatijzeren standaard, welke bestaat uit een grondplaat en een verticaal staande plaat, welke door twee, eveneens plaatijzeren, steunen zeer rigide op de grondplaat is bevestigd. Het geheel is op een 1.5 cm. dik stuk vilt geplaatst om trillingen te vermijden. Op de verticale plaat zijn twee ronde stalen rails aangebracht van 15 mm. diameter waarover een slede bewogen kan worden. Aan deze slede wordt door middel van een conische zwaluwstaart het eigenlijke meetapparaat – de cylinders dus – opgehangen. Dit laatste is zo gedaan om het vullen, schoonmaken en demonteren te vergemakkelijken. De rails zijn zo gemaakt dat, wanneer we de slede met de cylinders volledig naar het linkse einde verschuiven, het venster in de bodem van de buitenste cylinder juist boven de polarisator valt. Op de grondplaat is aangebracht een houder, welke een totaal reflecterend prisma bevat en waarin de polarisator draaibaar is gemonteerd. Aan de polarisator is een beugel bevestigd die aan de bovenzijde de analysator omvat met een losschroefbare klem. Zodoende kunnen we de analysator apart draaien, hetgeen nodig is bij de metingen van het gangverschil (zie volgend hoofdstuk en appendix). De analysator draait over een in graden verdeelde schaal. Onder deze schaalverdeling kunnen we, eveneens draaibaar, een ring brengen, welke het $\frac{1}{4} \lambda$ -plaatje draagt. Tenslotte zijn aan de opstaande plaat nog twee schijfwielen gemonteerd met een gemeenschappelijke, op kogellagers lopende as; deze schijfwielen zijn zo gemonteerd, dat in de goede stand der cylinders het linkse schijfwiel precies valt tegenover zijn spiegelbeeld, dat normaliter op de hieronder te bespreken wormwielvertraging wordt gemonteerd. Dit biedt het voordeel dat we met een enkele snaar alle poelies kunnen gebruiken.

De verlichting van het apparaat geschiedt in de meeste gevallen met een bundel evenwijdig natriumlicht, behalve wanneer we proeven willen doen met het Gipsplaatje Rood I (zie volgend hoofdstuk en appendix), waarvoor wit licht noodzakelijk is. In dat geval geschiedt de verlichting met een evenwijdige bundel wit licht van een scherpe microscoop lamp.

De cylinders en wat daarbij behoort zijn in figuur 4B weergegeven. Deze delen zijn vervaardigd uit messing plaat. Na de voltooiing werd het apparaat mat verchromd om ongewenste reflecties op de wand der cylinders zoveel mogelijk te vermijden.

De door een thermostaatmantel omgeven buitenste cylinder A is voorzien van een venster alsmede van een chroomstalen punt welke door de bodem is geperst en waarop de binnenste cylinder B draait. De diameter van de buitenste cylinder bedraagt 60.6 mm.; de hoogte

111.5 mm. Er zijn drie binnenste cylinders, waarvan de diameters respectievelijk zijn 49.9, 53.3 en 58.6 mm., zodat de spleetwijdte tussen binnenste en buitenste cylinder variabel is. In de binnenste cylinder is onderin een stuk chroomstaal geperst, waarin een kegelvormige uitsparing, die over de zojuist genoemde punt valt. Ook in de bovenkant van de cylinder, welke wordt meegenomen door de as (zie E) is een chroomstalen stuk geperst.

Over de bovenkant van de buitenste cylinder past precies een van een venster voorzien deksel C. Dit deksel heeft bovendien ergens in de rand een kleine pen, die komt te vallen in een daarvoor gemaakte uitsparing in de bovenrand van de buitenste cylinder, zodat dit venster altijd verticaal boven het onderste venster komt te liggen.

Het deksel wordt op de bovenrand van de buitenste cylinder vastgedrukt door een gemakkelijk – een speciale tang werd hiervoor geconstrueerd – aan te brengen schroefring D.

Over de bovenrand van de thermostaatmantel komt nu de door de flensring F vastgeschroefde en van uitsparingen voorziene dekplaat E, waarin een stalen as op kogellagers draait. Het onderste einde van deze as heeft een iets grotere diameter. Hierin is een holte geboord, waarin precies de top van de binnenste cylinder past. De cylinder wordt dan meegenomen door twee nokken, welke komen te vallen in de daarvoor uitgespaarde holten in het dikkere gedeelte van de chroomstalen kop van de binnenste cylinder. Het boven de dekplaat uitstekende gedeelte van de as heeft een kleine stalen nok, zodat dit wordt meegenomen door het daarop te monteren wiel. Dit kan zijn een schijfwiel of een wormwiel. De onderranden van schijfwiel en wormwiel zijn te dien einde voorzien van een groef.

Op het bovengedeelte van de as kan naar believen gemonteerd worden een schijfwiel G – dit is voor de directe overbrenging, alleen te gebruiken voor hoge snelheidsgradiënten – of een wormwiel H, dat met de daarbij behorende wormas I een vertraging geeft van 1 : 100.

Om de wormas aan te brengen maakt men gebruik van twee in de dekplaat aanwezige schroefgaten. Hierin kan men de houder van de wormas vastschroeven. Dit is een bronzen bus, waardoor een as loopt die aan de ene kant voorzien is van een schroefdraad welke bij het wormwiel past en waarop aan de andere kant wederom een schijfwiel kan worden gemonteerd. Het schijfwiel G is verwisselbaar en kan zowel op de wormas worden gebruikt als op de stalen as, die het verlengde vormt van de cylinderas. Als het schijfwiel is gemonteerd op de wormas, komt het, zoals reeds tevoren vermeld, precies te vallen tegenover het op de standaard aangebrachte schijfwiel.

Tenslotte werden in eigen werkplaats vervaardigd en achter het

toestel gemonteerd twee assen met elk twee schijfwielen van vijf poelies.

Het verdient vermelding dat het apparaat geconstrueerd is met een grote mate van technische perfectie, zodat alle handgrepen zeer eenvoudig zijn en het geheel uitermate licht loopt. Als aandrijvende kracht kan dan ook voor de lage snelheidsgradiënten gebruik gemaakt worden van een „Saja Kleinmotor”, terwijl voor de hoge snelheidsgradiënten een gramfoonplaatsnijmotor werd gebruikt.

De veelheid van poelies brengt met zich mee dat vrijwel elke snelheidsgradiënt bereikt kan worden tussen 5×10^{-4} en $5 \times 10^2 \text{ sec.}^{-1}$.

Voor grotere snelheidsgradiënten is ons apparaat weinig geschikt, daar de turbulentiegrens¹⁾ vrij laag ligt, met name voor de twee grootste spleetbreedten.

2. *Apparaten voor het waarnemen van dubbelbreking in verschillende richtingen op de vloeistofstroming.*

Behalve het in de vorige paragraaf beschreven toestel voor het doen van quantitative metingen van stromingsdubbelbreking, werd enkele malen gebruik gemaakt van hulptoestellen; deze werden slechts gebruikt voor het kwalitatief observeren van eventueel optredende dubbelbreking in twee andere, loodrecht op de zichrichting van het eerstbeschreven apparaat staande, richtingen op de vloeistofstroming. De beide apparaatjes zijn in fig. 5 in beeld gebracht.

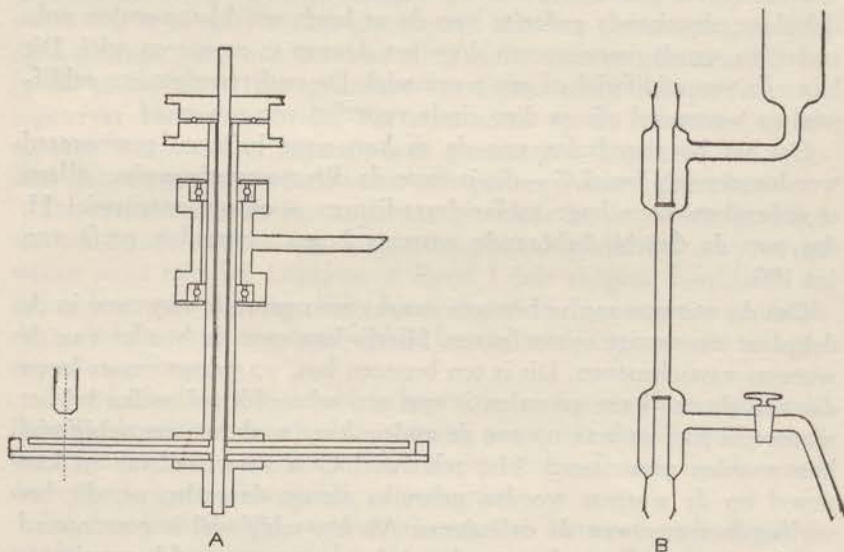


Fig. 5. *Hulpapparaten voor kwalitatief onderzoek op stromingsdubbelbreking.*

¹⁾ Zie hiervoor pag. 35.

Het onder figuur 5A getekende toestel bestaat uit twee ronde glazen schijven, waarvan de onderlinge afstand gevarieerd kan worden. De te onderzoeken vloeistof wordt tussen de glasplaten – waarvan de onderste is voorzien van een opstaande ebonieten rand – gebracht zonder insluiting van luchtbelllen. De schijven worden nu met gelijke doch tegengestelde hoeksnelheid gedraaid, doordat van de aan beide glasplaten op de as aangebrachte poelies van de ene een directe en van de andere een gekruiste snaar wordt gelegd naar een volgend schijfwiel met drie poelies, waarvan de derde met de motor wordt verbonden. Dubbelbreking kan nu worden waargenomen door de glasplaten te laten draaien juist boven de objecttafel van een polarisatiemicroscoop. Het lag oorspronkelijk in de bedoeling met deze methodiek de vraag op te lossen welke de aard was van de bij draaiing in het systeem optredende troebeling ¹⁾. Dit is niet mogelijk gebleken. Wel werd in verschillende gevallen met behulp van dit toestel de aard van de optredende dubbelbreking bestudeerd. Het tweede apparaatje, getekend onder figuur 5B, bestaat uit een buis, waardoor de vloeistof uit een voorraadvat stroomt. Boven en beneden is een venster aangebracht, waardoor het mogelijk is in de lengte door de buis te kijken. Een kraan dient om de vloeistofstroom stil te kunnen zetten. Het hele apparaat kan tussen polarisator en analysator van het stromingsdubbelbrekingsapparaat worden gebracht.

3. Gebruikte chemicaliën.

Voor zover zulks mogelijk was is bij het in dit proefschrift beschreven onderzoek gebruik gemaakt van chemisch zuivere preparaten. De chemische zuiverheid echter van in de handel gebracht Na-oleaat laat in het algemeen zeer veel te wensen over. Het enige preparaat hiervan, dat ons aanvankelijk ter beschikking stond, was Na-oleate, Neutral Powder, Baker ²⁾. Het was ons bekend, dat dit preparaat sterk is verontreinigd met zepen met verzadigde koolwaterstofketen, met name stearaat en palmitaat. Het preparaat geeft dan ook geen heldere oplossing in water. Dit werd echter niet als hinderlijk onderzonden om verschillende redenen.

In de eerste plaats benadert, zoals reeds vroeger ³⁾ is gebleken, dit preparaat in zijn elastische eigenschappen zeer dicht het chemisch zuivere Na-oleaat.

In de tweede plaats is het niet van belang of de waterige stamoplossing van de zeep niet helder is. Slechts de te onderzoeken elas-

¹⁾ Mededeling I.

²⁾ Een gift van Na-oleaat door de Rockefeller Foundation stelde ons in staat het onderzoek van elastisch-visceuze zeepsystemen uit te breiden.

³⁾ Mededeling no. XIII.

tische systemen dienen helder te zijn. Dit laatste lukt geheel met K-citraat. K-citraat maakt van de troebele zeepoplossing een helder elastisch systeem.

Later in de loop van ons onderzoek kregen wij de beschikking over Acidum Oleïnicum Puriss., een preparaat, afkomstig van Merck. Dit preparaat is gebleken van grote chemische zuiverheid te zijn. Het geeft, zowel met NaOH als met KOH, volkomen heldere, vrijwel kleurloze oplossingen. Het joodadditiegetal wijkt minder dan 0.2 % van de theoretische waarde af. Het smeltpunt is 13° C. De elastische eigenschappen van dit preparaat zijn vrijwel identiek met die van chemisch zuiver Na-oleaat.

Van de andere gebruikte associatiecolloïden – T-pol en Cetavlon – werden de gewone handelspreparaten gebruikt. Het eerste is afkomstig van de Bataafse Petroleum Maatschappij te Amsterdam, het laatste een handelspreparaat van I.C.I. De gebruikte zouten waren steeds van de kwaliteit p.a.

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek geschiedde, indien mogelijk, bij 25.0° C. Dit geldt zowel voor het onderzoek der elastische eigenschappen als voor het onderzoek van de stromingsdubbelbreking. In enkele gevallen – met name bij het onderzoek van Cetavlon – was dit door de bij die temperatuur optredende instabiliteit der systemen niet mogelijk. De metingen der elastische eigenschappen werden gedaan met behulp van Jena-rondbodemkolven van nominaal 100 ml. inhoud, welke werden voorzien van een ingeslepen stop. Dit laatste dient om de invloed van de CO₂ uit de lucht tot een minimum te beperken. De stromingsdubbelbreking werd steeds zo kort mogelijk na de metingen van de elastische eigenschappen gemeten.

HOOFDSTUK III

De techniek van het meten van stromingsdubbelbreking; definitie van de daarbij te pas komende grootheden

1. Definitie van enkele grootheden.

In dit proefschrift zullen we herhaaldelijk gebruik maken van enkele grootheden, die niet algemeen bekend zijn. Daarom willen wij er hier eerst een korte omschrijving van geven. De metingen van stromingsdubbelbreking komen hierop neer, dat men meet de verandering van de polarisatietoestand van een bundel gepolariseerd licht na passage door een laag van het te onderzoeken systeem als functie van de in dat systeem aangelegde snelheidsgradiënt.

Dit doen we met het in de eerste paragraaf van Hoofdstuk II beschreven toestel. Vult men namelijk de spleet tussen de beide cilindrs met het te onderzoeken systeem en laat men de binnenste cilinder om zijn as roteren, dan zal het vloeistoflaagje dat zich tegen de wand van de binnenste cilinder bevindt, hierdoor worden meegenomen. De vloeistof, onmiddellijk grenzende aan de wand van de buitenste cilinder, zal stil blijven staan. We kunnen de stroming die op deze wijze in het systeem ontstaat, karakteriseren als een onderlinge afschuiving van concentrische cilindermantels van vloeistof. Deze afschuiving is een snelheidsgradiënt. Als eenheid van afschuivingssnelheid ofwel snelheidsgradiënt wordt genomen een verschuiving van 1 cm. per seconde op een afstand van 1 cm. van een vaste wand. Derhalve wordt de snelheidsgradiënt uitgedrukt in sec.^{-1} . De berekening van de grootte van de snelheidsgradiënt zal nader besproken worden in paragraaf 4 van dit hoofdstuk.

Van het optisch gedrag van het systeem meten we twee grootheden, namelijk de uitdoovingshoek χ en de sterkte van de dubbelbreking Δ .

Door in een elastisch systeem een snelheidsgradiënt aan te leggen, wordt dit systeem dubbelbrekend. Het vertoont dus stromingsdubbelbreking, want in rusttoestand is het niet dubbelbrekend, ofwel isotroop. Als het systeem dubbelbrekend wordt, wil dit zeggen dat het in verschillende richtingen een verschillende brekingsindex krijgt. We zullen in ons geval slechts te maken krijgen met de brekingsindices in

het vlak, dat evenwijdig is aan bodem en deksel van de buitenste cylinder. Stelt men op een punt in de vloeistof de brekingsindex in een bepaalde richting voor door een lijn in dezelfde richting en van een bepaalde grootte, en doet men vervolgens hetzelfde voor alle andere richtingen in dat vlak, dan vormen de uiteinden van de aldus getrokken lijnen een ellips. Deze denkbeeldige ellips is de zogenaamde indexellips. Aan deze indexellips kunnen we twee loodrecht op elkaar staande assen onderscheiden. De positie van deze assen nu kan experimenteel worden bepaald. De manier, waarop dit gebeurt, zal worden behandeld in paragraaf 3 van dit hoofdstuk.

De uitdovingshoek, welke wordt voorgesteld door het symbool χ , is de hoek, die één van de assen van de indexellips maakt met de stroomlijnen, dus de richting van de stroming, of, nauwkeuriger uitgedrukt, met de richting van de raaklijn aan de stroomlijnen op het punt in de vloeistof waar de meting wordt gedaan. Daar de indexellips twee assen heeft, kan men dus theoretisch ook twee hoeken nemen, die, omdat de assen loodrecht op elkaar staan, elkaars complement zijn. Het is echter wiskundig bewezen dat de uitdovingshoek nooit groter kan worden dan 45° , zodat men altijd de kleinste van de twee hoeken nemen kan. Soms wordt wel eens in de literatuur gebruik gemaakt van het complement van de uitdovingshoek. Deze hoek staat in de Angelsaksische literatuur bekend als de „angle of isoline”.

De tweede grootheid, die men van de dubbelbreking meet, is de sterkte van de dubbelbreking, uitgedrukt door het symbool Δ . De sterkte kan men uitdrukken door de verhouding van de grootten van de assen van de indexellips. Deze methode van uitdrukken is echter ongebruikelijk en onduidelijk. De sterkte van de dubbelbreking drukt men gewoonlijk uit in het gangverschil tussen de beide stralen, waarin een bundel natuurlijk licht bij intrede in een dubbelbrekend medium wordt gesplitst. Dit laatste zal nadere omschrijving behoeven.

Als een bundel licht in een dubbelbrekend lichaam binnentreedt, splitst deze zich in twee bundels, die elk rechtlijnig zijn gepolariseerd en waarvan de polarisatievlakken loodrecht op elkaar staan. De lichttrillingen van elke bundel vinden dus in één vlak plaats. De vlakken, waarin deze lichttrillingen plaats hebben, zijn de vlakken door de lijn die de voortplantingsrichting van het licht aangeeft en de assen van de indexellips van dit dubbelbrekend voorwerp. Bij binnentreden van het licht van het ene medium in het andere blijft het product van golflengte van het licht in dat medium en brekingsindex van het medium constant, dus $n_1 \times \lambda_1 = n_2 \times \lambda_2$. Maar, waar nu de beide lichtbundels in het dubbelbrekende medium loodrecht op elkaar gepolariseerd zijn (de assen van de indexellips staan immers loodrecht op elkaar), zal in het dubbelbrekende medium de bundel

die trilt in het vlak door de lange as van de indexellips een andere golflengte krijgen dan de bundel die trilt in het vlak door de korte as van de indexellips. De ene lichtbundel loopt als het ware op de andere voor en er ontstaat een gangverschil of een phaseverschil. Dit gangverschil of phaseverschil is groter, naarmate de weg, afgelegd in het dubbelbrekend medium, langer is. Tevens zal de grootte van dit gangverschil of phaseverschil afhankelijk zijn van de verhouding van de lengte der assen van de indexellips.

De grootte van het gangverschil wordt uitgedrukt in het aantal golflengten of gedeelten van golflengten dat de eerste lichtbundel op de tweede is vooruitgelopen, nadat het licht uit het dubbelbrekende medium is getreden. In ons geval dus nadat het licht uit het apparaat voor het meten van de stromingsdubbelbreking is getreden. Met het uitreden komen de beide lichtbundels weer in een niet dubbelbrekend medium (lucht), waar de oorspronkelijke golflengten weer worden hersteld. Voor een nauwkeuriger uiteenzetting over gangverschillen en phaseverschillen zij verwezen naar de appendix. In paragraaf 3 van dit hoofdstuk zal de methode behandeld worden, waarop dit gangverschil wordt gemeten, terwijl de theoretische achtergrond daarvan in de appendix zal worden behandeld.

2. *Accidentele dubbelbreking.*

Accidenteel dubbelbrekend noemt men een systeem, dat geen eigen dubbelbreking vertoont, maar slechts onder bepaalde omstandigheden dubbelbrekend gemaakt kan worden. Als omstandigheden, onder invloed waarvan accidentele dubbelbreking kan optreden, komen in aanmerking mechanische druk of trek, magnetische en elektrische velden, stroming, enz., enz.

De eerste vermelding van accidentele dubbelbreking in de literatuur is afkomstig van J. Clark Maxwell, die dit in 1874 publiceerde. Zijn waarnemingen waren gedaan aan Canadabalsem, die – normaliter niet dubbelbrekend – dubbelbrekend werd bij roeren. Nadat in de daarop volgende jaren nog enkele mededelingen van dergelijke aard in de literatuur waren verschenen werd tenslotte voor nader onderzoek van dit verschijnsel door Kundt ¹⁾ een apparatuur ontworpen zoals die heden ten dage nog in hoofdzaak wordt gebruikt. Tevens werd door Kundt in dezelfde publicatie een theorie gepropageerd ter verklaring van de waargenomen verschijnselen, waarbij hij uitging van de formule van Maxwell, volgens welke de viscositeit is te beschouwen als product van elasticiteitsmodulus en relaxatietijd.

Pas veel later werd ingezien dat stromingsdubbelbreking steeds optreedt in systemen welke sterk anisodiametrische deeltjes bevatten.

¹⁾ Kundt, A., *Ann. d. Physik und Chemie*, 13, 110 (1881).

Als oorzaak van de dubbelbreking is later dan ook beschouwd de oriëntatie van de deeltjes. Het systeem gaat zich hierdoor min of meer als een kristal gedragen. Nadat voornamelijk door Boeder ¹⁾, Peterlin ²⁾, Stuart ³⁾, Kuhn ⁴⁾, Haller ⁵⁾ en Sadron ⁶⁾ de theoretisch-wiskundige beschouwingen over oriëntatie tengevolge van een snelheidsgradiënt waren uitgewerkt voor de eenvoudigste gevallen, werd het meten van de stromingsdubbelbreking tenslotte meer algemeen in de fysische en colloidchemie ingevoerd als methode tot het bepalen van de afmetingen van deeltjes van colloïdale dimensies. Dat dit alleen mogelijk is in het geval van sterk anisodiametrische deeltjes, is verklaarbaar, daar in andere gevallen in een stromingsveld in het geheel geen oriëntatie optreedt.

De wiskundige afleidingen voor oriëntatie in een snelheidsgradiënt werden tenslotte verder vervolmaakt door Kuhn ⁷⁾, Hermans ⁸⁾, Kramers ⁹⁾ en Joly ¹⁰⁾. Van de publicaties, gedaan over metingen met behulp van de methodiek der stromingsdubbelbreking, verdienen vermelding het werk van Edsall ¹¹⁾, Signer ¹²⁾, Joly ¹³⁾, Lawrence ¹⁴⁾, Nitschmann ¹⁵⁾, Sadron ⁶⁾, von Muralt ¹⁶⁾ en Mehl ¹⁷⁾.

-
- 1) Boeder, P., *Z. Physik*, **75**, 258 (1932).
 2) Peterlin, A., *Z. Physik*, **111**, 232 (1938).
 Peterlin, A., und Stuart, H. A., *Z. Physik*, **112**, 1 (1939).
 3) Stuart, H. A., *Koll. Ztschr.*, **96**, 161 (1941). — Overzichtsartikel: Peterlin, A. u. Stuart, H. A., *Hand- u. Jahrbuch Chem. Physik VIII*, Abschnitt IB, Leipz. '43.
 4) Kuhn, W., *Z. Phys. Chemie*, **A 161**, 1, 427 (1932).
 Kuhn, W., *Koll. Ztschr.*, **62**, 269 (1933).
 5) Haller, W., *Koll. Ztschr.*, **61**, 26 (1932).
 6) Sadron, C., *J. de Phys. et de Radium*, **7**, 263 (1936); *ibid.* **8**, 481 (1937); *ibid.* **9**, 38 (1938). — Sadron, C. et al., *J. Chim. Phys.*, **36**, 78 (1939).
 7) Kuhn, W. u. Kuhn, H., *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1394 (1943).
 Overzichtsartikel: Kuhn, W., *Experientia*, **1**, 6 (1945).
 8) Hermans, J. J., *Physica*, **10**, 777 (1943).
 9) Kramers, H. A., *Physica*, **11**, 1 (1944).
 10) Joly, M., *J. de Phys. et de Radium*, **12**, 900 (1951).
 11) Edsall, J. T. in: Elmer O. Kraemer, *Advances in Colloid Science*, Interscience Publishers, New York, 1942. — Foster, J. F. and Edsall, J. T., *J.A.C.S.*, **67**, 617 (1945). — Edsall, J. T., Foster, J. F. and Scheinberg, H., *J.A.C.S.*, **69**, 273 (1947). — Edsall, J. T. and Mehl, J., *J. Biol. Chem.*, **133**, 409 (1940). — Cohn, E. J. and Edsall, J. T., *Proteins, Amino Acids and Peptides*, Reinhold Publ. Corp., New York, 1943. — Anson, M. L. and Edsall, J. T., *Advances in Protein Chemistry*, **I**, **II**, **III**, Academic Press, 1944, 1945, 1947.
 12) Signer, R., *Ztschr. Phys. Chemie*, **A 150**, 257 (1930). — Signer, R. et al., *Ztschr. Phys. Chemie*, **A 165**, 161 (1933). — Signer, A. u. Sadron, C., *Helv. Chim. Acta*, **19**, 1324 (1936).
 13) Joly, M. et Barbu, E., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **31**, 1642 (1949); *ibid.* **32**, 116, 123, 908 (1950).
 14) Lawrence, A. S. C., *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 660 (1938). — Lawrence, A. S. C., J. Roy. Micr. Soc., **58**, 30 (1938). — Lawrence, A. S. C., Needham, J., and Shen, S.-C., *J. Gen. Physiology*, **27**, 201, 233, 355 (1944).
 15) Nitschmann, Hs. u. Guggisberg, H., *Helv. Chim. Acta*, **24**, 434, 574 (1941).
 16) von Muralt, E. and Edsall, J. T., *J. Biol. Chem.*, **89**, 315, 351 (1930).
 17) Mehl, J., *Cold Spring Harbour Symposia Quant. Biol.*, **6**, 218 (1938).

De beste en door voornoemde auteurs vrijwel universeel gebruikte methode voor kwantitatief onderzoek van stromingsdubbelbreking is nog steeds de door Kundt ¹⁾ ingevoerde methode. Zijn apparaat bestond uit een gewijzigde Couette-viscosimeter, dus uit een buitenste holle cylinder en een binnenste massieve cylinder. Tussen beide cylinders bevindt zich een ringvormige spleet, welke met de te onderzoeken vloeistof wordt gevuld. Een van de cylinders kan om zijn as gerooteerd worden. Bij draaien van de binnenste of buitenste cylinder ontstaat in de vloeistof een redelijk uniforme snelheidsgradiënt, tengevolge waarvan de deeltjes in de vloeistof worden georiënteerd. Deze oriëntatie veroorzaakt een dubbelbreking; de vloeistof gaat zich dus gedragen als een dubbelbrekend kristal. Teneinde deze dubbelbreking vast te kunnen stellen en nader te onderzoeken, zijn bodem en deksel van de buitenste cylinder van glas gemaakt, of in andere gevallen voorzien van een glazen venster. Boven en beneden de cylinders is een stel nicols geplaatst, die onderling door een beugel zijn verbonden en samen gerooteerd kunnen worden.

Men weet, dat bij toenemende snelheidsgradiënt de deeltjes meer en meer in de richting van de stroomlijnen worden georiënteerd. Tevens is bewezen, dat in het geval van sterk anisodiametrische deeltjes van colloïdale dimensies, één van de assen van de indexellips van de dubbelbrekende vloeistof samenvalt met de lange geometrische as van de georiënteerde deeltjes. Een van de assen van de indexellips van de dubbelbrekende vloeistof geeft dus de hoofdoriëntatierichting van de colloïdale deeltjes in de vloeistof. Wij spreken hier van een hoofdoriëntatierichting, omdat de Brownse beweging een zekere mate van verstoring in de oriëntatie teweeg brengt, waardoor dus niet alle deeltjes op elk moment in een bepaalde richting zijn georiënteerd, maar waardoor er een zekere statistische spreiding bestaat om een bepaalde richting, de hoofdoriëntatierichting.

In het geval van een ideale oriëntatie, dus een oriëntatie evenwijdig aan de stroomlijnen, staat op elk punt in de stromende vloeistof één as van de indexellips radiaal, en de andere parallel aan de stroomlijnen.

3. *Gebruik van het apparaat voor het meten van de stromingsdubbelbreking.*

Voor een omschrijving van de methode waarop we de metingen van de stromingsdubbelbreking doen met het in het vorige hoofdstuk beschreven apparaat, is het noodzakelijk nog in het kort op een enkel

¹⁾ Kundt, A., loc. cit. pag. 29.

punt van de kristaloptica in te gaan. Dit punt is het bepalen van de stand van de assen van de indexellips, en zal hier slechts zeer in het kort worden behandeld. Voor een uitgebreider uiteenzetting zij naar de appendix verwezen.

Men weet, dat twee zogenaamd „gekruiste” nicols geen licht doorlaten. Brengt men tussen deze nicols een dubbelbrekend voorwerp, dan wordt in het algemeen weer wel licht door het gehele systeem doorgelaten, daar het dubbelbrekend voorwerp de polarisatietoestand van het licht wijzigt. Dit laatste is niet het geval wanneer een van de assen van de indexellips van het dubbelbrekende voorwerp evenwijdig is aan het zogenaamde polarisatievlak van een van de beide nicols. Met andere woorden, brengen we een dubbelbrekend voorwerp tussen twee gekruiste nicols en laten we dit voorwerp draaien in een vlak loodrecht op de voortplantingsrichting van het licht, dan zullen er bij één volledige omwenteling van dit lichaam vier standen voorkomen waarbij geen licht door de analysator treedt. In deze vier standen is dus een van de assen van de indexellips van het dubbelbrekende voorwerp evenwijdig aan het polarisatievlak van analysator of polarisator. Het is hierbij natuurlijk onverschillig of we het dubbelbrekende voorwerp draaien dan wel de beide nicols tezamen roteren. In de kristallographie (polarisatiemicroscoop) wordt steeds het eerste gedaan, bij de metingen van de stromingsdubbelbreking het laatste.

De uitdovingshoek is de hoek tussen de stroomlijnen op een bepaald punt en de hoofdoriëntatierichting op dat punt. Bij de beschrijving van het apparaat hebben we gezien dat het voorzien is van twee polaroidplaatjes, die ofwel tezamen ofwel elk afzonderlijk gerooteerd kunnen worden, terwijl bij het bovenste polaroidplaatje een schaalverdeling in graden is aangebracht. Het eerste, dat we moeten weten is nu, welke stand van de wijzer op de schaalverdeling overeenkomt met die positie van de gekruiste nicols, waarbij het polarisatievlak van een van beiden evenwijdig is aan de richting van de stroomlijnen op het punt waar de metingen worden gedaan als het apparaat in werking is. Dit punt wordt bepaald door de positie van de vensters in bodem en deksel van de buitenste cylinder. We zullen deze positie de 0-stand van het apparaat noemen. Deze 0-stand is een constante. Zij wordt eerst bepaald en verandert niet, zolang de positie van de polaroidplaatjes in hun houders niet verandert. Deze 0-stand wordt b.v. eens per week gecontroleerd. In de praktijk blijkt hij dan steeds ongewijzigd. Slechts bij afschroeven van de oogdop van de analysator werd bij ons apparaat geregeld de analysator in zijn houder verschoven, en daarmee dus de 0-stand veranderd. Daarna dient de nieuwe 0-stand te worden bepaald en moet elke volgende

waarneming op deze nieuwe 0-stand worden betrokken. Het vaststellen van de 0-stand geschiedt als volgt:

Men begint met analysator en polarisator te kruisen; er komt dan dus geen licht door de analysator. Vervolgens brengt men een vergelijkingsobject waarvan de stand van de indexellips nauwkeurig bekend is (b.v. een $\frac{1}{4} \lambda$ -plaatje of een gipsplaatje Rood I) tussen polarisator en analysator en wel zo, dat een van de assen van de indexellips van dit vergelijkingsobject evenwijdig is aan de stroomlijnen op het punt midden onder het venster wanneer de cylinders in de juiste positie zouden zijn. Nu draait men analysator en polarisator tezamen tot een stand wordt gevonden waarin uitdoving optreedt. Er zijn vier van deze standen die elk precies 90° van elkaar liggen. Deze standen zijn nu de 0-standen. Zij kunnen zonder moeite tot op 0.1° nauwkeurig worden bepaald.

Is de 0-stand eenmaal bekend, dan kan men met de eigenlijke metingen beginnen. Daartoe wordt eerst de spleet tussen de beide cylinders met het te onderzoeken systeem gevuld. Dit laatste dient met enige zorg te geschieden, daar er geen luchtbelllen in het systeem mogen komen. Deze werken namelijk zeer storend. Men brengt dus eerst de binnenste cylinder op zijn plaats, vult vervolgens de spleet zo ver mogelijk op, brengt dan het deksel in de goede positie en schroeft dit vast. Vervolgens vult men nog iets systeem bij in de nauwe spleet tussen de kop van de binnenste cylinder en de opstaande rand van het deksel. De dekplaat, waarin het verlengde van de cylinderas zich bevindt, wordt daarna aangebracht en vastgeschroefd. Dan zet men hierop de wormwielvertraging vast, waarna men de cylinders op hun plaats brengt en de binnenste cylinder in beweging zet. Men onderzoekt, zoals gezegd, de grootte van de uitdovingshoek als functie van de snelheidsgradiënt. Men werkt het vlotst, als men met de lage snelheidsgradiënten begint en deze langzamerhand opvoert.

Herhaaldelijk is reeds ter sprake gebracht dat de dubbelbreking veroorzaakt wordt door de oriëntatie der colloïdale deeltjes onder invloed van de snelheidsgradiënt, en dat de uitdovingshoek is: de hoek tussen de hoofdoriëntatierichting der deeltjes op een bepaald punt en de stroomlijnen op dat punt. Hier zij reeds voorlopig vermeld, dat de deeltjes zich in beginsel niet altijd parallel aan de stroomlijnen oriënteren, doch onder een eindige hoek op de stroomlijnen gaan staan.

Zou men nu de gehele spleetvormige ruimte tussen de beide cylinders overzien, dan moeten er, daar de stroomlijnen cirkelvormig zijn, vier plaatsen zijn in de spleetvormige ruimte, waar de deeltjes parallel staan met de polarisatievlakken van polarisator en analysator. Op die vier plaatsen, die elk weer 90° onderling verschillen, treedt geen

licht door de analysator, en wanneer men dus de gehele ringvormige ruimte zou overzien, zou men dus op een lichtend veld vier armen zien van een zwart kruis. Dit kruis, hetwelk in figuur 6 wordt weergegeven, staat in de Angelsaksische literatuur bekend onder de naam van „cross of isocline”. Het is logisch, dat bij roteren van de beide nicols dit kruis eveneens zal moeten roteren. Heeft men niet, zoals in het boven beschreven theoretische geval, een overzicht over de gehele ringvormige ruimte, doch alleen een venster, dan roteert men de nicols tezamen tot een van de armen van het cross of isocline voor het venster is gebracht. Men leest nu de stand van de wijzer, die aangebracht is op de houder van de analysator, op de schaalverdeling af. Het verschil in graden tussen deze aflezing en de dichtstbij gelegen 0-stand is nu de uitdovingshoek.

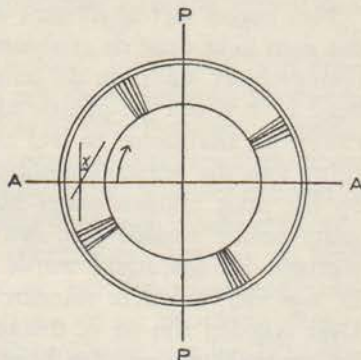


Fig. 6. *Cross of isocline.*

Bij het meten kan men, om eventuele fouten in de apparatuur, en om mogelijke invloeden van reflecties van licht op een van de cylinderwanden zoveel mogelijk uit te schakelen, beurtelings metingen doen welke 90° uit elkaar liggen. De metingen worden dan natuurlijk ook op een verschillende 0-stand betrokken. Men neemt het gemiddelde van tien waarnemingen.

Als men de uitdovingshoek gemeten heeft, gaat men over tot de volgende meting, namelijk die van het gangverschil Δ . Hiertoe brengt men polarisator en analysator nog steeds samen gekruist op 45° ten opzichte van de zojuist gevonden stand van uitdoving. Er komt dan een maximale hoeveelheid licht door de analysator. Nu brengt men het $\frac{1}{4} \lambda$ -plaatje tussen de buitenste cylinder en de analysator en draait dit zolang tot er een stand gevonden wordt waarbij een minimum aan licht door de analysator treedt. Bij grote gangverschillen is dit niet altijd even gemakkelijk daar er dan geen sterk uitgesproken minimum bestaat. Nu schroeft men de klem, waarmee de analysator aan de beugel is bevestigd, voorzichtig los, zonder daarbij de stand van de beugel te veranderen, en draait, eventueel met een kleine correctie in de stand van het $\frac{1}{4} \lambda$ -plaatje, de analysator alleen, tot een stand van volledige uitdoving is gevonden. Het bedrag in graden, waarover men de analysator in het laatste geval heeft moeten draaien, is het gangverschil Δ , dat steeds in onze tabellen en grafieken zal worden gegeven. Men brengt vervolgens de analysator weer op de goede plaats terug en schroeft hem weer vast, waarna een volgende uitdovingshoek bij een andere snelheidsgradiënt kan worden gemeten. Voor een herlei-

ding van de gevonden Δ -waarden op een verschil in golflengten van het gebruikte licht zij naar de appendix verwezen.

De metingen van de uitdovingshoek zijn betrekkelijk nauwkeurig. Steeds werd voor dit proefschrift het gemiddelde van tien metingen van de uitdovingshoek genomen. De aparte metingen liggen zelden meer uit elkaar dan ongeveer één graad. Berekent men de middelbare fout van de metingen van uitdovingshoek, dan is deze over het algemeen niet groter dan 0.1° . De middelbare fout kan alleen dan iets groter zijn, wanneer het gangverschil uitermate klein is en de dubbelbreking dientengevolge moeilijk waar te nemen.

De middelbare fout van de waarde van het gangverschil is veel groter. Door het losschroeven van de analysator moet men rekening houden met een (kleine) verschuiving van de beugel, waaraan analysator en polarisator zijn bevestigd. Verder werd het gangverschil steeds op een geheel aantal graden afgerond, daar de bij de analysator aangebrachte schaalverdeling moeilijk in onderdelen van graden is af te lezen. De aan de meettechniek inhaerente fout is door een en ander groter dan de experimentele meetfout, zodat het geen zin heeft, herhaalde metingen van het gangverschil te doen. De meetfout van de waarde van het gangverschil kan maximaal ongeveer 1.5° bedragen.

4. De berekening van snelheidsgradiënten; turbulentiengrens.

Het is in de literatuur gebruikelijk¹⁾ als eenheid van snelheidsgradiënt te kiezen een afschuiving van 1 cm per sec. op 1 cm van een vaste wand; dit wordt uitgedrukt als 1 sec.^{-1} . De berekening van de snelheidsgradiënten werd voor het in dit proefschrift beschreven onderzoek als volgt verricht:

De verplaatsing van de wand van de rotor – in dit geval de binnenste cylinder – is, bij één omwenteling per seconde, gelijk aan $2\pi R$. Delen we dit door de spleetbreedte d , dan krijgen we als waarden:

kleinste cylinder:	29.3
middelste cylinder:	45.9
grootste cylinder:	184.1

Om de werkelijke snelheidsgradiënt te verkrijgen behoeven we nu nog slechts de tijd voor één omwenteling van de rotor te meten.

Het bovenstaande is echter slechts bij benadering juist. In werkelijkheid is niet over de gehele spleetbreedte de snelheidsgradiënt precies even groot, maar wordt deze, van buiten naar binnen gaande,

¹⁾ Edsall, J. T., in Elmer O. Kraemer, *Advances in Colloid Science*, Interscience Publishers, New York, 1942.

steeds groter. De werkelijke snelheidsgradiënt op elk punt van de spleetbreedte wordt, voor het geval de binnenste cylinder de rotor is, gegeven door de formule:

$$G = \frac{\Omega R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \left(1 + \frac{R_2^2}{r^2}\right),$$

waarbij R_1 = de straal van de binnenste cylinder;
 R_2 = de straal van de buitenste cylinder;
 r = de afstand van de as van de binnenste cylinder tot het punt waar de metingen plaats vinden;
 Ω = de hoeksnelheid van de rotor in radialen per seconde.

Het blijkt dat, als we deze formule voor elk punt van de spleetbreedte uitwerken, de snelheidsgradiënt varieert bij gebruik van de kleinste cylinder van 32.7 tot 26.5 sec.⁻¹;
 middelste cylinder van 49.2 tot 42.9 sec.⁻¹;
 grootste cylinder van 187.2 tot 181.0 sec.⁻¹.

We zien dus dat de verschillen in snelheidsgradiënt snel afnemen met de spleetwijdte. Bij de drie verschillende cylinders bedragen de verschillen tussen de snelheidsgradiënten op de wanden van binnenste en buitenste cylinder achtereenvolgens 24%, 15% en 3.5%.

Het is bekend, dat laminaire stroming alleen optreedt beneden een zekere kritische snelheidsgradiënt; boven deze kritische snelheidsgradiënt treedt turbulente stroming op. De kritische snelheidsgradiënt is afhankelijk van de dimensies van het gebruikte apparaat en van de kinematische viscositeit van de gebruikte vloeistof. De voorwaarden voor laminaire stroming, zowel theoretisch als experimenteel, zijn het onderwerp geweest van een zeer uitvoerige studie van Taylor¹⁾. Theorie zowel als experiment toonden aan, dat voor een „Newtonsche vloeistof“ de kritische hoeksnelheid voor het geval dat de binnenste cylinder de rotor is, wordt gegeven door

$$\frac{\Omega_c^2}{(\eta/\rho)^2} = \frac{\pi^4 (R_1 + R_2)}{2P d^3 R_1^2}$$

Hierbij is

Ω_c = de kritische hoeksnelheid in radialen per seconde;
 η = de viscositeit van de gebruikte vloeistof;
 ρ = de dichtheid van de gebruikte vloeistof;
 R_1 = de straal van de binnenste cylinder;
 R_2 = de straal van de buitenste cylinder;
 d = de spleetwijdte tussen de cylinders.

¹⁾ Taylor, G. I., Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A 223, 289 (1923).

P is een numerieke factor, welke wordt gegeven door de vergelijking:

$$P = 0.0571 (1 - 0.652 d/R_1) + \frac{0.00056}{1 - 0.652 d/R_1}$$

Rekenen we deze factor uit voor de in dit onderzoek gebruikte apparatuur, dan krijgen we:

kleinste cylinder: $P = 0.0497$

middelste cylinder: $P = 0.0520$

grootste cylinder: $P = 0.0564$

Wanneer we bedenken, dat bij hoge snelheidsgradiënten de viscositeit daalt tot 0.1 poise¹⁾, dan vinden we voor de kritische snelheidsgradiënten:

kleinste cylinder: 35.1 sec.^{-1}

middelste cylinder: 90.2 sec.^{-1}

grootste cylinder: 2250 sec.^{-1}

Er is zorg voor gedragen dat deze snelheidsgradiënten in de loop van ons onderzoek niet werden overschreden.

5. Oriëntatie onder invloed van een snelheidsgradiënt.

In de praktijk wordt waargenomen, dat voor lage snelheidsgradiënten de limietwaarde van de uitdovingshoek 45° is. Bij hogere snelheidsgradiënten wordt de uitdovingshoek in het algemeen kleiner en bereikt soms – in het geval van elastisch-visceuze zeepsystemen steeds – zijn andere limietwaarde, 0° . Dit laatste wil dus zeggen: oriëntatie in de richting van de stroomlijnen. Teneinde deze waarnemingen toegankelijk te maken voor een kwalitatieve en quantitative interpretatie werd een oriëntatietheorie ontworpen. De belangrijkste stappen waardoor in vele gevallen een quantitative interpretatie mogelijk was, zijn gedaan door Boeder²⁾, Peterlin³⁾, en Peterlin en Stuart⁴⁾. Zij gingen bij hun beschouwingen uit van een suspensie van rigide rotatie-ellipsoiden. In een stromingsveld werken op een dergelijk deeltje twee krachten, namelijk de oriënterende kracht van de snelheidsgradiënt en de desoriënterende kracht van de Brownse beweging. In de gevallen waar werkelijk sprake is van een systeem, dat aan de praemissen van Boeders theorie voldoet – rigide langgestrekte deeltjes; geen onderlinge interactie der deeltjes – geeft deze een zeer bevredigende verklaring van de waargenomen effecten. Uit de

¹⁾ Blijkens vroeger onderzoek kan de viscositeit nog lager dalen, doch dit gebeurt pas bij veel hogere snelheidsgradiënten dan de voor dit onderzoek gebruikte.

²⁾ Boeder, P., loc. cit. pag. 30.

³⁾ Peterlin, A., loc. cit. pag. 30.

⁴⁾ Peterlin, A. und Stuart, H. A., loc. cit. pag. 30.

experimentele gegevens kan men volgens de theorie afleiden de rotatiediffusieconstante en hieruit wederom het moleculairgewicht. Wij zullen de theorie hier niet in extenso ontvouwen, maar slechts kwalitatief beredeneren dat de oriëntatie door de snelheidsgradiënt aanvankelijk niet gericht is parallel aan de stroomlijnen doch onder een zekere hoek op de stroomlijnen.

We beschouwen hiertoe een suspensie van rigide langgerekte deeltjes zonder onderlinge interactie, en zullen de gevolgen van oriëntatie door de snelheidsgradiënt en de desoriëntatie door de Brownse beweging nader in ogenschouw nemen. We kiezen hiertoe een hoekverschil β (zie fig. 7), dat gegeven wordt door $\vartheta_1 - \vartheta_2$. Ter vereenvoudiging nemen we ϑ_1 gelijk aan 45° en ϑ_2 gelijk aan 0° ten opzichte van de stroomlijnen. In de stationnaire toestand zal het aantal deeltjes dat gericht is tussen ϑ_1 en ϑ_2 constant zijn. Echter, bij ϑ_1 moet door de snelheidsgradiënt een asdraaiing plaats hebben, zodat het aantal deeltjes, dat bij ϑ_1 binnen het hoeksegment gericht wordt, groter is dan het aantal deeltjes, dat via ϑ_1 het hoeksegment door de Brownse beweging verlaat. Deze asdraaiing door de snelheidsgradiënt heeft niet of nauwelijks meer plaats bij ϑ_2 , waar het deeltje evenwijdig aan de stroomlijnen ligt. In eerste instantie zou dus bij ϑ_2 een even groot aantal deeltjes door de Brownse beweging binnen het hoeksegment gericht worden als er het hoeksegment zouden verlaten. Daar in de stationnaire toestand het aantal deeltjes, dat binnen het hoeksegment β is gericht, constant is, moeten we de conclusie trekken, dat bij ϑ_2 meer deeltjes het hoeksegment verlaten dan er binnenkomen. Dit laatste moet alleen door de Brownse beweging worden bewerkstelligd, daar de asdraaiing van de deeltjes bij ϑ_2 immers te verwaarlozen is. Dit verschijnsel is alleen bestaanbaar als het aantal deeltjes rechts van ϑ_2 groter is dan het aantal deeltjes links van ϑ_2 .

Nemen we ϑ_1 in plaats van 45° gelijk aan 90° , dan is bij ϑ_1 de asdraaiing door de snelheidsgradiënt nog sterker. De hoofdoriëntatierichting van de deeltjes moet dus ergens tussen 90° en 0° ten opzichte van de stroomlijnen liggen. De initiale oriëntatie blijkt ook volgens Boeders theorie bij 45° ten opzichte van de stroomlijnen te beginnen.

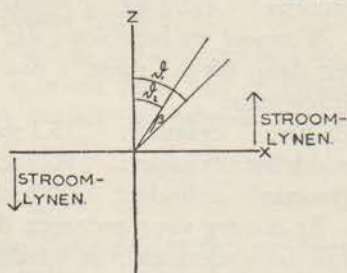


Fig. 7. Zie tekst.

HOOFDSTUK IV

Systematisch onderzoek van de stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuze oleaatsystemen

1. *Algemene opmerkingen.*

Voor we de resultaten van het onderzoek van de stromingsdubbelbreking weergeven, is het noodzakelijk nog op enkele eigenschappen der elastische systemen in te gaan, daar deze van groot belang zijn voor de metingen en hun uiteindelijke interpretatie. In de eerste plaats vraagt een verschijnsel onze aandacht, waaraan ook in de mededelingen over de elastische eigenschappen reeds aandacht is geschonken ¹⁾, en wel het gedrag van de viscositeit. De viscositeit van elastische zeepsystemen is namelijk een sterk uitgesproken structuurviscositeit, dat wil zeggen de viscositeit neemt met de snelheidsgradiënt sterk af. Nu hebben we gezien – zie paragraaf 4 van het vorige hoofdstuk – dat de snelheidsgradiënt in een apparaat volgens Kundt, zoals wij hebben gebruikt, niet uniform is, doch maximaal op de wand van de binnenste cylinder. Dit laatste uit zich duidelijk hierin, dat de armen van het „cross of isocline” (zie figuur 6) niet zuiver radiaal staan, maar dat men vlak bij de wand van de binnenste cylinder eigenlijk een uitdovingshoek meet, kleiner dan die, welke te meten is vlak bij de wand van de buitenste cylinder. De armen van het „cross of isocline” lopen dus iets scheef door de spleetvormige ruimte tussen de beide cylinders. Zoveel mogelijk hebben wij daarom onze metingen betrokken op het middengedeelte van de spleet tussen de beide cylinders. Daar de val van de viscositeit optreedt bij een zekere kritische snelheidsgradiënt, zal dus bij een gegeven hoeksnelheid van de rotor dit verschijnsel optreden tegen de wand van de binnenste cylinder. Te beginnen bij deze hoeksnelheid is de verdeling van de snelheidsgradiënt nog veel minder uniform. Gaat men de binnenste cylinder sneller roteren, dan slijpt deze met een kleine laag vloeistof als mantel door de rest van het elastische systeem heen, en de snelheidsgradiënt in de buitenlaag blijft vrijwel gelijk aan die, welke er heerste toen dit

¹⁾ Mededelingen nos. IV en V. — van den Berg, H. J. and de Heer, L. J., Proc. Kon. Acad. v. Wetensch. 52, 457 (1949).

verschijnsel voor het eerst optrad tegen de wand van de binnenste cylinder. De snelheidsgradiënt in het overgrote deel van de spleetvormige ruimte is in feite nu tot op zekere hoogte onafhankelijk geworden van de rotatiesnelheid van de binnenste cylinder. Van dit moment af is de χ dan ook over een zeker traject van snelheidsgradiënten constant en ontstaat er dus een plateau in de curve van de uitdovingshoek als functie van de snelheidsgradiënt, in het vervolg af te korten als χ -f(g.v.)-curve. Bij toenemende omwentelingssnelheid van de rotor wordt de „mantel” van het oleaatsysteem, waarin de viscositeit klein is geworden, steeds dikker en uiteindelijk beslaat deze de gehele spleetvormige ruimte tussen de beide cylinders. De hoek van uitdoving wordt nu bij kleine verhoging van de snelheidsgradiënt steeds gelijk aan 0° gevonden. Het boven beschreven verschijnsel is begrijpelijkerwijs minder uitgesproken, naarmate de spleet tussen de beide cylinders nauwer is. De uitdovingshoek wordt altijd gelijk aan nul voor een gegeven systeem bij dezelfde snelheidsgradiënt, onverschillig welke de spleetbreedte is.

Figuur 8 geeft een voorbeeld van drie series metingen aan een en het zelfde systeem met de drie verschillende spleetbreedten. De metingen zijn zeer goed reproduceerbaar. Men kan de metingen ook bij hoge snelheidsgradiënt beginnen; dit is voor de metingen hetzelfde. Men werkt echter in het algemeen sneller als men bij lage snelheidsgradiënt begint. Er zij hier voor gewaarschuwd, dat dit niet voor alle colloïdale systemen geldt. Wanneer men bijvoorbeeld de stromingsdubbelbreking van gelatinekollen onderzoekt, geeft een hoge snelheidsgradiënt tot irreversibele veranderingen in de gelstructuur aanleiding.

Het plateau, dat voorkomt in de χ -f(g.v.)-curve is dus niet een verschijnsel van een plotselinge verandering in de oriëntatiekrachten, doch representeert in zoverre slechts een wezenlijke eigenschap van het systeem, dat de snelheidsgradiënt waarbij het plateau zich vormt, ons mogelijkwijze iets kan leren over de grootte van de krachten, die nodig zijn voor het afbreken van een in het elastisch systeem bestaande structuur. Van welke aard deze structuur is, zullen we voor-

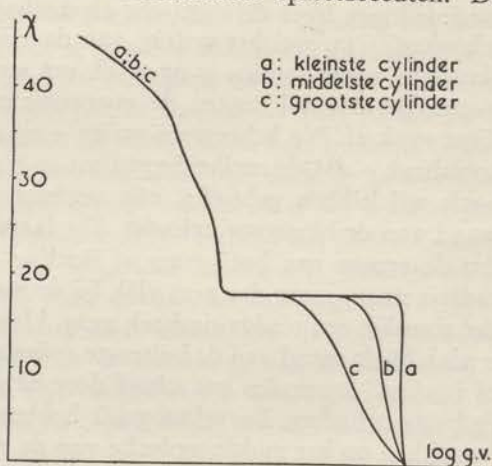


Fig. 8. Invloed van de spleetbreedte op het verloop van de χ -f(g.v.)-curve.

alsnog in het midden moeten laten. De hoogte, waarop het plateau komt te liggen, kan beschouwd worden als toevallig te zijn veroorzaakt door die hoek van uitdoving, welke het systeem bezat op het moment dat tegen de wand van de binnenste cylinder de critische snelheidsgradiënt van afbraak van de structuur van het elastische systeem werd bereikt.

Naar onze mening is hiermede ten nauwste verbonden een ander verschijnsel dat hier niet onvermeld mag blijven, namelijk de troebeling die in het systeem optreedt bij een zekere snelheidsgradiënt. Het optreden van deze troebeling is ook elders reeds geconstateerd¹⁾. De sterkte van deze troebeling blijkt onder meer afhankelijk te zijn van de zoutconcentratie, en wel in die zin dat het verschijnsel sterker uitgesproken wordt bij hogere zoutconcentraties. Verder is het verschijnsel afhankelijk van de snelheidsgradiënt. Eerst bij een zekere snelheidsgradiënt – ruwweg die, waarbij de uitdovingshoek plotseling scherp begint te dalen en een waarde van nul graden bereikt – treedt het verschijnsel op. Bij verhoging van de snelheidsgradiënt wordt de troebeling snel sterker en gaat de metingen van uitdovingshoek en gangverschil ten zeerste bemoeilijken. Behalve van de oleaatconcentratie is de sterkte van dit verschijnsel bovendien nog afhankelijk van het oleaatpreparaat, dat men toevallig onder handen heeft. Sommige preparaten vertonen het verschijnsel sterk, andere veel minder. Het verschijnsel is echter in genen dele tot oleaat beperkt. Met name elastische systemen van lauraat vertonen hetzelfde²⁾, terwijl het ook door ons is gezien aan elastische systemen van lecithine.

2. *Metingen van de elastische eigenschappen der gebruikte oleaat-systemen.*

Daar het naar onze mening mogelijk moet zijn om in een wiskundige afleiding de voornaamste fysische eigenschappen der elastische systemen en hun optisch gedrag met elkaar in verband te brengen, werden eerst van alle systemen de elastische eigenschappen bepaald. Voor de methodiek hiervan mogen we volstaan met een verwijzing naar de desbetreffende mededelingen.³⁾ Van de rotatietrilling (Hoofdstuk I, § 1) werden gemeten de grootheden: n , het totale aantal trillingen, zichtbaar door de kijker van een kathetometer, T , de periode

¹⁾ Mededeling no. I. Voor systemen van een geheel andere aard is in de literatuur ook soms melding gemaakt van een dergelijk verschijnsel. Men zie hiervoor b.v. Joly, M., *Kolloid Zeitschrift*, Jan. 1952. Joly vat het verschijnsel op als een microphasenscheiding, welke optreedt tengevolge van de schuifspanning. Zolang dit verschijnsel nog niet nader onderzocht is, zullen we het verder onbesproken laten.

²⁾ van den Berg, H. J. ongepubliceerd werk, gedaan in het Institut Pasteur, Parijs.

³⁾ Mededelingen nos. I, VII en X.

van de trilling, en b_1/b_3 , het quotient van de grootte van twee opeenvolgende amplituden. Hieruit werden vervolgens berekend: G , de schuifmodulus voor elastische vervorming, in het vervolg kortweg elasticiteitsmodulus te noemen, en A , het logarithmische decrement der gedempte trillingen. De metingen, zowel die van de elastische eigenschappen als van de stromingsdubbelbreking, werden alle gedaan bij 25.0° C. Voor de metingen der elastische eigenschappen werden gebruikt rondbodemkolven van ± 100 ml inhoud.

Halverwege het onderzoek van elastisch-visceuze oleaatsystemen was onze oorspronkelijke voorraad Na-oleaat uitgeput¹⁾. Wij zijn toen overgegaan tot het gebruik van een ander preparaat, en wel Acidum Oleinicum Puriss., Merck. Dit preparaat verschilt in zijn

TABEL I

Overzicht van de elastische eigenschappen der oleaatsystemen

Citraat (N)		0.60	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	
Na-oleate Baker 0.4% = 13.3 m.mol/l	<i>n</i> <i>G</i> <i>A</i>	— — —	— — —	1.5 0.64 —	7.8 2.96 1.59	14.4 3.94 0.92	14.3 4.84 0.95	10.1 5.65 1.21	7.3 7.82 1.45		gecoa- cer- veerd
Na-oleate Baker 0.6% = 19.7 m.mol/l	<i>n</i> <i>G</i> <i>A</i>	— — —	± 1 — —	5.0 4.93 2.065	16.8 8.46 0.851	27.0 10.52 0.541	24.6 12.05 0.613	17.7 14.09 0.789	11.6 18.97 1.003		gecoa- cer- veerd
Citraat (N)		0.80	0.96	1.12	1.28	1.44	1.60	1.76	1.92	2.08	2.24
Ac.Oleinicum Merck 19.7 m.mol/l	<i>n</i> <i>G</i> <i>A</i>	2.7 3.18 —	10.8 7.29 1.027	20.2 9.99 0.708	29.1 11.36 0.498	31.9 12.54 0.473	24.5 13.70 0.528	18.2 16.02 0.719	15.5 20.66 0.798		gecoa- cer- veerd
Ac.Oleinicum Merck 30.0 m.mol/l	<i>n</i> <i>G</i> <i>A</i>	5.6 11.24 2.146	18.6 21.54 0.829	37.8 26.69 0.284	48.6 28.92 0.247	53.8 31.35 0.222	40.8 33.83 0.281	29.7 38.25 0.557	20.8 47.47 0.670		gecoa- cer- veerd
Ac.Oleinicum Merck 40.0 m.mol/l	<i>n</i> <i>G</i> <i>A</i>	5.5 14.96 2.133	19.3 35.72 0.772	37.9 45.85 0.273	58.2 51.52 0.201	67.6 57.56 0.177	58.8 62.13 0.201	44.6 69.58 0.225	28.8 80.46 0.590	16.0 106.25 0.908	gecoa- cer- veerd

¹⁾ Wij betuigen hierbij onze dank aan de Rockefeller Foundation, die ons door een gift van Na-oleaat in staat stelde, de onderzoekingen over elastische systemen uit te breiden.

elastische eigenschappen slechts zeer weinig van het voorheen gebruikte.

Een overzicht van de elastische eigenschappen van de systemen vindt men in Tabel I; graphisch worden deze weergegeven in fig. 9.

Uit Tabel I en figuur 9 ziet men in grote lijnen alle karakteristieken van de elastische systemen, die in het eerste hoofdstuk besproken zijn. Figuur 9A stelt voor de n - $f(C_{zout})$ -curven voor de verschillende syste-

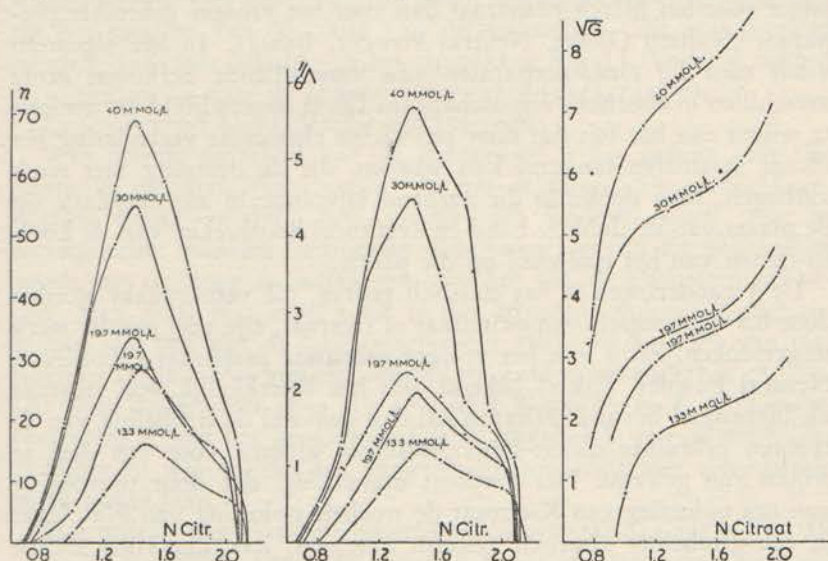


Fig. 9. Invloed van de zoutconcentratie op de grootheden n , $1/\Delta$ en \sqrt{G} .

men. In figuur 9B zijn de $1/\Delta$ - $f(C_{zout})$ -curven voor dezelfde systemen afgebeeld. Vergelijking van deze beide figuren doet zien dat de beide grootheden een analoog verloop hebben. Wanneer men de experimenteel bepaalde punten uitzet in een $1/\Delta$ - $f(n)$ -figuur, krijgt men hiervoor dan ook in dit geval ongeveer een rechte lijn. Dit hoeft echter niet altijd zo te zijn ¹⁾. In de serie mededelingen over elastisch-visceuze oleaatsystemen is er herhaaldelijk op gewezen, dat men voor een gegeven proefserie n bij benadering als maat kan nemen voor $1/\Delta$, maar dat $1/\Delta$ als functie van n zeer zeker niet altijd een rechte lijn behoeft te zijn.

Figuur 9C stelt voor de \sqrt{G} - $f(C_{zout})$ -curven. Deze zijn eveneens ongeveer gelijk aan de reeds vroeger besprokene. Uit Tabel I kunnen we ook nog een grafische voorstelling van \sqrt{G} - $f(C_{oleaat})$ opmaken. Daar deze echter blijkt aan te sluiten aan de vroegere onderzoeken over elastisch-visceuze oleaatsystemen ²⁾, zullen we er op deze plaats

¹⁾ Mededeling no. XV.

²⁾ Mededelingen nos. III, XVI en XVII.

niet verder op ingaan, maar zullen we volstaan met een verwijzing naar de desbetreffende mededelingen.

Tenslotte maakt Tabel I het ons mogelijk een vergelijking te maken tussen de twee verschillende oleaatpreparaten, althans wat betreft hun elastische eigenschappen. In de eerste plaats is het duidelijk dat de beide preparaten onderling geen grote verschillen opleveren. De G-waarden zowel als de $1/A$ - en de n -waarden liggen steeds iets hoger voor het Merck-preparaat dan voor het vroeger gebruikte preparaat (Sodium Oleate, Neutral Powder, Baker). In het algemeen vindt men bij oleaatpreparaten van verschillende herkomst grote verschillen in elastische eigenschappen. Dit is ongetwijfeld grotendeels te wijten aan het feit dat door een kleine chemische verandering het oleaat in stoffen omgezet kan worden, die de demping zeer sterk verhogen. Men denke in dit verband bijvoorbeeld aan oxydatie op de plaats van de dubbele band en eventueel doorbreken van de koolstofketen van het molecuul op die plaats.

De veranderingen in het elastisch gedrag, die veroorzaakt worden door b.v. bijmengsels van palmitaat of stearaat, zijn veel minder sterk uitgesproken. Zo is van het vroeger gebruikte preparaat (Na-oleate, Neutral Powder, Baker) bekend, dat het betrekkelijk veel stearaat als bijmengsel bevatte. Hieraan zal dan ook wel de troebeling van de tevoren gebruikte oleaat-stamoplossingen althans voor een deel te wijten zijn geweest. Het verdient opmerking, dat door toevoeging van een oplossing van K-citraat de troebele oplossing van Na-oleaat in een glashelder elastisch systeem overgaat, iets, dat voor andere kaliumzouten niet bekend is. Het Merck-preparaat geeft al direct een heldere oplossing. Het spreekt vanzelf, dat het bovenstaande niets heeft uit te staan met het troebelingsverschijnsel, dat door een snelheidsgradiënt wordt veroorzaakt.

De elastische eigenschappen van het preparaat van Merck zijn praktisch gesproken identiek met de vroeger reeds bepaalde elastische eigenschappen van chemisch zuiver K-oleaat¹⁾. Mede omdat het joodadditiegetal minder dan 0.2% van de theoretisch te verwachten waarde afwijkt, kunnen we concluderen, dat we hier een oliezuurpreparaat van grote chemische zuiverheid in handen hebben.

3. *Waarneming van stromingsdubbelbreking van elastisch-viscouse oleaatssystemen in drie richtingen ten opzichte van de stroming.*

Frey-Wyssling²⁾ heeft er reeds op gewezen dat het noodzakelijk is om stromingsdubbelbreking in drie onderling loodrechte richtingen

¹⁾ Mededeling no. XIII.

²⁾ Frey-Wyssling, A., *Submicroscopic Morphology of Protoplasm and its Derivatives*, Interscience Publishers, New York, 1942.

te observeren, wil men tot een conclusie komen omtrent de bouw van submicroscopische structuureenheden.

Om de stromingsdubbelbreking in drie loodrecht op elkaar staande richtingen te observeren zijn de in figuur 5 in beeld gebrachte hulp-toestellen geconstrueerd, die naast het apparaat volgens Kundt gebruikt zijn voor enkele kwalitatieve waarnemingen. Voor quantitative metingen zijn de beide hulpapparaten geheel ongeschikt. De waarnemingen met behulp van de beide hulpapparaten beperken zich tot het bepalen van de stand van de indexellips. Dit laatste werd steeds gedaan met behulp van het gipsplaatje Rood I. Voor de methodiek hiervan zij naar de appendix verwezen (paragraaf 6).

Experimenteel blijkt daarbij het volgende:

Wat betreft de stand van de indexellips is het gedrag van alle elastische oleaatsystemen gelijk. In het in figuur 5A in beeld gebrachte toestel, waarbij het systeem zich bevindt tussen twee in tegengestelde richting draaiende glasplaten, wordt de indexellips steeds met de lange as radiaal ten opzichte van de glasplaten gevonden. Men heeft hier niet, zoals in het apparaat volgens Kundt, te maken met een van de snelheidsgradiënt afhankelijke hoek van uitdoving. De lange as van de indexellips staat onveranderlijk radiaal. Dit werd onderzocht voor alle gebruikte K-oleaat- en K-citraatconcentraties. Alleen het gangverschil Δ is afhankelijk van de snelheidsgradiënt en wel zo, dat het gangverschil toeneemt met toenemende snelheidsgradiënt.

Het gedrag van elastisch-visceuze oleaatsystemen in het in fig. 5B in beeld gebrachte apparaat, waarbij in de lengterichting van een buis gekeken wordt, waardoor het systeem stroomt, is analoog aan het voorafgaande. Ook hier heeft men niet te maken met een hoek van uitdoving. De indexellips wordt steeds gevonden met de lange as radiaal in de buis. Dit geldt voor alle doorstromingssnelheden, alle onderzochte oleaatconcentraties en alle onderzochte K-citraatconcentraties. Het gangverschil is bij dit toestel op dezelfde wijze afhankelijk van de doorstromingssnelheid als voor het vorige apparaat werd beschreven. Bovendien is het gangverschil op verschillende plaatsen in de buis verschillend. Het is maximaal tegen de wand van de buis, waar de grootste snelheidsgradiënt wordt aangetroffen en het is nul in de as van de buis. De snelheidsgradiënt is daar eveneens nul.

Het apparaat volgens Kundt is het enige apparaat van de drie door ons gebruikte toestellen, dat zich leent voor quantitative metingen. De metingen die met behulp van dit toestel werden gedaan zullen in de volgende paragraaf worden besproken. Over de kwalitatieve waarnemingen zij het volgende opgemerkt: de indexellips staat steeds met de lange as loodrecht op de gevonden oriëntatierichting. Het gangverschil is afhankelijk van de snelheidsgradiënt, zoals in de volgende

paragraaf nader beschreven zal worden. Ook in het apparaat volgens Kundt gedragen zich alle systemen in zoverre analoog, dat steeds de lange as van de indexellips loodrecht op de oriëntatierichting staat. Op deze regel werd geen uitzondering gevonden.

Bij niet elastische systemen – in het geval van geringe zoutconcentraties – komt het soms voor dat men aanvankelijk geen dubbelbreking kan waarnemen. Bij opvoeren van de snelheidsgradiënt lukt het in het algemeen dan wel bij hetzelfde systeem, waarbij men dan steeds de indexellips in de bovenbeschreven standen vindt.

Op de interpretatie van deze kwalitatieve waarnemingen zal later nog worden teruggekomen (Hoofdstuk VII, paragraaf B4.)

4. *Metingen van de stromingsdubbelbreking als functie van de zoutconcentratie bij een reeks oleaatsystemen van toenemende oleaatconcentraties.*

De elastische eigenschappen van elastisch-visceuze oleaatsystemen zijn in eerste instantie afhankelijk van drie variabele grootheden, namelijk de zoutconcentratie, de oleaatconcentratie en de temperatuur. Om een overzicht te verkrijgen van het gedrag van de stromingsdubbelbreking werden een serie proeven gedaan, waarbij telkens één van deze grootheden werd gevarieerd en de andere twee constant gehouden.

Eerst werd onderzocht de afhankelijkheid van de zoutconcentratie. Om een indruk te krijgen van de invloed van de oleaatconcentratie op het gedrag van de stromingsdubbelbreking werden een aantal series gemaakt van oleaatsystemen met toenemende zoutconcentraties bij verschillende oleaatconcentraties.

Om de metingen van de stromingsdubbelbreking zo overzichtelijk mogelijk in te delen zullen we de verschillende series van oleaatconcentraties apart behandelen. Daarom zal deze paragraaf dan ook worden verdeeld in vijf onderafdelingen, welke de verschillende citraatconcentratiereeksen van de onderzochte oleaatconcentraties omvatten. We beginnen hiertoe met de laagste oleaatconcentratie.

De techniek van de meting der stromingsdubbelbreking werd reeds eerder besproken, zodat het onnodig is daar nogmaals op in te gaan. Alle curven van de uitdovingshoek χ als functie van de snelheidsgradiënt – in het vervolg zal hiervoor de afkorting g.v. worden gebruikt, welke afkomstig is van de Franse uitdrukking „gradient de vitesse” – zijn ongeveer gelijk van gedaante. De limietwaarde van de uitdovingshoek bij nadering van snelheidsgradiënt tot nul is steeds 45° . De uitdovingshoek wordt met toenemende snelheidsgradiënt kleiner om bij hogere snelheidsgradiënt de waarde van 0 graden te bereiken. We hebben in dit geval voor een moment afgezien van het

optreden van een plateau in de curven. Dit plateau wordt immers niet veroorzaakt door het feit dat de uitdovingshoek plotseling een anomalie vertoont, doch veeleer omdat bij een zeker traject van snelheidsgradiënten de eigenlijke snelheidsgradiënt in het midden van de spleetvormige ruimte tussen de beide cylinders de facto onafhankelijk is geworden van de rotatiesnelheid van de rotor. En uit deze rotatiesnelheid wordt immers de theoretische snelheidsgradiënt berekend. In de curven komt dan ook duidelijk tot uiting dat, waar een minder sterk uitgesproken structuurviscositeit bestaat, in casu bij niet of zeer weinig elastische systemen, het plateau bijna niet of in het geheel niet bestaat. Afgezien nu van het plateau, dat in de χ -f(g.v.)-curven van elastische systemen voorkomt, is de vorm der curven bij verschillende citraatconcentraties vrijwel gelijk. Om de onderlinge verschillen tussen de curven duidelijker te laten uitkomen is in de grafieken de uitdovingshoek steeds voorgesteld als functie van de logaritmie van de snelheidsgradiënt.

Voor de waarden van het gangverschil zullen steeds worden gegeven de experimenteel bepaalde punten. Wil men dit omrekenen op een verschil in brekingsindices, dan moet men hierop nog de in de appendix gegeven formule op toepassen: $n_y - n_x = \frac{\Delta \lambda_0}{180 d}$ waarbij te bedenken valt, dat we steeds hebben gewerkt met Na-licht en dat d gelijk is aan 10.0 cm. Om de Δ -waarden om te zetten in waarden van $n_y - n_x$ moet men dus nog vermenigvuldigen met een evenredigheidsfactor, welke gelijk blijkt te zijn aan 3.27×10^{-9} .

A. De reeks van 0.4% (13.3 m.mol/l) oleaat.

Het voor deze zoutconcentratiereeks gebruikte oleaat is bij de reeks, die 13.3 m.mol/l Na-oleaat bevatte Na-oleate, Neutral Powder, Baker. Alle systemen bevatten 0.05 N KOH ter vermindering van hydrolyse. Dit laatste is bij alle systemen, welke werden onderzocht, toegevoegd, daar bekend is dat hydrolyse een zeer sterke invloed heeft op elastische oleaatsystemen. We zullen, ter besparing van ruimte, niet alle experimenteel bepaalde punten in tabelvorm reproduceren. De curven van de uitdovingshoek als functie van de logaritmie van de snelheidsgradiënt zijn in figuur 10 weergegeven. De bij de curven geplaatste getallen zijn de normaliteiten van de zoutconcentraties in de diverse systemen.

Men ziet uit figuur 10 dat er geen continue verschuiving is van de curven met de zoutconcentratie, doch dat het systeem met de kleinste demping (1.40 N K-citraat) de meest linkse curve is. Dit doet reeds vermoeden, dat er een zeer bepaalde correlatie bestaat tussen de demping enerzijds en de χ -f(g.v.)-curve anderzijds. Veel duidelijker

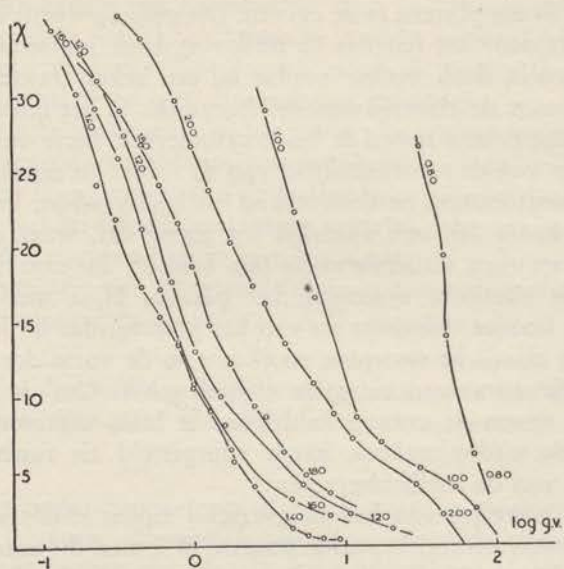


Fig. 10. De uitdovingshoek als functie van log. g.v., voor de reeks van 13.3 mmol/l oleaat.

komt dit nog tot uiting wanneer we een aantal doorsneden door deze figuur maken, dat wil zeggen, wanneer we opzoeken bij welke snelheidsgradiënten een bepaalde hoek van uitdoving door de verschillende systemen wordt bereikt. We kunnen de aldus geïnterpoleerde waarden dan weer uitzetten als functie van de zoutconcentratie.

TABEL II

Logarithme van de snelheidsgradiënten, waarbij een bepaalde waarde van de uitdovingshoek wordt bereikt door elastische systemen van 0.4 % (13.3 m.mol/l) Na-oleaat.

NK-citraat	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00
$\chi = 30^\circ$	1.46	0.47	0.43-1	0.24-1	0.32-1	0.46-1	0.88-1
$\chi = 25^\circ$	1.52	0.60	0.62-1	0.39-1	0.55-1	0.74-1	0.06
$\chi = 20^\circ$	1.60	0.75	0.76-1	0.56-1	0.69-1	0.96-1	0.26
$\chi = 15^\circ$	1.70	0.90	0.94-1	0.81-1	0.86-1	0.10	0.53
$\chi = 10^\circ$	1.79	1.05	0.18	0.05	0.06	0.37	0.84
$\chi = 5^\circ$	1.90	1.53	0.53	0.33	0.38	0.71	1.33

Dit laatste is gedaan in Tabel II, welke is weergegeven in fig. 11.

Uit deze laatste figuur blijkt zeer duidelijk dat er inderdaad een verband bestaat tussen $1/A$ en de snelheidsgradiënt waarbij een bepaalde uitdovingshoek wordt bereikt.

Figuur 11 geeft zes van deze doorsneden, gemaakt respectievelijk bij χ -waarden van 30° , 25° , 20° , 15° , 10° en 5° . Vergelijken we deze figuur met de voor de serie van 13.3 m.mol/l oleaat gevonden

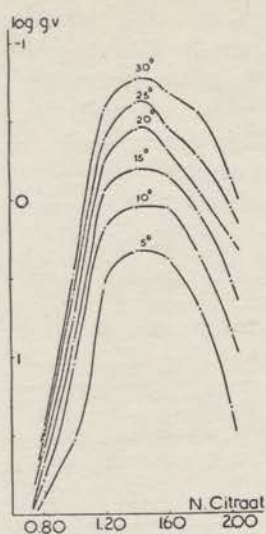


Fig. 11. De snelheidsgradiënt bij constante hoek van uitdoving als functie van de K-citraatconcentratie bij een oleaatconcentratie van 13.3 m.mol/l.

$1/\Delta$ - $f(C_{zout})$ -curve - de onderste curve uit figuur 8B, dan blijkt dat deze zes doorsneden zeer veel gelijken op de $1/\Delta$ - $f(C_{zout})$ -curve. Een klein verschilpunt is, dat metingen van stromingsdubbelbreking zich over een groter gebied van K-citraatconcentraties kunnen uitstrekken dan met metingen der elastische eigenschappen het geval is. Een systeem, dat bij de gebruikte waarnemingsmethoden nog buiten het gebied der elastische verschijnselen ligt, vertoont wel stromingsdubbelbreking, zij het dat dit eerst bij betrekkelijk hoge snelheidsgradiënt merkbaar wordt.

Dergelijke doorsneden als in figuur 11 worden gegeven, zullen ook van de andere zoutconcentratiereksen worden gegeven, daar hierdoor het verband tussen de demping enerzijds en de stromingsdubbelbreking anderzijds fraai wordt geïllustreerd. Om de overeenkomst tussen n , $1/\Delta$ en de resultaten van de experimenten over stromingsdubbelbreking duidelijk te demonstren-

ren, hebben wij de ordinaat, de logaritme van de snelheidsgradiënt dus, van beneden naar boven afnemend gekozen. Dit is gedaan in alle figuren, welke doorsneden, als gegeven in figuur 11, representeren.

Het zal de lezer opvallen, dat bij de hier beschreven proeven de uitdovingshoek niet op zijn theoretische waarde van 45° begint, doch dat de hoogste gemeten uitdovingshoeken in deze serie ongeveer 30 tot 35 graden zijn. Dit is te wijten aan het feit, dat bij lagere snelheidsgradiënten - dus daar, waar men de hogere waarden der uitdovingshoeken zou moeten verwachten - de optredende gangverschillen tussen de gewone en de buitengewone straal zo klein zijn, dat de gehele dubbelbreking aan de waarneming ontsnapt.

De wijze, waarop de gegevens voor deze serie tabellarisch werden verwerkt, zal ook op de andere series worden toegepast.

Wat betreft de metingen van het gangverschil zij het volgende opgemerkt: wanneer we voor deze serie in een grafiek de Δ -waarden uitzetten tegen de logaritme van de snelheidsgradiënt, verkrijgen we een reeks zeer dicht bij elkaar liggende lijnen, welke op de abscis beginnen en snel met de snelheidsgradiënt stijgen. Daar het op een dergelijke grafiek grote moeilijkheden geeft de aparte lijnen te ontwarren, hebben we hier onze toevlucht genomen tot dezelfde procedure die reeds werd toegepast bij de bespreking van de χ - $f(g.v.)$ -

curven. Deze bestaat dus hierin, dat we bij een aantal Δ -waarden doorsneden maken door de Δ -f(g.v.)-grafiek en daarna een tabel samenstellen van de snelheidsgradiënten, waarbij door de verschillende systemen de onderscheidene Δ -waarden worden bereikt. Dit laatste is gedaan in Tabel III, welke in figuur 12 in beeld is gebracht. De Δ -waarden van de reeksen van hogere oleaatconcentraties geven een overzichtelijker figuur van de Δ -f(g.v.)-curven. Daarom werd

TABEL III

Logarithme der snelheidsgradiënten, waarbij verschillende Δ -waarden bereikt worden door de reeks elastische systemen van 0.4% (13.3 m.mol/l) Na-oleaat.

Citraat(N)	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00
$\Delta = 0^\circ$	1.63	0.94-1	0.50-1	0.27-1	0.08-1	0.01-1	0.88-2
$\Delta = 5^\circ$	—	0.05	0.74-1	0.62-1	0.54-1	0.62-1	0.63-1
$\Delta = 10^\circ$	—	0.14	0.97-1	0.84-1	0.82-1	0.92-1	0.94-1
$\Delta = 15^\circ$	—	0.22	0.19	0.06	0.94-1	0.07	0.16
$\Delta = 20^\circ$	—	0.27	—	0.20	0.06	0.21	0.40

ter illustratie van de aard van deze grafieken een dergelijke figuur opgenomen van de reeks van systemen met de hoogst onderzochte oleaatconcentratie (men zie fig. 22, pag. 59).

Het zal vooralsnog niet gemakkelijk zijn een interpretatie te geven van de waarnemingen van het gangverschil, daar ons daarvoor nog te veel factoren onbekend zijn. Er zal hierop nog nader worden teruggekomen.

B. De reeks van 0.6% (19.7 m.mol/l) Na-oleaat.

Het voor deze reeks gebruikte oleaat is hetzelfde als dat van de vorige serie, namelijk Na-oleate, Neutral Powder, Baker. Evenals in de vorige reeks bevatten ook hier weer alle systemen 0.05 N KOH ter vermindering van hydrolyse.

Wanneer de bij de eerste reeks geconstateerde analogie tussen de demping en de stromingsdubbelbreking geldig is voor alle oleaatconcentraties — bij een lage demping ook verschijnselen van stromingsdubbelbreking bij een lage snelheidsgradiënt — dan moeten we verwachten, dat bij deze reeks, waar de demping in het algemeen lager is dan bij de vorige reeks (men zie figuur 9), ook bij lagere snelheidsgradiënten stromingsdubbelbreking zal optreden. Verder is het waar-

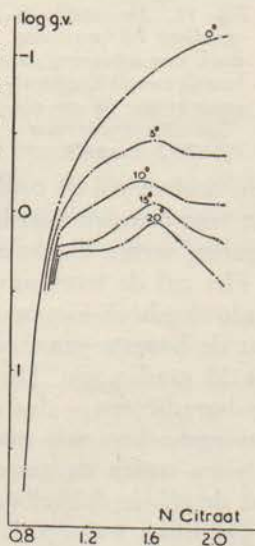


Fig. 12. De snelheidsgradiënt bij constant gangverschil als functie van de K-citraatconcentratie bij een oleaatconcentratie van 13.3 m.mol/l.

schijnlijk dat door de hogere oleaatconcentratie de optredende gangverschillen in het algemeen groter zullen zijn, zodat hier de mogelijkheid bestaat meer waar te nemen van de initiale oriëntatie en dus bij lage snelheidsgradiënten grotere uitdovingshoeken waar te nemen dan bij de vorige reeks konden worden waargenomen.

Dit is dan ook inderdaad zo, zoals uit figuur 13 is te zien. Voor de tabellarische verwerking van de gegevens werd hier dezelfde weg gevolgd als bij de vorige reeks.

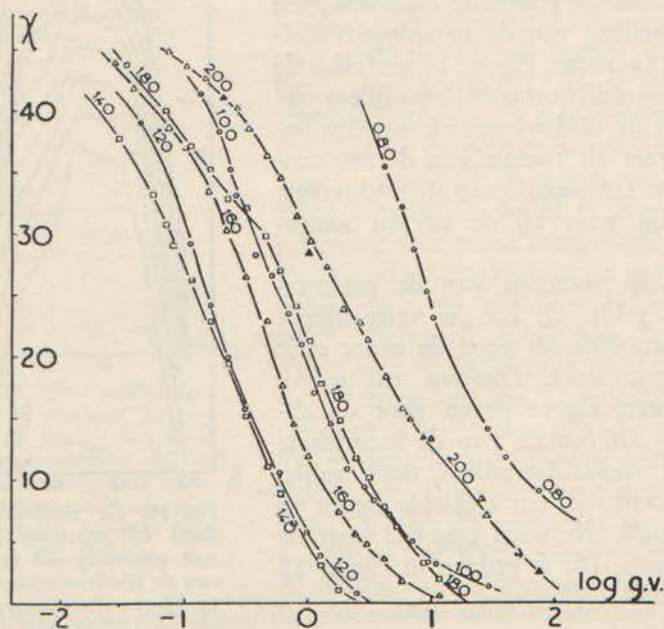


Fig. 13. De uitdovingshoek als functie van $\log g.v.$, voor de reeks van 19.7 m.mol/l oleaat (Na-oleate, Neutral Powder, Baker)

TABEL IV

Logarithme van de snelheidsgradiënten, waarbij bepaalde uitdovingshoeken worden bereikt door elastische systemen, welke 0.6% (19.7 m.mol/l) oleaat bevatten.

N K-citraat	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00
$\chi = 40^\circ$	0.45	0.20-1	0.58-2	0.32-2	0.74-2	0.85-2	0.44-1
$\chi = 35^\circ$	0.65	0.38-1	0.87-2	0.64-2	0.14-1	0.23-1	0.75-1
$\chi = 30^\circ$	0.83	0.56-1	0.03-1	0.88-2	0.35-1	0.63-1	0.00
$\chi = 25^\circ$	0.97	0.77-1	0.19-1	0.10-1	0.55-1	0.85-1	0.27
$\chi = 20^\circ$	1.13	0.97-1	0.34-1	0.31-1	0.71-1	0.04	0.53
$\chi = 15^\circ$	1.40	0.16	0.55-1	0.51-1	0.88-1	0.24	0.80
$\chi = 10^\circ$	1.75	0.41	0.79-1	0.73-1	0.10	0.47	1.23
$\chi = 5^\circ$	—	0.85	0.03	0.98-1	0.46	0.83	1.62

Figuur 13 geeft de experimentele curven van de uitdovingshoek als functies van de logaritme van de snelheidsgradiënt. De bij de curven aangegeven getallen zijn de normaliteiten van de zoutconcentraties. Nadat uit deze figuur de bovenstaande tabel (Tabel IV) door interpolatie was verkregen, kon hieruit weer, op analoge wijze als bij de vorige serie was gedaan, een grafiek worden geconstrueerd, welke duidelijker het verband tussen de elastische eigenschappen en het gedrag van de stromingsdubbelbreking aantoont. Figuur 14 geeft dus de snelheidsgradiënt waarbij bepaalde waarden van de uitdovingshoek worden bereikt, weer als functie van de zoutconcentratie. De waarde van de uitdovingshoek zijn weer bij de curven aangegeven.

Voor de waarden van de gangverschillen geldt, zij het in verminderde mate, hetzelfde als voor de eerste serie werd opgemerkt. Daarom zullen wij geen aparte figuur geven voor de Δ -waarden als functie van de logaritme van de snelheidsgradiënt, doch zullen we volstaan met een afgeleide figuur en tabel zoals die werd gegeven voor de vorige serie. Dit is gedaan in figuur 15 en Tabel V.

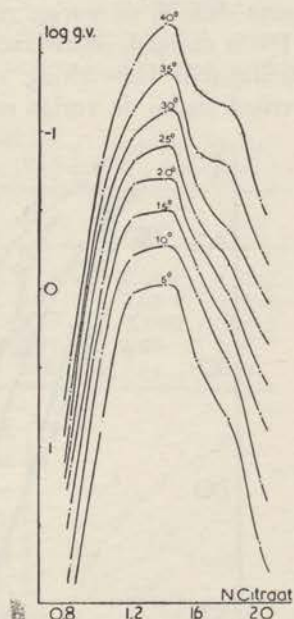


Fig. 14. De snelheidsgradiënt bij constante hoek van uitdoving als functie van de K-citraatconcentratie bij een oleaatconcentratie van 19.7 m.mol/l oleaat (Na-oleate, Neutral Powder, Baker)

TABEL V

Logaritme der snelheidsgradiënten, waarbij verschillende Δ -waarden bereikt worden door de reeks van elastische systemen, waarvan de oleaatconcentratie 0.6% (19.7 m.mol/l) bedraagt.

N K-citraat	0.80	1.00	1.20	1.40	1.60	1.80	2.00
$\Delta = 5^\circ$	1.05	0.84-1	0.25-1	0.86-2	0.03-1	0.08-1	0.32-1
$\Delta = 10^\circ$	1.47	0.24	0.42-1	0.13-1	0.28-1	0.43-1	0.54-1
$\Delta = 15^\circ$	1.56	0.43	0.64-1	0.26-1	0.46-1	0.63-1	0.78-1
$\Delta = 20^\circ$	1.68	0.51	0.81-1	0.37-1	0.55-1	0.75-1	0.90-1
$\Delta = 25^\circ$	1.84	0.62	0.89-1	0.50-1	0.62-1	0.82-1	0.00

C. De tweede reeks van 0.6% (19.7 m mol/l) oleaat.

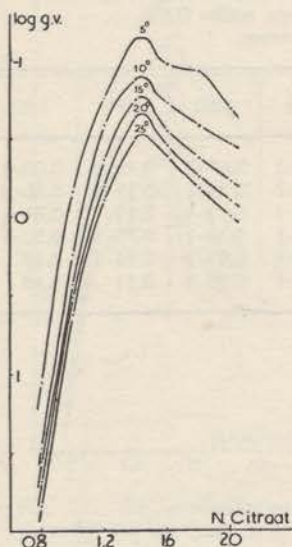


Fig. 15. De snelheidsgradiënt bij constant gangverschil als functie van de K-citraatconcentratie bij een oleaatconcentratie van 19.7 m.mol/l oleaat (Na-oleate, Neutral Powder, Baker)

In tegenstelling tot de vorige reeksen werd voor deze reeks het preparaat Acidum Oleinicum Puriss. van Merck gebruikt. Teneinde na te gaan of dit preparaat grote verschillen oplevert met het tevoren gebruikte, werd eerst een zelfde serie gemaakt als de laatste serie van het andere preparaat. Eerst werd een stamoplossing van de zeep gemaakt door nauwkeurig de vereiste hoeveelheid oliezuur in een kolf te wegen, waarna de juiste hoeveelheid KOH er in verdunde oplossing aan werd toegevoegd. In dit geval geeft het oliezuur na enkele minuten reeds een volkomen heldere, zeer zwak lichtgeel gekleurde oplossing. Voegt men de KOH er in geconcentreerde oplossing aan toe, dan slaat een visceuze en gelatineuze massa van gedeeltelijk geneutraliseerd oliezuur neer, welke slechts zeer langzaam weer in oplossing gaat. Ook bij dit preparaat werd steeds een overmaat KOH toegevoegd, zodat de sterkte van de overmaat KOH in het

elastisch systeem evenals in de voorgaande series steeds 0.05 N was. Een verschil met de vorige systemen is, dat deze systemen in het geheel geen Na-ionen bevatten, terwijl dit met de vorige wel het geval was. Uit vroeger gedane proeven over vervanging van Na door K is komen vast te staan, dat de hoeveelheid Na-ionen, welke deze systemen bevatten, van zeer weinig invloed op de elastische eigenschappen is.

Daar het gedrag van deze systemen bij de experimenten over stromingsdubbelbreking analoog bleek aan het bij de vorige series geobserveerde, werd besloten van deze systemen niet telkens metingen van het gangverschil te doen. Het gedrag van de stromingsdubbelbreking is in zoverre analoog aan het bij de vorige series geobserveerde, dat hier wederom bij een lagere snelheidsgradiënt stromingsdubbelbreking was waar te nemen, naarmate de demping lager was. Quantitatief bestaat er een redelijke overeenstemming in elastische eigenschappen zowel als in verloop van stromingsdubbelbreking tussen deze reeks en de vorige.

TABEL VI

Logarithme van de snelheidsgradiënten, waarbij bepaalde uitdovingshoeken worden bereikt door elastische systemen welke 0.6% (19.7 m.mol/l) K-oleaat bevatten.

K-citraat N	0.80	0.96	1.12	1.28	1.44	1.60	1.76	1.92
$\chi = 40^\circ$	0.30	0.17-1	0.63-2	0.33-2	0.23-2	0.67-2	0.79-2	0.00-1
$\chi = 35^\circ$	0.35	0.41-1	0.94-2	0.59-2	0.49-2	0.07-1	0.19-1	0.36-1
$\chi = 30^\circ$	0.39	0.50-1	0.04-1	0.81-2	0.75-2	0.19-1	0.49-1	0.74-1
$\chi = 25^\circ$	0.64	0.68-1	0.17-1	0.02-1	0.00-1	0.30-1	0.70-1	0.90-1
$\chi = 20^\circ$	0.79	0.77-1	0.46-1	0.25-1	0.20-1	0.69-1	0.94-1	0.13
$\chi = 15^\circ$	0.87	0.83-1	0.63-1	0.43-1	0.43-1	0.90-1	0.11	0.49

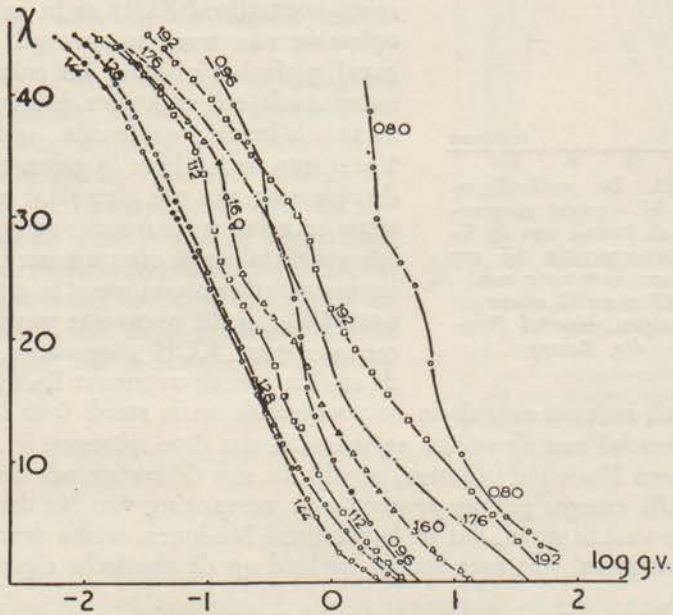


Fig. 16. De uitdovingshoek als functie van de log g.v. voor de reeks van 19.7 m.mol/l oleaat (*Ac. Oleïnicum Puriss., Merck*)

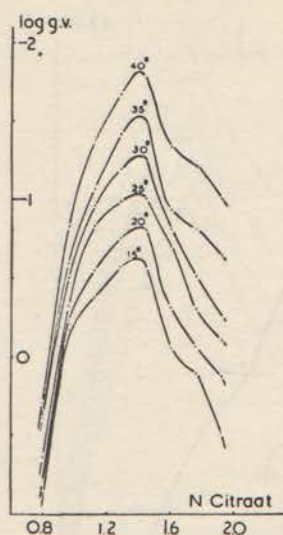


Fig. 17. De snelheidsgradiënt bij een constante hoek van uitdoving als functie van de K-citraatconcentratie bij een oleaatconcentratie van 19.7 m.mol/l oleaat (Ac. Oleïnicum Puriss., Merck)

De nevenstaande tabel en figuur, die weer op dezelfde wijze werden samengesteld als bij de vorige series, zijn daar een illustratie van.

Figuur 16 geeft weer de experimenteel bepaalde χ -f(g.v.)-curven, figuur 17 geeft weer een aantal doorsneden door figuur 16, gemaakt respectievelijk bij χ -waarden van 40°, 35°, 30°, 25°, 20° en 15°.

D. De reeks van 30.0 m.mol/l K-oleaat.

Bij de vorige reeksen geschiedde de opgave van de oleaatconcentratie steeds in twee eenheden, namelijk het gewichtsperscentage Na-oleaat en de concentratie in millimolen per liter. Na het overgaan op het oliezuurpreparaat Acidum Oleïnicum Puriss. van Merck heeft opgave van het gewichtsperscentage K-oleaat weinig zin meer, zodat we voortaan zullen volstaan met aan te geven de concentraties in millimolen per liter.

In de reeks van 30.0 m.mol/l K-oleaat komt voor het eerst het verschijnsel tot uiting, waarvan in het begin van dit

hoofdstuk sprake was, namelijk het optreden van een plateau in de χ -f(g.v.)-curve. Dit plateau wordt nog niet gevonden bij de curven der laagste zoutconcentratie, doch reeds bij 0.96 N K-citraat treedt het, naar figuur 18 demonstreert, voor het eerst op.

Met het stijgen van de zoutconcentraties wordt het plateau duidelijker en ook langer. Bij de hoogste concentratie loopt het plateau niet volledig horizontaal meer. Hier is dus in feite de snelheidsgradiënt in het midden van de spleet tussen binnenste en buitenste cylinder niet volledig onafhankelijk van de rotatiesnelheid van de rotor.

De snelheidsgradiënt, waarbij bij de onderscheidene curven het plateau voor het eerst optreedt, is minimaal bij het systeem met de kleinste demping. Hier moeten we aannemen, dat de hechting van de deeltjes onderling, zowel als aan de wand van de cylinders, maximaal is. Waar zowel boven als beneden deze concentratie de deeltjes nog langs elkaar kunnen slippen zonder de essentie van de elastische structuur aan te tasten, is dit bij de zoutconcentratie van minimum demping – de relaxatietijd is hier ook het langst – niet meer mogelijk en dientengevolge wordt de elastische structuur verscheurd.

Er rest dan nog de tabellarische verwerking van de experimentele

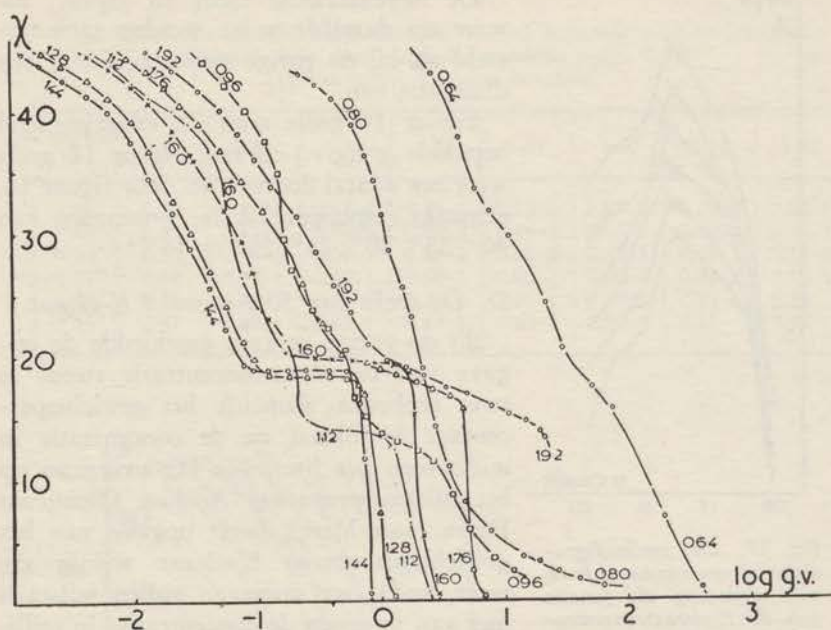


Fig. 18. De uitdovingshoek als functie van de log g.v. voor de reeks van 30.0 m.mol/l K-oleaat.

gegevens, die op dezelfde wijze wordt gedaan als bij de vorige series. De χ -waarden worden gegeven in Tabel VII en fig. 19, de Δ -waarden in Tabel VIII en fig. 20. Het optreden van de plateaux in de χ -f(g.v.)-curven maakt, dat we geen waarde kunnen toekennen aan doorsneden door fig. 19, welke beneden die χ -waarden zijn gelegen, waarop de plateaux vallen.

TABEL VII

Logarithme van de snelheidsgradiënten, waarbij bepaalde uitdovingshoeken worden bereikt door elastische systemen, welke 30 m.mol/l K-oleaat bevatten.

N K-citraat	0.64	0.80	0.96	1.12	1.28	1.44	1.60	1.76	1.92
$\chi = 40^\circ$	0.59	0.71-1	0.92-2	0.32-2	0.93-3	0.81-3	0.20-2	0.43-2	0.71-2
$\chi = 35^\circ$	0.73	0.93-1	0.15-1	0.70-2	0.20-2	0.10-2	0.57-2	0.82-2	0.07-1
$\chi = 30^\circ$	1.02	0.05	0.21-1	0.78-2	0.46-2	0.41-2	0.85-2	0.16-1	0.41-1
$\chi = 25^\circ$	1.32	0.21	0.37-1	0.94-2	0.70-2	0.64-2	0.00-1	0.40-1	0.68-1
$\chi = 20^\circ$	1.51	0.33	0.72-1	0.30-1	0.95-2	0.85-2	—	—	—
$\chi = 15^\circ$	1.90	0.43	0.88-1	0.37-1	—	—	—	—	—

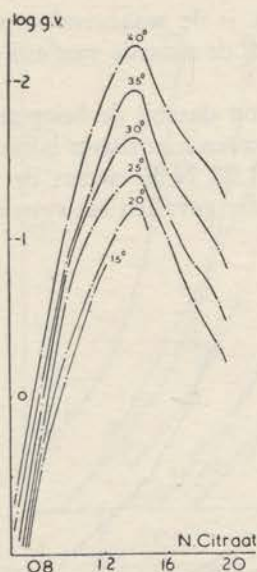


Fig. 19. De snelheidsgradiënt bij een constante hoek van uitdoving als functie van de K-citraatconcentratie bij een oleaatconcentratie van 30.0 m.mol/l

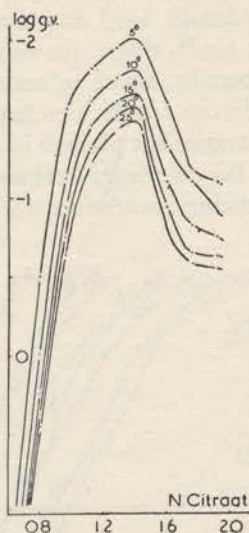


Fig. 20. De snelheidsgradiënt bij constant gangverschil als functie van de K-citraatconcentratie en bij een oleaatconcentratie van 30.0 m.mol/l

TABEL VIII

Logarithme van de snelheidsgradiënten, waarbij bepaalde Δ -waarden bereikt worden door de reeks van elastische systemen, welke 30.0 m.mol/l K-oleaat bevatten.

N K-citraat	0.64	0.80	0.96	1.12	1.28	1.44	1.60	1.76	1.92
$\Delta = 5^\circ$	1.08	0.50-1	0.44-2	0.18-2	0.05-2	0.03-2	0.40-2	0.82-2	0.90-2
$\Delta = 10^\circ$	1.40	0.99-1	0.88-2	0.39-2	0.24-2	0.24-2	0.68-2	0.90-2	0.09-1
$\Delta = 15^\circ$	1.65	0.24	0.06-1	0.54-2	0.39-2	0.39-2	0.90-2	0.18-1	0.25-1
$\Delta = 20^\circ$	1.75	0.37	0.25-1	0.69-2	0.48-2	0.48-2	0.06-1	0.35-1	0.37-1
$\Delta = 25^\circ$	1.85	0.45	0.36-1	0.79-2	0.57-2	0.57-2	—	0.42-1	0.45-1

E. De reeks van 40.0 m.mol/l K-oleaat.

Voor de laatste en wat betreft oleaat de meest geconcentreerde reeks is datgene wat bij de vorige reeksen werd opgemerkt, nog in versterkte mate van toepassing. Het plateau, dat optreedt in de χ -f(g.v.)-curven, is hier nog sterker uitgesproken. De troebeling, welke in het systeem bij hogere snelheidsgradiënten optreedt, is hier

van zodanige aard dat het niet mogelijk is de waarnemingen altijd tot het einde, d.w.z. tot de uitdovingshoek de waarde van nul graden heeft bereikt, voort te zetten.

Wederom treedt hier het verschijnsel op dat bij de hoogste zoutconcentraties het plateau in de χ -f(g.v.)-curven niet zuiver horizontaal loopt. Bij de vorige reeksen was steeds 1.92 N K-citraat de hoogst onderzochte zoutconcentratie. Werd in deze gevallen het systeem met

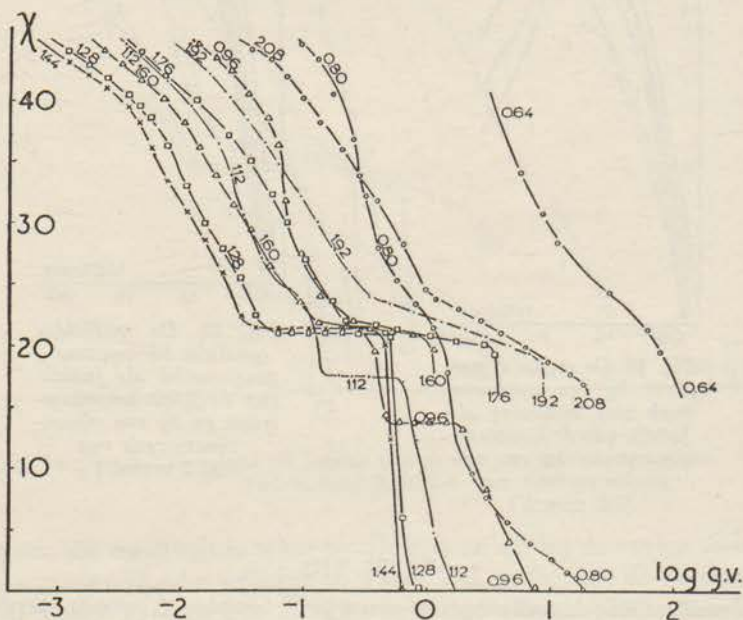


Fig. 21. De uitdovingshoek als functie van log g.v. voor de reeks van 40.0 m.mol/l K-oleaat.

de volgende zoutconcentratie bereid (2.08 N K-citraat), dan trad steeds coacervatie op. Deze concentratie ligt echter maar juist boven de coacervatiegrens. De coacervatiegrens is – zij het in zeer geringe mate – afhankelijk van de oleaatconcentratie. In deze serie bleek 2.08 N K-citraat nog juist onder de coacervatiegrens te liggen, zodat deze serie naar boven met één zoutconcentratie kon worden uitgebreid. Het is gebleken, dat dit systeem met twee druppels K-citraat stamoplossing (6 N) ook coacerveerde. We zijn hier dus zeer dicht bij de coacervatiegrens.

Tenslotte geven we ook voor deze reeks de tabel van de χ -waarden (Tabel IX) en de daarvan afgeleide figuur, alsmede de tabel van de Δ -waarden (Tabel X). Bij deze serie tenslotte geven we volledigheidshalve de grafiek van het gangverschil als functie van de logaritmische van de snelheidsgradiënt. Men zie hiervoor figuur 22.

TABEL IX

Logarithme van de snelheidsgradiënten, waarbij bepaalde uitdovingshoeken worden bereikt door elastische systemen, welke 40.0 m.mol/l K-oleaat bevatten.

N K-citr.	0.64	0.80	0.96	1.12	1.28	1.44	1.60	1.76	1.92	2.08
$\chi = 40^\circ$	0.53	0.31-1	0.59-2	0.04-2	0.60-3	0.51-3	0.85-3	0.12-2	0.41-2	0.01-1
$\chi = 35^\circ$	0.72	0.43-1	0.81-2	0.37-2	0.94-3	0.80-3	0.21-2	0.55-2	0.77-2	0.38-1
$\chi = 30^\circ$	0.99	0.53-1	0.87-2	0.52-2	0.18-2	0.10-2	0.51-2	0.85-2	0.11-1	0.70-1
$\chi = 25^\circ$	1.41	0.78-1	0.15-1	0.78-2	0.50-2	0.37-2	0.81-2	0.11-1	0.43-1	0.96-1
$\chi = 20^\circ$	1.86	0.11	0.55-1	0.11-1	—	—	—	—	—	—
$\chi = 15^\circ$	—	0.19	0.65-1	—	—	—	—	—	—	—

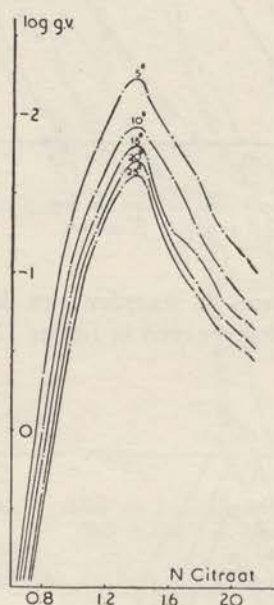


Fig. 24. De snelheidsgradiënt bij constant gangverschil als functie van de K-citraatconcentratie bij een oleaatconcentratie van 40.0 m.mol/l

TABEL X

Logarithme van de snelheidsgradiënten, waarbij verschillende Δ -waarden bereikt worden door de reeks van elastische systemen, welke 40.0 m.mol/l K-oleaat bevatten.

N K-citr.	0.64	0.80	0.96	1.12	1.28	1.44	1.60	1.76	1.92	2.08
$\Delta = 5^\circ$	0.98	0.64-1	0.70-2	0.21-2	0.85-3	0.85-3	0.14-2	0.40-2	0.73-2	0.90-2
$\Delta = 10^\circ$	—	0.99-1	0.97-2	0.48-2	0.14-2	0.14-2	0.40-2	0.71-2	0.98-2	0.18-1
$\Delta = 15^\circ$	—	0.17	0.15-1	0.65-2	0.28-2	0.28-2	0.73-2	0.88-2	0.17-1	0.30-1
$\Delta = 20^\circ$	—	0.37	0.32-1	0.75-2	0.38-2	0.38-2	—	0.06-1	0.28-1	0.42-1
$\Delta = 25^\circ$	—	0.46	0.46-1	0.82-2	0.46-2	0.46-2	—	0.13-1	0.38-1	0.50-1

Aan het einde gekomen van het verslag van het systematisch onderzoek van de stromingsdubbelbreking van elastische oleaatsystemen bij verschillende zoutconcentraties en verschillende oleaatconcentraties, komt het ons gewent voor het geheel te recapitulieren teneinde een globaal overzicht te verkrijgen over de verschijnselen. Dit laatste is voor het gedrag van de uitdovingshoek zeer eenvoudig. We kunnen hiervoor enkele van de doorsneden verzamelen uit de verschillende figuren en deze in een overzichtsgrafiek brengen.

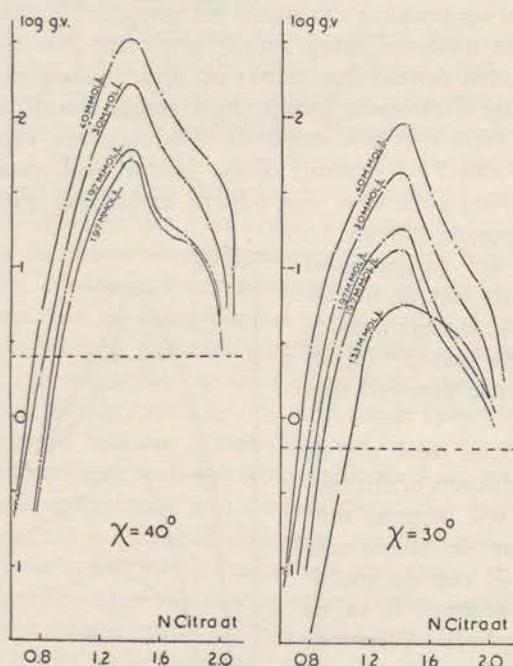


Fig. 25. De snelheidsgradiënt als functie van de K-citraatconcentratie bij constante uitdovingshoek voor de verschillende gebruikte oleaatconcentraties

van de stromingsdubbelbreking zich kunnen uitstrekken over een groter gebied van zoutconcentraties dan de metingen van de elastische eigenschappen. In figuur 25 zijn daarom twee stippellijnen getrokken. Deze werden als volgt geconstrueerd: Eerst werden de K-citraat-concentraties opgezocht van de voetpunten van de n - en de $1/\Delta$ - $f(C_{\text{zout}})$ -curven, en deze in figuur 25 op de curven voor de desbetreffende systemen uitgezet, waarna de ordinaatwaarden van de verschillende aldus verkregen punten werden gemiddeld. Door deze gemiddelde ordinaatwaarden werden twee horizontale lijnen getrokken. De twee stippellijnen in figuur 25 geven dus ongeveer de grens aan van het gebied waarin elastische verschijnselen optreden, en

Dit is gedaan in figuur 25. We hebben hiervoor gekozen de doorsneden bij χ -waarden van 40° en 30° .

Uit fig. 25 blijkt onder meer het volgende:

In de eerste plaats wordt in het overzicht eens te meer aangegevoerd, dat er een verband bestaat tussen de demping enerzijds en het gedrag van de stromingsdubbelbreking anderzijds. De twee grafieken gelijken zeer veel op figuur 9, waarin het verband is aangegeven van n en $1/\Delta$ met de zoutconcentratie.

In de tweede plaats blijkt dat de metingen

komen dus min of meer overeen met de abscis in figuur 9. Een vergelijking tussen de elastische eigenschappen en het gedrag van de stromingsdubbelbreking kan dus alleen gemaakt worden voor die gedeelten van figuur 25, die boven de stippellijnen zijn gelegen.

In de derde plaats blijkt dat de reeks van systemen met de laagste oleaatconcentratie iets afwijkt. De afdalende tak van de curve in figuur 25B ligt iets te veel naar rechts. Het is niet waarschijnlijk dat dit aan proeffouten te wijten is, daar de proeffout klein is ($\pm 0.2^\circ$). In hoofdstuk II werd er al op gewezen dat steeds het gemiddelde van tien waarnemingen van de uitdovingshoek wordt genomen. Bovendien blijkt, dat, wanneer men doorsneden maakt op andere hoogten, en deze in een overzichtsgrafiek onderbrengt, men steeds dezelfde soort figuren verkrijgt, waarin dan ook steeds de afdalende tak van de curven voor de reeks van 13.3 m.mol/l oleaat iets te veel naar rechts is gelegen. Vooralsnog zullen we een nadere verklaring van dit verschijnsel schuldig moeten blijven.

Met de metingen van het gangverschil kan men hetzelfde doen als met de metingen van de uitdovingshoek. Brengt men de doorsneden bij Δ -waarden van 5° bij elkaar in een overzichtsgrafiek, dan verkrijgt men figuur 26.

In sommige gevallen kan men uit de waarde van het gangverschil een oriëntatiefactor¹⁾ berekenen, dat wil zeggen, men kan berekenen hoe groot de statistische spreiding is van de deeltjes om de hoofdoriëntatierichting, welke gegeven is in de waarde van de uitdovingshoek. Hiervoor is het echter een eerste vereiste, dat men de grootte van het gangverschil kent bij ideale oriëntatie. Bij de elastische systemen is het niet mogelijk gebleken dit te meten. Om er desondanks een idee van te krijgen, hebben we getracht metingen te doen van het gangverschil bij zeer hoge snelheidsgradiënten met behulp van een Babinet-compensator. Voor de verklaring van de werking van de Babinet-compensator zij naar de desbetreffende literatuur verwezen²⁾. Men kan bij hoge snelheidsgradiënten echter in het geheel geen waarnemingen

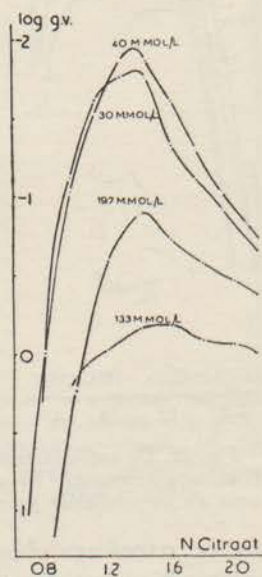


Fig. 26. De snelheidsgradiënt bij constant gangverschil (5°) als functie van de K-citraatconcentratie voor de verschillende gebruikte oleaatconcentraties

¹⁾ Hermans, P. H., in Kruyt, H. R., Colloid Science, Vol. II, pp. 590—594, Elseviers Publ. Comp., Amsterdam, 1949.

²⁾ Ambronn, H. und Frey, A., Das Polarisationsmikroskop, Leipzig, 1926.

doen. Dit vindt zijn oorzaak in verschillende factoren. In de eerste plaats treedt bij hoge snelheidsgradiënten een reversibele troebeling op in het systeem, die de waarnemingen ten zeerste bemoeilijkt. De hoofdoorzaak is echter naar onze mening het feit, dat de snelheidsgradiënt niet geheel homogeen is, doch maximaal op de wand van de binnenste cylinder. Hierdoor is de dubbelbreking op verschillende punten in de spleetvormige ruimte tussen de beide cylinders niet even sterk. Zolang het systeem in rust is, ziet men het normale beeld van de Babinet-compensator: ter weerszijden van de nul-lijn drie à vier orden van de Newtonse kleurenschaal. Bij het in beweging zetten van de rotor krijgt men de indruk, dat het totale gangverschil eerst snel oploopt tot ongeveer zeven golflengten, waarna het weer teruggaat tot ongeveer vier golflengten. Bij stilzetten van de rotor ziet men dan deze vier golflengten weer langzaam teruglopen, waarbij het opvalt, dat een kleine rest-dubbelbreking gedurende ettelijke tientallen seconden blijft bestaan. Het beeld, dat men bij snelle rotatie van de rotor door de Babinet-compensator waarneemt, is echter volledig vervaagd, zodat eventuele waarnemingen binnen enkele seconden na het aanzetten van de rotor dienen te geschieden. De boven aangegeven getallen vormen dan ook niet meer dan een zeer ruwe schatting. Er is nog een volgende factor, die het berekenen van een oriëntatiefactor zinloos maakt, namelijk de structurele opbouw van het systeem. Het berekenen van een oriëntatiefactor, zoals dat gedaan kan worden uit waarnemingen van stromingsdubbelbreking en gangverschil van verdunde oplossingen van anisodiametrische deeltjes zonder onderlinge interactie, is fysisch-chemisch verantwoord. Dit is niet langer zo, wanneer er een sterke onderlinge interactie van de deeltjes is. Immers, de berekeningen van een oriëntatiefactor, of meer algemeen een oriëntatiedistributie, gaan uit van de aanname van vrije rotatoire diffusie. Een sterke onderlinge interactie van de colloïdale deeltjes verhindert deze. Door de interactie wordt naar alle waarschijnlijkheid niet alleen de oriëntatiehoek beïnvloed, maar ook de oriëntatiedistributie en daarmee de oriëntatiefactor.

Zou het dus al aan te nemen zijn, dat bij zeer hoge snelheidsgradiënt, waarbij de structuur van het systeem geheel verscheurd wordt, een normale oriëntatiedistributie voorkomt – de interactie van de deeltjes wordt hierbij mogelijkwerwijs door de grote snelheidsgradiënt teniet gedaan –, bij lage snelheidsgradiënt, waarbij de elastische structuur persisteert, moeten we niet alleen quantitatief, doch ook kwalitatief een geheel andere oriëntatiedistributie verwachten.

5. De invloed van de oleaatconcentratie op de χ -f(g.v.)-curve.

Uit de in de vorige paragraaf beschreven proefreeksen kunnen we nagaan hoe het verband is tussen oleaatconcentratie en verloop van

de hoek van uitdoving met de snelheidsgradiënt. Daarom werden geen aparte proeven gedaan met reeksen van constante zoutconcentratie en verschillende oleaatconcentratie.

Hoewel in de discussie nog nader zal worden ingegaan op het verband tussen stromingsdubbelbreking en elastische eigenschappen, kan hier reeds het volgende gezegd worden:

Er bestaat inderdaad een verband tussen de oleaatconcentratie en de snelheidsgradiënt, die nodig is om een bepaalde hoek van uitdoving te bereiken. Hoe dit verband is en welke wetmatigheden daarbij optreden, zal nader in de discussie worden besproken.

Na het gedrag van stromingsdubbelbreking als functie van de zoutconcentratie en als functie van de oleaatconcentratie te hebben onderzocht, rest ons nog het onderzoek van de derde factor, die bepalend is voor de elastische eigenschappen van elastisch-visceuze oleaatsystemen: de temperatuur.

6. De invloed van de temperatuur op de χ -f(g.v.)-curve.

Bij het onderzoek van de fysische eigenschappen van elastisch-visceuze oleaatsystemen was reeds gebleken¹⁾, dat deze systemen zeer temperatuurgevoelig waren. Het is daarom vanzelfsprekend, dat ook de invloed van de temperatuur op het gedrag van de stromingsdubbelbreking werd onderzocht.

Door stijging van de temperatuur stijgt in het algemeen de demping, terwijl de top van de $1/A$ -f(C_{zout})-curve geen verschuiving naar links of rechts ondergaat. De curve wordt dus in zijn geheel een stuk naar beneden verplaatst. Daardoor komen de voetpunten van de $1/A$ -f(C_{zout})-curve dichter bij elkaar te liggen: het linker voetpunt schuift naar rechts, het rechter voetpunt naar links. Daar het reeds eerder gezegd is over de onderlinge verhouding van de $1/A$ -f(C_{zout})-curve en de G -f(C_{zout})-curve onverminderd van kracht blijft, is hiermede het verloop van de G -f(C_{zout})-curve bepaald: bij hoger worden van de temperatuur daalt de G -waarde op de opstijgende tak van de $1/A$ -f(C_{zout})-curve, blijft onveranderd op de top en stijgt op de afdalende tak van de $1/A$ -f(C_{zout})-curve. De gehele G -f(C_{zout})-curve komt dus steiler te verlopen.

Het gedrag van de demping als functie van de temperatuur is overal op de $1/A$ -f(C_{zout})-curve analoog. Voor de bestudering van de invloed van de temperatuur behoeven we dus niet een gehele serie van verschillende elastische systemen te maken, maar kunnen we volstaan met een enkele zoutconcentratie. Hiervoor werd uitgekozen een systeem met een zoutconcentratie, welke correspondeert met het punt van minimum demping. Het systeem bevatte 1.44 N K-citraat,

1) Mededelingen nos. I, II, XVII en XX.

0.05 N KOH en 1.2% (39.4 m.mol/l) Na-oleate, Neutral Powder, Baker. De elastische eigenschappen van dit systeem zijn gegeven in Tabel XI.

TABEL XI

Elastische eigenschappen bij verschillende temperaturen van een systeem van de samenstelling: 1.44 N K-citraat + 0.05 N KOH + 1.2% (39.4 m.mol/l) Na-oleaat.

Temperatuur	n	\sqrt{G}	G	A	$1/A$	λ (sec.)
18.3° C	72.3	7.57	57.2	0.160	6.25	1.90
25.0° C	65.2	7.59	57.6	0.177	5.64	1.73
32.2° C	48.5	7.58	57.4	0.247	4.05	1.23

Voor elke verschillende temperatuur, waarbij het systeem werd onderzocht, werd een nieuwe portie uit hetzelfde voorraadvat, dat in de thermostaat werd bewaard, genomen, daar het niet verantwoord werd geacht om hetzelfde systeem driemaal in en uit het stromingsdubbelbrekingsapparaat te brengen. Bovendien moet men toch altijd al rekening houden met enkele milliliters verlies. Het systeem werd onderzocht bij drie verschillende temperaturen, namelijk 18.3° C,

25.0° C en 32.2° C. De experimenteel bepaalde χ -f(g.v.)-curven bij deze drie verschillende temperaturen zijn gegeven in figuur 27.

Deze figuur vertoont het beeld, dat we er op grond van de voorafgaande proeven van zouden verwachten.

Daar de demping van het systeem bij verhoging van temperatuur hoger wordt, moeten we verwachten, dat de χ -f(g.v.)-curve naar rechts verschuift met toenemende temperatuur.

Een hogere snelheidsgra-

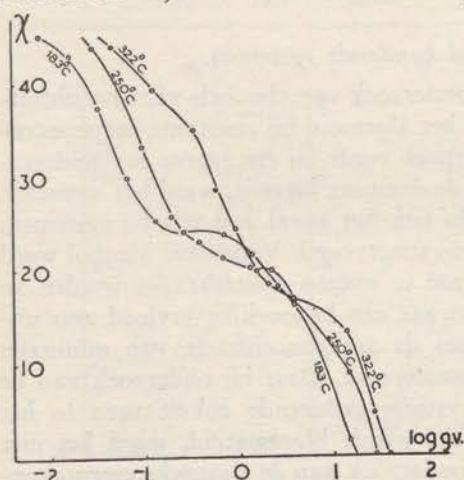


Fig. 27. χ -f(g.v.)-curven bij drie verschillende temperaturen.

diënt zal nodig zijn om een oriëntatie tot stand te brengen. Met toenemende temperatuur zal ook het plateau, dat optreedt in de χ -f(g.v.)-curve, tengevolge van de inhomogeniteit van de snelheidsgradiënt in de spleetvormige ruimte tussen de beide cylinders, minder uitgesproken worden. Ook dit laatste stemt overeen met het beeld van figuur 27.

Voor de Δ -f(g.v.)-curve zouden we moeten verwachten, dat ook deze naar rechts verschuift. Immers door de Δ -waarden wordt uitgedrukt de mate van oriëntatie. Bij verhoging van de temperatuur zal een zelfde graad van oriëntatie in het algemeen eerst bij een hogere snelheid worden bereikt. Dit laatste is hier inderdaad het geval, hetgeen gedemonstreerd wordt door figuur 28, welke het gangverschil als functie van de snelheidsgradiënt toont bij de drie verschillende temperaturen.

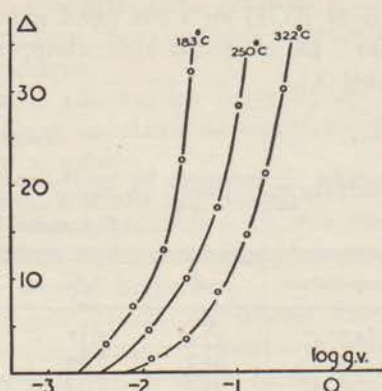


Fig. 28. Het gangverschil als functie van de snelheidsgradiënt bij drie verschillende temperaturen.

7. Proeven met *n*-hexylalcohol-houdende systemen.

Nadat bij het systematisch onderzoek van elastisch-visceuze oleaat-systemen gebleken was, dat in het algemeen bij constante zeeppconcentratie een bepaalde uitdovingshoek reeds bij een lagere snelheidsgradiënt bereikt wordt naarmate de demping lager is, werd het wenselijk geoordeeld om te zien of zulks ook het geval zou zijn bij systemen, waaraan een hogere alcohol was toegevoegd. Voor deze alcohol werd genomen *n*-hexylalcohol. De toe te voegen concentraties werden zo gekozen, dat de alcohol weliswaar een behoorlijke invloed zou uitoefenen, doch het systeem met de zoutconcentratie van minimum demping nog niet zou doen coacerveren. Daar bij onderzoek van de stromingsdubbelbreking het systeem gedurende enkele uren in het apparaat blijft en aan de lucht wordt blootgesteld, werd het niet verantwoord geacht de in het onderzoek van de elastische eigenschappen gevolgde methodiek ¹⁾ toe te passen van successievelijke alcoholtoevoegingen en metingen aan één en hetzelfde systeem. Er werden drie series gemaakt van vier systemen van zoutconcentraties van 0.40, 0.70, 1.00 en 1.30 N K-citraat en elk van 40.0 m.mol/l K-oleaat. De KOH-concentratie ter vermindering van hydrolyse was overal

¹⁾ Mededeling no. VI.

0.05 N. De eerste serie diende als blanco, bij de tweede serie werd aan elke kolf 2.0 m.mol/l n-hexylalcohol toegevoegd, bij de derde serie 5.0 m.mol/l. De elastische eigenschappen worden weergegeven in Tabel XII en in figuur 29 in beeld gebracht.

TABEL XII

Overzicht van de elastische eigenschappen van n-hexylalcohol bevattende elastische oleaatsystemen van 40.0 m.mol/l K-oleaat.

	Citraat (N)	n	T	\sqrt{G}	G	A	$1/A$
Blanco	0.40	niet elastisch		—	—	—	—
	0.70	2.5	1.386	3.15	9.9	—	—
	1.00	32.0	0.652	6.79	46.1	0.382	2.62
	1.30	67.6	0.598	7.45	55.4	0.173	5.78
2.0 m.mol/l n-hexyl- alcohol	0.40	niet elastisch		—	—	—	—
	0.70	8.1	0.879	4.97	24.7	1.746	0.58
	1.00	41.8	0.612	7.21	52.0	0.267	3.75
	1.30	56.5	0.571	7.79	60.7	0.202	4.95
5.0 m.mol/l n-hexyl- alcohol	0.40	niet elastisch		—	—	—	—
	0.70	13.7	0.729	5.93	35.2	1.314	0.76
	1.00	50.7	0.592	7.42	55.1	0.215	4.65
	1.30	32.9	0.544	8.15	66.5	0.374	2.67

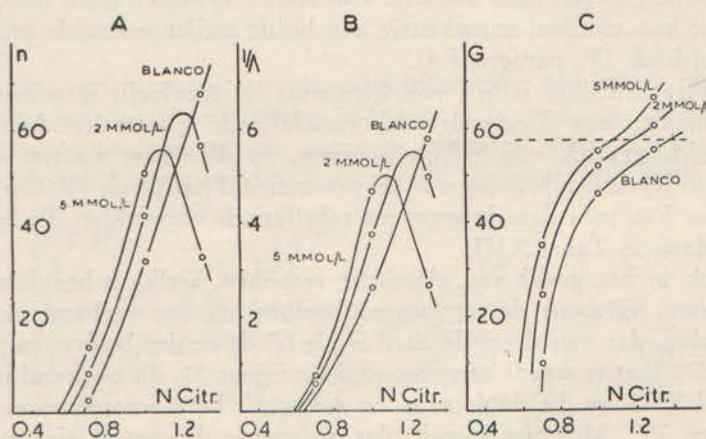


Fig. 29. Invloed van n-hexylalcohol op de elastische eigenschappen.

Hierna werden alle systemen onderzocht in het stromingsdubbelbrekingsapparaat. We zullen niet alle experimenteel bepaalde χ -f(g.v.)-curven in extenso in figuren uitzetten. Dit zou te veel ruimte vergen. We geven daarom in de figuren 30A en B de series van χ -f(g.v.)-curven voor de zoutconcentraties van 0.70 N en 1.30 N.

Zoals reeds eerder werd gevonden treden de plateaux in de χ -f(g.v.)-curven nog niet noemenswaardig op bij een zoutconcentratie van 0.70 N K-citraat. De χ -f(g.v.)-curven, welke werden bepaald van de

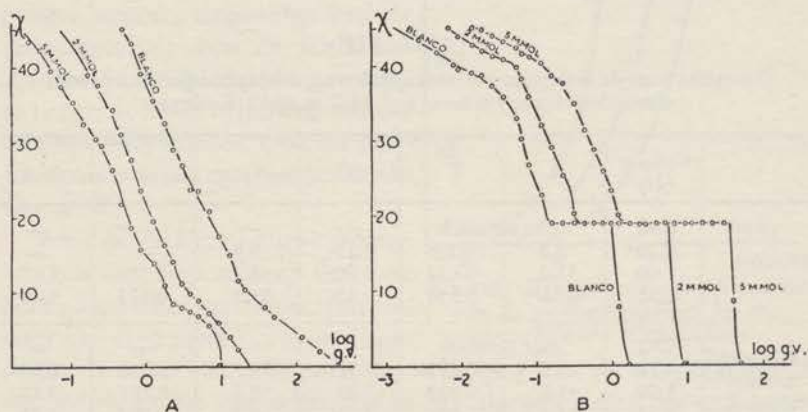


Fig. 30. χ -f(g.v.)-curve bij K-citraatconcentraties van 0.70 N (A) en 1.30 N (B) en de invloed van n-hexylalcohol hierop.

serie, die 1.00 N K-citraat bevatte, beginnen deze plateaux reeds duidelijker te vertonen. De serie van blanco systemen sluit, naar verwacht kan worden, nauwkeurig aan bij de eerder vermelde proeven (Hoofdstuk IV, paragraaf 4).

Overzichtelijker is het, ook hier weer de toevlucht te nemen tot het maken van doorsneden bij verschillende χ -waarden door een overzichtsgrafiek van χ -f(g.v.)-curven, op de wijze, waarop dit is gedaan bij de beschrijving van de proeven in Hoofdstuk IV. Op deze manier kan men dan de gegevens tabellarisch verwerken; dit laatste is gedaan in Tabel XIII.

Ook in het geval van elastische systemen, welke n-hexylalcohol bevatten, vertoont de stromingsdubbelbreking een verband met de demping, dat van dezelfde aard is als bij de eerder besproken proeven. Dit laatste wordt aangetoond door figuur 31, die ontleend is aan Tabel XIII, en die de doorsneden weergeeft bij χ -waarden van 44°, 40° en 35°. Men ziet hieruit, dat weliswaar de curven niet precies dezelfde vorm hebben als de $1/\Delta$ -f(C_{zout})-curven voor deze systemen — men vergelijkte hiertoe de figuren 31 en 29 —, doch dat over het geheel genomen het verloop der curven vrijwel gelijk genoemd kan worden. Ook hier is weer het reeds eerder geconstateerde van kracht, dat de stromingsdubbelbreking over een groter traject van zoutconcentraties gemeten kan worden dan de elastische eigenschappen. Met name de systemen van 0.40 N K-citraat vertoonden geen van allen

TABEL XIII

Logarithme der snelheidsgradiënten, waarbij bepaalde uitdovingshoeken worden bereikt door n-hexylalcohol bevattende elastische oleaatsystemen.

	Ceitraat (N)	0.40	0.70	1.00	1.30
Blanco	$\chi = 44^\circ$	2.72	0.76-1	0.26-2	0.30-3
	$\chi = 40^\circ$	—	0.90-1	0.65-2	0.93-3
	$\chi = 35^\circ$	—	0.12	0.15-1	0.60-2
	$\chi = 30^\circ$	—	0.34	0.45-1	0.82-2
	$\chi = 25^\circ$	—	0.57	0.62-1	0.97-2
	$\chi = 20^\circ$	—	0.84	0.83-1	0.15-1
2.0 m.mol/l n-hexylalcohol	$\chi = 44^\circ$	1.75	0.93-2	0.55-3	0.93-3
	$\chi = 40^\circ$	1.87	0.18-1	0.85-3	0.69-2
	$\chi = 35^\circ$	2.33	0.50-1	0.11-2	0.94-2
	$\chi = 30^\circ$	2.64	0.70-1	0.40-2	0.16-1
	$\chi = 25^\circ$	—	0.88-1	0.80-2	0.27-1
	$\chi = 20^\circ$	—	0.07	0.85-2	0.52-1
5.0 m.mol/l n-hexylalcohol	$\chi = 44^\circ$	1.34	0.36-2	0.36-3	0.40-2
	$\chi = 40^\circ$	1.47	0.70-2	0.70-3	0.08-1
	$\chi = 35^\circ$	1.82	0.03-1	0.98-3	0.48-1
	$\chi = 30^\circ$	2.27	0.36-1	0.10-2	0.70-1
	$\chi = 25^\circ$	2.54	0.59-1	0.68-2	0.91-1
	$\chi = 20^\circ$	—	0.66-1	0.74-2	0.10

elastische verschijnselen; stromingsdubbelbreking kon echter bij alle systemen worden waargenomen. In figuur 31 is steeds met de letter *a* de blanco-curve aangegeven, met *b* de systemen, welke 2.0 m.mol/l n-hexylalcohol bevatten, terwijl de curven, die betrekking hebben op

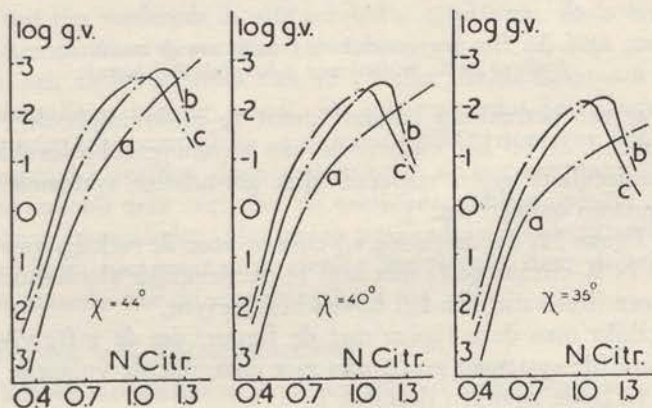


Fig. 31. De snelheidsgradient als functie van de zoutconcentratie bij verschillende constante waarden van de uitdovingshoek

de systemen die 5.0 m.mol/l n-hexylalcohol bevatten, van een c zijn voorzien.

Tenslotte zullen we nog enkele woorden wijden aan de metingen van het gangverschil bij deze serie. Tot dusverre is in dit proefschrift nog niet gewezen op het verband, dat er bestaat tussen de uitdovingshoek enerzijds, en het gangverschil, dat daarbij gemeten wordt, anderzijds. Het blijkt echter telkens opnieuw, dat er een verband tussen deze twee grootheden bestaat. Dit verband is als volgt: schuift de χ -f(g.v.)-curve naar links, dat wil zeggen naar het gebied van lagere snelheidsgradiënten, dan gebeurt dit ook in het algemeen met de Δ -f(g.v.)-curve. De figuren, welke zijn afgeleid van doorsneden door de χ -f(g.v.)-curven van verschillende elastische systemen (figuren 11, 14, 17, 19, 23 en 25), vertonen dan ook steeds min of meer hetzelfde beeld als de figuren, welke zijn afgeleid uit doorsneden door de Δ -f(g.v.)-curven (fig. 12, 15, 20, 24 en 26).

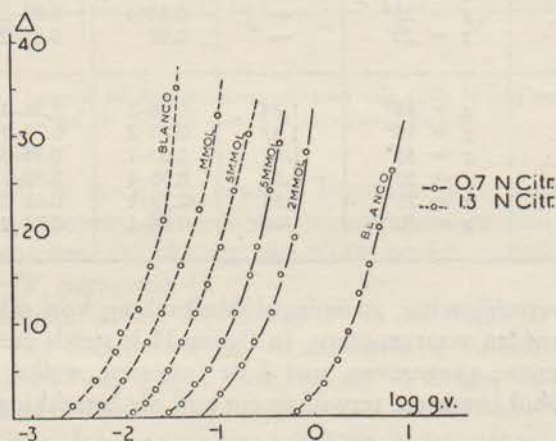


Fig. 32. Het gangverschil als functie van de snelheidsgradiënt en de invloed van n-hexylalcohol hierop.

Dat er een betrekking bestaat tussen de uitdovingshoek χ en het gangverschil Δ bij het onderzoek van stromingsdubbelbreking van macromoleculaire gelen respectievelijk gel-achtige systemen, is ook door anderen aangetoond¹⁾.

Ook figuur 32, die de Δ -f(g.v.)-curven voor de reeksen van 0.70 N en 1.30 N K-citraat geeft met hun respectievelijke alcoholtoevoegingen, is een illustratie van het boven beschrevene.

Vergelijkt men deze figuur met de figuur, die de χ -f(g.v.)-curven voor dezelfde systemen geeft, dan ziet men, dat de volgorde van de curven in beide gevallen dezelfde is.

¹⁾ Hermans, P. H., persoonlijke mededeling.

HOOFDSTUK V

Onderzoekingen aan weerszijden van het gebied van elastische systemen; experimenten met andere associatiecolloïden dan Na-oleaat

1. Onderzoek van de stromingsdubbelbreking van niet zouthoudende oleaatoplossingen.

Bij het in Hoofdstuk IV beschreven onderzoek van elastische oleaatsystemen werden oleaatconcentraties tot 40 m.mol/l gebruikt. Even geconcentreerde oplossingen van oleaat in water zonder zout zijn nauwelijks visceuzer dan water en vertonen geen spoor van elastische eigenschappen. Het was nu interessant na te gaan, of aan dergelijke oplossingen stromingsdubbelbreking kon worden waargenomen. Dit bleek zelfs bij de hoogste snelheidsgradiënt die ons apparaat toelaat (2250 sec.^{-1}) niet het geval te zijn. Ook met een oplossing van 80 m.mol/l oleaat verkregen wij een negatief resultaat. Bij aanzienlijk verdere verhoging der oleaatconcentratie is met ons apparaat wel stromingsdubbelbreking waar te nemen.

Voor deze proef werd een oplossing bereid van 0.667 molair K-oleaat in 0.05 N KOH. Deze oplossing is betrekkelijk visceus. De indexellips ligt wederom in alle gebruikte apparaten, zoals bij elastische systemen werd gevonden. De oplossing heeft bij lage snelheidsgradiënt een uitdovingshoek van 45° , welke slechts langzaam met de snelheidsgradiënt kleiner wordt. De metingen van het gangverschil worden enigszins bemoeilijkt in de eerste plaats door het feit dat de oplossing niet kleurloos, doch geel is, en in de tweede plaats doordat het gangverschil zeer snel met de snelheidsgradiënt oploopt tot onmeetbaar grote waarden. Het geven van gedetailleerde quantitative gegevens heeft hier naar onze mening weinig zin, daar de minimaal gemeten waarde van de uitdovingshoek 40° was.

2. Onderzoek van oleaatcoacervaten.

Wij hebben in hoofdstuk I gezien, dat bij opvoering van de zoutconcentratie van een elastisch systeem van K-oleaat de demping ten slotte weer groter wordt, totdat in het geheel geen elastische ver-

schijnselen meer kunnen worden waargenomen. Verhoogt men nu de zoutconcentratie nog iets meer, dan treedt een scheiding in twee fasen op van het oorspronkelijk homogene systeem, waarvan de bovenste, het coacervaat, vrijwel al het oorspronkelijk aanwezige colloid bevat en de onderste, de evenwichtsvloeistof, een waterige zoutoplossing is, die vrijwel geen colloid bevat. Het kwam ons gewenst voor dergelijke coacervaten, gescheiden van hun evenwichtsvloeistof, aan een onderzoek op stromingsdubbelbreking te onderwerpen.

Voor de scheiding van coacervaat en evenwichtsvloeistof werd gebruik gemaakt van een decanteerfles van nominaal 2.5 l. inhoud, die werd voorzien van een ingeslepen stop, waaraan een glazen buis werd bevestigd. In deze buis werd een kraan aangebracht, en bovendien werd de buis tweemaal U-vormig gebogen. De decanteerfles wordt nu omgekeerd in de thermostaat gebracht, de glazen buis geheel met geocoacerveerd systeem gevuld, waarna de rest van het geocoacerveerde systeem – dit laatste was steeds een afgemeten hoeveelheid – in de decanteerfles werd gebracht. Daar de diameter van de fles groot is, is in het algemeen de zich vormende coacervaatlaag niet dik, hetgeen bevorderlijk is voor de snelheid van de scheiding der twee fasen. De scheiding van coacervaat en evenwichtsvloeistof neemt daardoor niet meer dan ongeveer 24 uur in beslag. De aan de stop van de decanteerfles aangebrachte glazen buis is zodanig gebogen, dat het einde ervan vrij buiten de thermostaat steekt. De evenwichtsvloeistof kan dan, nadat de scheiding van coacervaat en evenwichtsvloeistof volledig is geworden, onder uit de decanteerfles worden geheveld. Daar het evenwicht coacervaat–evenwichtsvloeistof zeer temperatuurgevoelig is, mag de temperatuur van het gehele systeem tijdens de scheiding en het weghevelen van de evenwichtsvloeistof slechts zeer weinig schommelen. De grensvlakspanning tussen coacervaat en evenwichtsvloeistof is zeer klein. Daarom dient het weghevelen van de evenwichtsvloeistof uitermate langzaam te geschieden. Om deze reden is het uiteinde van de glazen buis voorzien van een zeer nauwe capillair alsmede van een stukje rubber slang met een knijpkraan. Zolang zich het scheidingsvlak coacervaat–evenwichtsvloeistof nog bevindt in het wijde gedeelte van de decanteerfles, kan de evenwichtsvloeistof weggeheveld worden met snelheid van ongeveer 5 cm³ per minuut. Komt het grensvlak coacervaat–evenwichtsvloeistof echter in het veel nauwere gedeelte – eerst in de stop, later in de nog nauwere glazen buis –, dan kan de evenwichtsvloeistof slechts zeer langzaam worden afgeheveld, te weten met een snelheid van ongeveer 0.5 cm³ per minuut. Hoewel juist om deze reden de kraan in de aan de stop van de decanteerfles aangebrachte buis zo dicht mogelijk bij de stop is aangezet, vergt het weghevelen van de evenwichtsvloeistof toch nog altijd vijf tot acht uur. Op het moment, dat het grensvlak coacervaat–evenwichtsvloeistof de kraan passeert, wordt deze afgesloten. Het volume van de uitgehevelde evenwichtsvloeistof wordt nu afgelezen. Aannemend, dat de oleaatconcentratie in de evenwichtsvloeistof verwaarloosbaar is, kan men nu de concentratie van het oleaat in het coacervaat berekenen. De zoutconcentratie in coacervaat en evenwichtsvloeistof kunnen we identiek nemen.

Voor het meten van de stromingsdubbelbreking van een oleaat-coacervaat is het niet goed mogelijk het coacervaat te onderzoeken bij precies dezelfde temperatuur als waarbij het werd bereid. Door een zeer kleine temperatuurstijging zou dan het coacervaat onmiddellijk vacuoliseren. Om deze reden werd telkens het coacervaat

bereid bij 26.5° C en onderzocht bij 25.0° C. Op deze wijze kunnen we vacuolisatie en daarmee troebeling en inhomogeniteit van het coacervaat verhinderen.

Voor het onderzoek van de stromingsdubbelbreking werden twee coacervaten gemaakt, en wel één juist over de coacervatiegrens, waar dus het relatieve volume van het coacervaat groot is, en het tweede met een hogere zoutconcentratie; bij dit laatste is het relatieve coacervaatvolume veel kleiner en de colloidconcentratie van het coacervaat dus hoger. De eindconcentraties van de componenten vóór coacervatie waren in het eerste geval:

40.0 m.mol/l K-oleaat,
0.05 N KOH,
2.22 N K-citraat.

Dit geeft bij 26.5° C een coacervaatlaag van 43 volumen-%. De oleaatconcentratie in het coacervaat wordt dan berekend op 93 m.mol/l.

De concentraties van de componenten waren in het tweede geval:
40.0 m.mol/l K-oleaat,
0.05 N KOH,
2.40 N K-citraat.

Dit geeft bij 26.5° C een coacervaatlaag van 17.4 volumen-%, waardoor de colloidconcentratie in dit coacervaat wordt berekend op 229 m.mol/l K-oleaat.

Deze coacervaten vertonen geen van beiden elastische eigenschappen. Wel werd van deze coacervaten het verloop van hun viscositeit met de schuifspanning gemeten. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de door Philippoff¹⁾ aangegeven methodiek, welke daarin bestaat, dat men bij verschillende drukken de doorstromingssnelheid van het systeem door een capillaire buis meet. Deze methodiek werd ook reeds gebruikt in de loop van het onderzoek over elastisch-visceuze zeepsystemen²⁾. Een beeld van het verloop van de viscositeit met de schuifspanning wordt gegeven in figuur 33, waarin de logaritme van de maximale schuifspanning in dynes/cm² langs de wand van de capillair is uitgezet tegen de logaritme van de viscositeit in poises.

Men ziet, dat, waar bij analoge metingen aan elastische systemen steeds een middenniveau in de curven optreedt²⁾, dit middenniveau nu geheel is verdwenen. Het is trouwens bij het tevoren gedane onderzoek gebleken, dat dit middenniveau ten nauwste samenhangt met de demping; in niet of weinig elastische systemen is het in het

1) Philippoff, W., Die Viskosität der Kolloide, Theodor Steinkopf, Dresden, 1942.

2) Mededelingen nos. IV en V.

van den Berg, H. J. and de Heer, L. J., Proc. Kon. Acad. v. Wetensch., 52, 457 (1949).

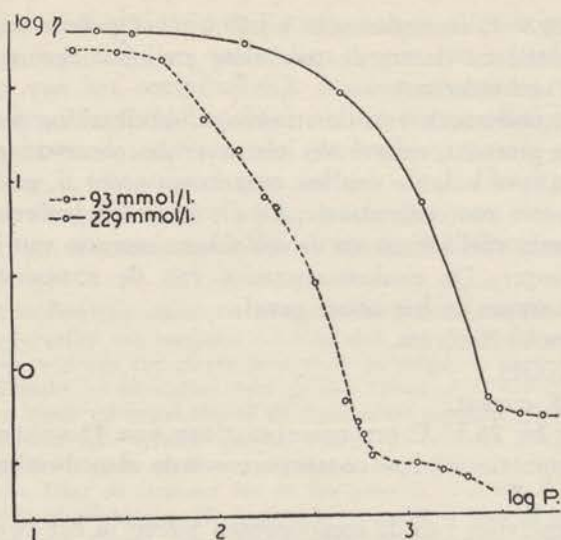


Fig. 33. Viscositeit als functie van de schuifspanning van twee coacervaten

geheel niet aanwezig. Hieruit mogen we dan ook de conclusie trekken, dat er in een elastisch systeem een driedimensionale structuur bestaat, die bij toenemende snelheidsgradiënt of schuifspanning in twee stappen kan worden afgebroken.

Aangaande het gedrag van de stromingsdubbelbreking van deze coacervaten werd gevonden, dat de indexellips, gezien in drie onderling loodrechte richtingen, steeds op dezelfde manier ten opzichte van de stroming ligt als dat bij elastische systemen het geval is (zie fig. 39).

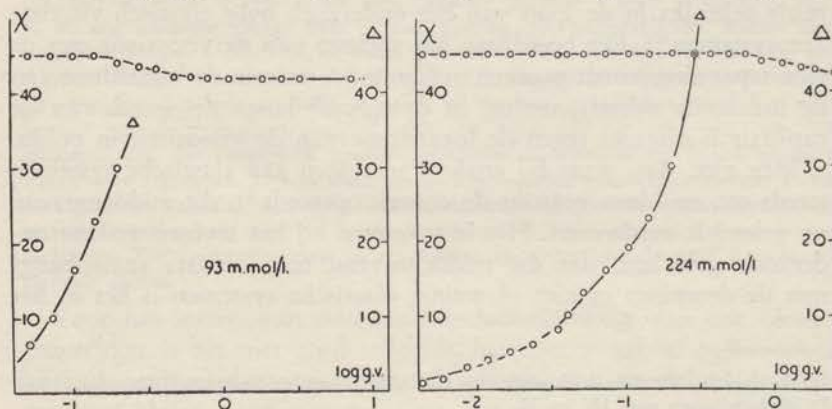


Fig. 34. Uitdovingshoek en gangverschil als functie van de snelheidsgradiënt voor twee coacervaten

Onderzoeken we de uitdovingshoek als functie van de snelheidsgradiënt, dan valt op, dat het plateau in de χ -f(g.v.)-curven nu buitengewoon lang is geworden, en zich bovendien heeft verplaatst naar zeer hoge waarden van de uitdovingshoek, zodat in het minst geconcentreerde coacervaat dit plateau komt te liggen bij een uitdovingshoek van 41.9° en in het meest geconcentreerde coacervaat bij een waarde van de uitdovingshoek van 44.5° (zie figuur 34). Het einde van dit plateau kan, vooral bij het meest geconcentreerde coacervaat, slechts met de grootste moeite worden geobserveerd. Het troebelingsverschijnsel bij hoge snelheidsgradiënten is hier namelijk zeer sterk. Zowel verhoging van de oleaatconcentratie als verhoging van de zoutconcentratie werkt sterk bevorderend op dit verschijnsel. Het gangverschil loopt hier zeer snel met de snelheidsgradiënt op.

3. *Onderzoek van een P-coacervaat van Na-oleaat.*

Tot slot van de serie experimenten over het gedrag van de stromingsdubbelbreking van Na-oleaat in verschillende toestanden werden nog enkele proeven gedaan met een P-coacervaat¹⁾. Hiervoor werd een systeem bereid, waarvan de totale eindconcentraties van de componenten vóór coacervatie bedroegen:

K-oleaat 40 m.mol/l,
KOH 0.05 N,
K-citraat 2.15 N,
n-amylalcohol 148 m.mol/l.

Dit werd in de thermostaat van 26.5° C gebracht. Voor de scheiding van coacervaat en evenwichtsvloeistof werd wederom gebruik gemaakt van de reeds eerder beschreven decanteerfles. Het onderzoek in het stromingsdubbelbrekingsapparaat geschiedde bij 25.0° . Het blijkt dat dit coacervaat ook begint bij lage snelheidsgradiënten met

¹⁾ P-coacervaten zijn coacervaten met eigenschappen, die aan fosfatid-coacervaten doen denken. Men kan ze bereiden door uit te gaan van bijvoorbeeld een elastisch of geacoacerveerd systeem van K-oleaat. Hieraan voegt men onder voortdurend krachtig schudden druppelsgewijs een hogere alcohol toe, waarvoor in onze experimenten steeds n-amylalcohol werd gekozen. Onder invloed van de successievelijke alcoholtoevoegingen ziet men eerst het systeem normaal coacervaten, als men tenminste uitgegaan is van een niet geacoacerveerd systeem. Het relatieve coacervaat-volume wordt met toenemende alcoholconcentratie steeds kleiner en uiteindelijk gaat het systeem plotseling over in een homogene, heldere en iets blauw opalescente oplossing van zeer lage viscositeit. Dit blijft bij enige volgende alcoholtoevoegingen zo bestaan. Bij verder opvoeren van de alcoholconcentratie passeert men dan vervolgens een troebelingszone, waarna het systeem plotseling nogmaals coacerveert. Coacervaat zowel als evenwichtsvloeistof zijn volmaakt helder; de scheiding coacervaat-evenwichtsvloeistof voltrekt zich snel; ook hier is aanvankelijk weer 100% coacervaat, waarvan het volume o.i.v. van successievelijke alcoholtoevoegingen kleiner wordt. Dit laatste coacervaat is het zogenaamde P-coacervaat. Voor literatuur hierover zie men: Bungenberg de Jong, H. G. and Weyzen, W. W. H., Proc. Kon. Acad. v. Wetensch., 52, 783, 794 (1949); 54B, 81 (1951).

een uitdovingshoek van 45° , die langzaam met de snelheidsgradiënt afneemt. Het gangverschil gedraagt zich eveneens normaal. De stand van de indexellips blijkt in alle in Hoofdstuk II beschreven apparaten identiek te zijn met de bij elastische oleaatsystemen geobserveerde stand van de indexellips.

4. Enige oriënterende onderzoeken met andere associatiecolloïden dan Na-oleaat.

Bij de pogingen tot interpretatie van de verschijnselen van stromingsdubbelbreking, die bij elastische systemen van K-oleaat en bij oleaatcoacervaten waren waargenomen, rees al spoedig de vraag, of in het algemeen andere associatiecolloïden zich analoog aan de carboxylzepen zouden gedragen.¹⁾ Ter oplossing van deze vraag werd besloten tenminste nog enkele kwalitatieve waarnemingen te doen aan andere associatiecolloïden. Hierbij viel onze keuze het eerst op T-pol.

T-pol, een mengsel van sulfaatzeep, wordt in een ongeveer 20-procentige waterige oplossing in de handel gebracht. De in de handel gebrachte oplossing is door bijproducten geel gekleurd. Voorts bevat dit associatiecolloïd nog een zeker percentage van hogere alcoholen. Het is niet mogelijk van dit preparaat een elastisch systeem te maken. Wel is het mogelijk gebleken dit preparaat met een tweewaardig ion te doen coacerveren, en als zodanig is $MgCl_2$ door zijn zeer grote oplosbaarheid het meest geschikte zout gebleken. Bij $25.0^\circ C$ coacerveerde het door ons onderzochte preparaat bij een zoutconcentratie van $3.46 N MgCl_2$. Het systeem was met een azijnzuur-acetaatbuffer van $0.05 N$ op een pH van 6.0 gebracht. Daar bij oleaten het punt van minimum demping bij benadering op twee derde van de zoutconcentratie van de coacervatiegrens ligt, werd eerst onderzocht een systeem van $2.67 N MgCl_2$, $0.05 N$ azijnzuur-acetaatbuffer van pH 6.0 en T-pol in een verdunning van $1 : 4$. Dit systeem heeft een viscositeit, welke slechts weinig hoger ligt dan die van water. Bij alle voor ons apparaat bereikbare snelheidsgradiënten was aan dit systeem geen stromingsdubbelbreking waar te nemen. Het volgende systeem, dat werd onderzocht, was een systeem van dezelfde buffer- en colloïdconcentratie, maar met een zoutconcentratie juist onder die van de coacervatiegrens, namelijk $3.44 N MgCl_2$. Juist voor de coacervatiegrens neemt namelijk de viscositeit niet onaanzienlijk toe. Elastische eigenschappen blijven geheel achterwege. Met dit laatste systeem is het wel mogelijk gebleken verschijnselen van stromingsdubbelbreking waar te nemen. Dit gaat echter alleen bij hoge snelheidsgradiënten. (log. g.v. = 2.47 , g.v. = 292 sec.^{-1}). De uitdovingshoek is hier nog 45° , het gangverschil zeer klein. De indexellips staat in het apparaat vlg. Kundt voor het meten van stromingsdubbelbreking loodrecht op de oriëntatierichting. Dit is dus identiek aan het bij elastische oleaatsystemen geobserveerde. In de andere richtingen op de stroming was de optredende dubbelbreking te gering om te kunnen worden waargenomen. In rust is het systeem geheel isotroop.

Tenslotte werd van T-pol in hetzelfde buffermilieu een coacervaat gemaakt bij $3.68 N MgCl_2$ en $26.5^\circ C$. De coacervaatlaag was hier 61.5 volumeprocenten en dus de colloïdconcentratie ongeveer 8% . Coacervaat en evenwichtsvloeistof werden gescheiden in de reeds eerder beschreven decanteerfles en het coacervaat op stromingsdubbelbreking onderzocht. De optredende gangverschillen zijn bij dit coacervaat door de hogere colloïdconcentratie iets groter. Bij dit coacervaat kan dan

¹⁾ Dat deze verschijnselen van stromingsdubbelbreking niet kenmerkend zijn voor oleaten, doch ook bij andere carboxylzepen voorkomen, is door steller dezes eerder onderzocht, met name voor lauraten.

ook gemakkelijk de stand van de indexellips in alle drie in Hoofdstuk II beschreven toestellen worden geobserveerd. In het stromingsdubbelbrekingsapparaat kan ook bij de hoogste snelheidsgradiënten geen lagere waarde van de uitdivingshoek dan 45° tevoorschijn worden geroepen. De stand van de indexellips is hier zo, dat de lange as van de indexellips loodrecht op de oriëntatierichting staat. Ook in de andere apparaten is de stand van de lange as van de indexellips identiek aan wat bij oleaten werd gevonden en wel:

a tussen de twee in tegengestelde zin draaiende glasplaten: loodrecht op de stromingsrichting, dus radiaal ten opzichte van de glasplaten;

b in het buisje, in de lengterichting van de stroming gezien: radiaal.

De stand van de indexellips werd telkens onderzocht met behulp van het gipsplaatje Rood I.

Vervolgens werd een positief geladen associatiecolloid onderzocht, en wel Cetavlon. Cetavlon is de handelsnaam van een door I.C.I. vervaardigd product, dat hoofdzakelijk bestaat uit met KBr verontreinigd cetyl-trimethyl-ammoniumbromide. Bij een onderzoek van de fysische eigenschappen van dit preparaat is gebleken, dat hierbij het gehele beeld wordt beheerst door de affiniteit van het toegevoegde anion tot de positief geladen polaire groep van de Cetavlon¹⁾. Het is mogelijk gebleken van dit preparaat elastische systemen te maken met behulp van zouten. Het onderzoek van dergelijke systemen dient echter bij betrekkelijk hoge temperatuur te geschieden (40°C), daar bij kamertemperatuur kristallisatieverschijnselen optreden. In het geval dat de affiniteit van het anion tot de polaire groep zeer groot is, geven cetavlonoplossingen al met zeer geringe zoutconcentraties elastische systemen. Dit is met name het geval met K-rhodanide. Eerst werd een elastisch cetavlonstelsel onderzocht van de volgende samenstelling:

cetavlon 1.5%,

KCNS 25 m.mol/l.

Dit systeem werd bij 35°C onderzocht. Het systeem is dan nog niet geheel helder. Het blijkt verschijnselen van stromingsdubbelbreking te vertonen. Het gangverschil blijft echter ook bij hoge snelheidsgradiënten zeer klein. Over de stand van de indexellips kan om twee redenen geen conclusie worden getrokken en wel omdat:

a de optredende gangverschillen zeer klein zijn, zodat de dubbelbreking praktisch gesproken aan de waarneming ontsnapt,

b het systeem niet helder is en bij microscopisch onderzoek langgerekte naalden blijkt te bevatten die positief dubbelbrekend zijn.

Nu kan men zeer eenvoudig beredeneren, dat langgerekte deeltjes een lichtverstrooiing moeten teweeg brengen, waardoor het lijkt, alsof de uitdivingshoek steeds nul graden is – dit wordt mede door reflexies op de cylinderwand veroorzaakt – en de dubbelbreking positief, dat wil in dit geval zeggen: de lange as van de indexellips evenwijdig aan de oriëntatierichting, dus ook evenwijdig aan de stroomlijnen. Hier komt nog bij, dat de eigen dubbelbreking van de kristallen positief was ten opzichte van de lengterichting van de kristalnaalden. Daardoor is men geneigd, in eerste instantie aan dit systeem een positieve dubbelbreking toe te kennen, d.w.z. positief ten opzichte van de oriëntatie der kristalnaalden. Dit is echter – er zij hier met nadruk op gewezen – geheel ten onrechte. Onderzoekt men het systeem bij een iets hogere temperatuur (40°C), zoals wij ook hebben gedaan, dan is het systeem helderder en is de dubbelbreking grotendeels verdwenen, hoewel in principe nog steeds hetzelfde wordt geobserveerd. Wij moeten concluderen dat de stromingsdubbelbreking, welke door de micellen wordt veroorzaakt, hier klein is en door nevenverschijnselen gemaskeerd wordt. De andere in Hoofdstuk II be-

¹⁾ Bungenberg de Jong, H. G. en medewerkers, ongepubliceerd werk.

schreven apparaten hebben geen voorzieningen voor de regeling van de temperatuur, zodat deze dus bij het onderzoek van cetavlonssystemen niet konden worden gebruikt.

Van dit associatiecolloid werd ook nog een coacervaat gemaakt. Een systeem van een totale cetavlonconcentratie van 1.5% en een KCNS-concentratie van 33 m.mol/l werd bereid en in de thermostaat van 40° C geplaatst. Dit systeem coacerveerde en gaf een coacervaatlaag van 65 volumenprocent. De colloidconcentratie in het coacervaat kan dan worden berekend en blijkt 2.31% te zijn. Daar de temperatuurinvloed op het evenwicht coacervaat-evenwichtsvloeistof in het geval van cetavlon tegengesteld blijkt te zijn aan die op oleaten, werd dit coacervaat, om vacuolisatie te voorkomen, onderzocht bij een iets hogere temperatuur dan de bereidingstemperatuur, namelijk bij 44° C. De waarnemingen zijn hier identiek aan die, welke werden gedaan aan elastische systemen van cetavlon.

Het is opvallend, dat de bij cetavlonssystemen optredende gangverschillen uitermate klein zijn en vele malen kleiner dan werd waargenomen bij oleaten. Ook myelinefiguren van cetavlon zijn slechts zeer zwak dubbelbrekend.¹⁾

Als vertegenwoordiger van een derde groep van associatiecolloïden werd besloten ook een preparaat van lecithine in ons onderzoek te betrekken. Door zijn merkwaardige – aan lipoiden eigen – ladingsconfiguratie, is lecithine niet in water oplosbaar. Door Bungenberg de Jong is echter gevonden dat onder speciale omstandigheden van bepaalde lecithinepreparaten elastische systemen gemaakt kunnen worden. De procedure om hiertoe te komen is als volgt:

Een afgemeten hoeveelheid van een 20-procentige oplossing van lecithine (Lecithinum ex Ovo, Merck) in aether wordt met het dubbele volume aceton uitgevlokt. Na bezinken van de uitgevlokte massa, die vrij snel aan de glazen wand van het vat gaat kleven, kan de bovenstaande vloeistof worden afgeschonken, waarna het aan de wand klevende uitvloksel enige tijd kan uitdruipe. Vervolgens wordt het vloksel opnieuw in aether opgelost, en wederom uitgevlokt met aceton. Dit herhaalt men driemaal. Tenslotte wordt het op deze manier van vetten bevrijde uitvloksel nogmaals in aether opgelost en in een grote fles gebracht. Door deze fles nu gedurende enige tijd in horizontale stand om zijn as te laten roteren, verdamppt de aether langzaam en blijft de lecithine als een lichtbruin, volkomen doorschijnend, egaal laagje op de glazen wand achter. Brengt men nu wat water in de fles en laat men deze nog enkele uren in horizontale stand om zijn as roteren, dan blijkt de lecithine in het water over te gaan en een elastisch systeem te vormen. Er zij er hier op gewezen, dat dit laatste geen universele eigenschap van alle lecithinepreparaten is. Slechts enkele lecithinepreparaten gedragen zich aldus. De meesten (bijvoorbeeld een vers van de fabriek betrokken preparaat van Lecithinum ex ovo, Merck; het eerder bedoelde preparaat was reeds enkele jaren in het laboratorium bewaard) geven bij de bovenbeschreven procedure een troebele vloeistof, die bij microscopisch onderzoek druppels van een waterarm P-coacervaat blijkt te bevatten.

Aan een op bovenbeschreven wijze bereid elastisch systeem van lecithine werd getracht stromingsdubbelbreking te observeren. Het grote bezwaar is dat ook deze systemen weer niet geheel helder zijn en positief dubbelbrekende insluitsels bezitten. Daardoor kon ook in dit geval niet een zekere uitspraak worden gedaan omtrent de stand van de indexellips in de verschillende toestellen. Onze stellige indruk is echter, dat ook in het geval van lecithine de indexellips in dezelfde stand staat als bij oleaten werd waargenomen.

¹⁾ Men zie ook Hoofdstuk VII.

HOOFDSTUK VI

Het verband tussen stromingsdubbelbreking en elastische eigenschappen

Reeds bij de bespreking der experimentele resultaten werd er herhaaldelijk op gewezen, dat de stromingsdubbelbreking en de demping van een systeem een onderling verband vertonen. Steeds bleek, dat een bepaalde uitdovingshoek bij een des te kleinere snelheidsgradiënt werd bereikt, naarmate de demping van het onderzochte systeem kleiner was. We zullen nu in dit hoofdstuk trachten de elastische eigenschappen nader in verband te brengen met het gedrag van de stromingsdubbelbreking.

We zullen dan eerst het verband tussen het gedrag van de stromingsdubbelbreking en de oleaatconcentratie nader beschouwen. Dit is mogelijk met behulp van figuur 25. Hieruit kunnen we aflezen bij welke snelheidsgradiënt een bepaalde hoek van uitdoving (b.v. 40°) door een bepaald systeem wordt bereikt.

Het blijkt nu, dat, wanneer we een grafiek maken waarin op de abscis is uitgezet de oleaatconcentratie en op de ordinaat de wortel uit de reciproke waarde van de uit de grafiek afgelezen snelheidsgradiënt, we voor de verschillende zoutconcentraties verschillende rechte lijnen verkrijgen, welke de abscis bij een eindige waarde van de oleaatconcentratie snijden. In figuur 35A en B wordt dit in beeld gebracht. In figuur 35A is dit gedaan voor de snelheidsgradiënten, waarbij een uitdovingshoek van 40° wordt bereikt; in figuur 35B voor de snelheidsgradiënten, waarbij een uitdovingshoek van 30° wordt bereikt. De normaliteiten van de zoutconcentraties zijn telkens in de grafiek gegeven.

Dit soort van grafiek doet denken aan het reeds eerder aangeduide verband tussen \sqrt{G} en de oleaatconcentratie. Zoals we het verband tussen \sqrt{G} en de oleaatconcentratie bij constante zoutconcentratie kunnen uitdrukken door de formule:

$$\sqrt{G} = a(C_{01} - b), \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zo kunnen we het verband tussen de snelheidsgradiënt, waarbij een bepaalde hoek van uitdoving wordt bereikt, en de oleaatconcentratie,

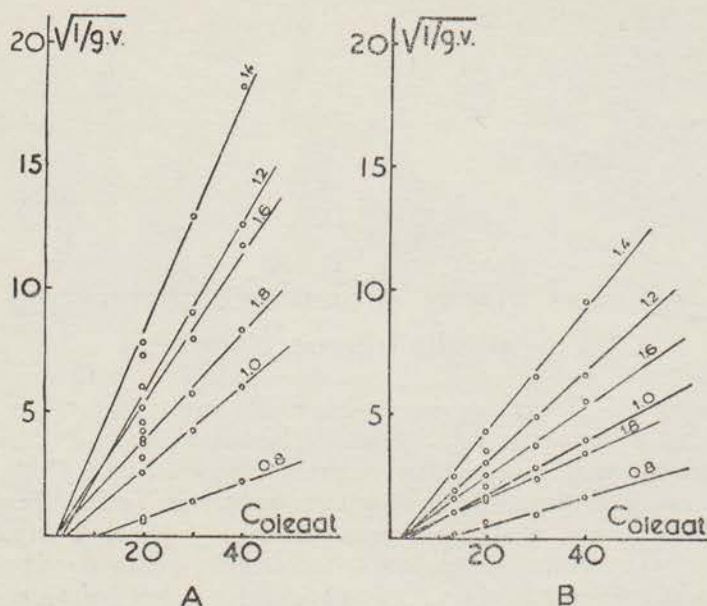


Fig. 35. Zie tekst

eveneens bij constante zoutconcentratie, uitdrukken door de formule:

$$\sqrt{1/\gamma} = p(C_{ol} - q), \quad \dots \quad (2)$$

waarbij γ de snelheidsgradiënt is ¹⁾. De grootheden p en q kunnen worden afgelezen uit de grafieken van figuur 35, en worden gegeven in Tabel XIV, welke eveneens de waarden van a en b uit de formule (1) geeft.

TABEL XIV

C_{zout}	$p (\chi=40^\circ)$	$p (\chi=30^\circ)$	$q (\chi=40^\circ)$	$q (\chi=30^\circ)$	a	b
0.8	0.072	0.056	10	10	0.154	10
1.0	0.168	0.112	4	4	0.169	4
1.2	0.340	0.190	3	3	0.182	3
1.4	0.452	0.245	2	2	0.198	2
1.6	0.280	0.144	2	2	0.207	2
1.8	0.212	0.090	2	2	0.219	2

Het blijkt nu, dat de grootheid q uit de formule $\sqrt{1/\gamma} = p(C_{ol} - q)$ identiek is aan de grootheid b uit de formule $\sqrt{G} = a(C_{ol} - b)$. De grootheden q en b zijn beide gegeven in millimol/l.

¹⁾ Ter vereenvoudiging van de formules, waarin de lettercombinatie $g.v.$ tot misvattingen aanleiding zou kunnen geven, voeren we hier voor de snelheidsgradiënt het symbool γ in.

We kunnen nu de beide formules combineren tot een nieuwe formule van de gedaante:

$$\sqrt{1/\gamma} = p/a \sqrt{G}. \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De waarden voor de constante p/a worden gegeven in Tabel XV.

TABEL XV

C_{zout}	$\frac{p}{a} \quad (\chi = 40^\circ)$	$\frac{p}{a} \quad (\chi = 30^\circ)$
0.8	0.51	0.36
1.0	1.02	0.66
1.2	1.78	0.98
1.4	2.36	1.25
1.6	1.42	0.69
1.8	0.96	0.39

Uit het verloop van de grootte van p/a met de zoutconcentratie (zie Tabel XV) is reeds duidelijk dat p/a als functie van de zoutconcentratie een curve geeft met een maximum. Dit doet een zeker verband met de demping vermoeden. Bij nader onderzoek blijkt er dan ook inderdaad een verband met de demping aanwezig te zijn. Het blijkt namelijk, dat op de opstijgende tak van de $1/\Delta$ - $f(C_{\text{zout}})$ -curve (zie fig. 1) de p/a evenredig is met $\sqrt{1/\Delta}$. Dit geldt dus alleen voor de opstijgende tak van de $1/\Delta$ - $f(C_{\text{zout}})$ -curve. Op de afdalende tak van de curve gaat deze betrekking niet op.

Wanneer we een grafiek construeren, waarin deze grootte p/a is uitgezet als functie van $\sqrt{1/\Delta}$, verkrijgen we een serie van vijf rechte lijnen door de oorsprong. Deze rechte lijnen hebben dan betrekking op de verschillende onderzochte oleaatconcentraties. We kunnen het verband tussen p/a en $\sqrt{1/\Delta}$ dus schrijven als:

$$p/a = \sqrt{k} \cdot \sqrt{1/\Delta}, \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

waarin k een constante is. Deze formule kunnen we nu substitueren in de formule (3), waardoor deze overgaat in:

$$\sqrt{1/\gamma} = \sqrt{k} \cdot G/\Delta, \text{ ofwel, } 1/\gamma = k \cdot G/\Delta. \quad . \quad . \quad (5), (6)$$

De nieuw ingevoerde grootte k is nu een factor, welke nog van de oleaatconcentratie afhankelijk blijkt te zijn. We vinden voor deze grootte:

$C_{\text{oleaat m.mol/l}}$	$k \quad (\chi = 40^\circ)$	$k \quad (\chi = 30^\circ)$	
Merck	40	0.71	0.24
	30	0.88	0.30
	19.7	1.69	0.55
Baker	19.7	2.56	0.85
	13.3	5.24	1.69

Hoe het verband tussen k en de oleaatconcentratie is, valt niet te zeggen. Daarvoor zijn de gegevens niet talrijk genoeg. Voor het Merck-preparaat verkrijgen we immers andere waarden dan voor het Baker-preparaat. Daar van het Baker-preparaat slechts twee reeksen van verschillende oleaatconcentraties zijn onderzocht, is dit te weinig om een uitspraak te kunnen doen. Van het Merck-preparaat zijn drie reeksen onderzocht. Hier lijkt nu k omgekeerd evenredig te zijn met de oleaatconcentratie. Een uitgebreider onderzoek zou echter nodig zijn om dit te controleren.

Een dergelijke bewerking als in het bovenstaande werd uitgevoerd voor de snelheidsgradiënt, waarbij een bepaalde hoek van uitdoving wordt bereikt, zou ook gedaan kunnen worden voor de snelheidsgradiënt, waarbij een bepaalde waarde van het gangverschil wordt bereikt. Dit laatste stuit echter op moeilijkheden, omdat de experimentele meetfout van de Δ -waarde veel groter is dan de experimentele meetfout van de χ -waarde. Bij de metingen van de uitdovingshoek kunnen we steeds het gemiddelde nemen van tien waarnemingen; de bepaling van de Δ -waarde geschiedt telkens maar eenmaal. De op het apparaat aangebrachte schaalverdeling is niet of moeilijk in onderdelen van graden af te lezen. Daarom werd altijd voor het meten van de Δ -waarde de volgende procedure toegepast: eerst draait men de beide nicols samen gekruist tot 45° ten opzichte van de gevonden hoek van uitdoving. Maar deze gevonden hoek van uitdoving wordt dan afgerond tot op een geheel aantal graden. Vervolgens schroeft men de beugel om de analysator los. Dit kan een zeer kleine verschuiving van de beugel tot gevolg hebben (b.v. 0.2°). De gemeten Δ -waarde rondt men vervolgens weer af tot op een geheel aantal graden. Dan zet men de analysator weer in zijn oorspronkelijke stand terug. Af en toe blijkt het nu nodig te zijn de cilindres tussen analysator en polarisator even weg te schuiven om te controleren of de nicols nog steeds precies gekruist zijn. Door een en ander is de aan de meettechniek inhaerente fout groter dan de werkelijke meetfout, zodat het geen zin heeft herhaalde metingen van de Δ -waarde te doen.

Hierdoor is de gemiddelde fout van de Δ -waarde veel groter dan die van de χ -waarde. De middelbare fout van de χ -waarde is niet meer dan 0.1° ; de meetfout van de Δ -waarde kan 1.5° bedragen, hetgeen een nader onderzoek naar de veranderlijkheid van de Δ -waarde als functie van de elastische eigenschappen in de weg staat. Het is in dit geval het eenvoudigst voor alle onderzochte systemen de gevonden Δ als functie van de bijbehorende χ -waarde uit te zetten. Als we nu rekening houden met het reeds eerder gezegde over de meetfout van de beide grootheden, komen we tot de conclusie dat bij benadering een constante Δ -waarde behoort bij een gegeven

χ -waarde. Alle punten van de verschillende systemen liggen met een zekere strooiing om één lijn. Door deze vrij aanzienlijke strooiing wordt het verder onmogelijk na te gaan, of er nog systematische afwijkingen bestaan.

We keren nu terug tot de formule:

$$1/\gamma = k.G/A, \text{ waarin}$$

γ = de snelheidsgradiënt, uitgedrukt in sec.^{-1} , welke nodig is om bij een elastisch oleaatsysteem een gegeven hoek van uitdoving te bereiken,

G = de elasticiteitsmodulus van het systeem, uitgedrukt in dynes/cm^2 en

A = het logaritmisch decrement van de gedempte rotatietrilling (in volledig gevulde bolvormige vaten van nominaal 100 ml inh.)

Experimenteel blijkt, dat A verhoudingsgewijze veel sterker varieert dan G . Over een klein traject van zoutconcentraties kan de A zeer verschillende waarden hebben. Bovendien is A sterk afhankelijk van de temperatuur. Een en ander heeft tot gevolg, dat in de bovenstaande formule de factor A als de belangrijkste moet worden gezien.

Er werd reeds op gewezen, dat deze formule alleen geldig is op de opstijgende tak van de $1/A$ - $f(C_{zout})$ -curve. Deze formule maakt het nu begrijpelijk, waarom in niet zouthoudende, verdunde oleaatoplossingen geen stromingsdubbelbreking kon worden waargenomen, daar immers deze oplossingen geen spoor van elasticiteit vertonen. De G -waarde van deze oplossingen is vermoedelijk nul, de A is zeer groot, zodat G/A uiterst klein is. Alleen bij sterke verhoging van de oleaatconcentratie, wanneer de oplossing zelf visceus is en mogelijk (hoewel onmeetbaar) elastische eigenschappen bezit, kan stromingsdubbelbreking worden waargenomen. Ook in dat geval echter kon met de ons ten dienste staande apparatuur geen snelheidsgradiënt worden bereikt, welke de uitdovingshoek bijvoorbeeld tot een waarde van 40° deed dalen.

Hoewel op de afdalende tak van de $1/A$ - $f(C_{zout})$ -curve de formule, strict genomen, niet geldt, zijn de afwijkingen van de met behulp ervan berekende waarden niet groot. Dit maakt het ook duidelijk, waarom aan coacervaten slechts in beperkte mate stromingsdubbelbreking kon worden waargenomen, daar ook coacervaten geen elastische eigenschappen vertonen.

Voorshands aannemend, dat ook voor andere associatiecolloïden deze formule in principe geldigheid bezit, kunnen wij nu ook inzien, dat bij andere associatiecolloïden slechts in zeer beperkte mate stromingsdubbelbreking kon worden waargenomen. De demping der onderzochte systemen was in vergelijking tot die van oleaatsystemen onder analoge condities steeds zeer groot.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

HOOFDSTUK VII

Discussie

Na in Hoofdstuk VI het verband gelegd te hebben tussen de stromingsdubbelbreking enerzijds en de elastische eigenschappen anderzijds zullen we nu trachten onze gegevens aan een discussie te onderwerpen om langs deze weg te komen tot een verklaring van de waargenomen verschijnselen en een idee omtrent de structuur van de elastische oleaatsystemen.

Voordat wij echter overgaan tot een discussie van de structuur van elastische oleaatsystemen is het gewenst te spreken over gangbare voorstellingen van in zeepsystemen aanwezige micellen en hun vorming.

Daar we hier hebben te doen met een groot terrein van onderzoek en in een discussie rekening moeten houden met een aantal waarnemingen van geheel verschillende aard, kunnen wij een dergelijke discussie om redenen van overzichtelijkheid het best in drie delen splitsen. In deze drie delen zal dan achtereenvolgens worden behandeld: A, de gangbare opvattingen over de totstandkoming van micellen en hun vorm; B, de conclusies, welke getrokken kunnen worden aangaande de bouw van de micellen in elastische oleaatsystemen uit het onderzoek van de stand van de indexellips in drie onderling loodrechte richtingen; C, de consequenties voor de structuur der elastische systemen, volgend uit de nauwe samenhang van de stromingsdubbelbreking en de elastische verschijnselen.

A. Micellen in zeepsystemen.

Het idee dat zepen, boven een bepaalde minimumconcentratie niet in de gewone zin des woords in oplossing zijn, is voor het eerst geponeerd door McBain¹⁾, die deze soort van stoffen in 1912 rangschikte onder de colloïdale electrolyten. Dit denkbeeld werd geopperd omdat verschillende eigenschappen van oplossingen van een dergelijke stof – osmotische druk, vriespuntsverlaging, kookpuntsverhoging, geleidingsvermogen – niet in overeenstemming te brengen waren met

¹⁾ McBain, J. W., Cornish, E. C. V. and Bowden, R. C., Trans. Chem. Soc. (London), 101, 2042 (1912).

de aanname van moleculaire dispersiteit. McBain nam aan dat er in oplossingen aggregaten waren van zeepmoleculen. Voor deze aggregaten is later de naam micel ingevoerd. Oorspronkelijk meende McBain met een enkele soort van micel alle eigenschappen te kunnen verklaren. Later heeft hij zijn mening moeten herzien en nam hij twee soorten van micellen aan. Over de soorten van bestaانبare micellen is sedert 1912 zeer veel werk verricht. Het zou dan ook veel te ver voeren, hier een overzicht te geven van de door de verschillende onderzoekers gedane experimenten en de daaruit voortvloeiende conclusies. Liever willen wij ons beperken tot enkele zaken, die voor ons van direct belang zijn.

Dit is enerzijds de bouw van de micellen in geconcentreerde zeepoplossingen, waarop nog nader wordt teruggekomen, en anderzijds de bouw van de micel in verdunde oplossingen. Deze twee zijn volgens vele auteurs principieel van elkaar verschillend. Zij vertonen dan ook geheel verschillende eigenschappen. Waar een geconcentreerde oplossing een te laag geleidingsvermogen heeft, heeft een verdunde oplossing een geleidingsvermogen, dat hoger is dan men volgens de theorie van Debye-Hückel voor een ideaal electrolyt zou mogen verwachten. De algemeen aangenomen soorten ¹⁾ van micellen zijn: de micel, welke bestaat in verdunde oplossingen, waarvoor McBain eerst de naam „spherical ionic micelle” voorstelde, maar die nu gewoonlijk in eenigszins gewijzigde voorstelling de Hartley-micel wordt genoemd, en de micel, welke aanwezig is in geconcentreerde oplossingen. De Hartley-micel is een associatie van ongeveer vijftig zeepmoleculen, waaraan door verschillende auteurs een verschillende mate van ordening wordt toegekend.

Zeer talrijk en gevarieerd zijn de proeven, die bewijzen dat de zepen zich niet moleculair, doch micellair in oplossing bevinden. Over de wijze van associatie is men het echter minder eens. Enerzijds is dit een veel moeilijker terrein van onderzoek, anderzijds heeft men nog te weinig inzicht in de aard en de grootte van de fysische krachten, welke de micelvorming beheersen. Verschillende malen is getracht door berekeningen aan te tonen, dat de zeepmoleculen bij bepaalde mate van associatie en bij een bepaalde manier van associatie een minimum van vrije energie vertonen ²⁾. De berekeningen blijken

¹⁾ Voor algemene literatuur zie men:

McBain, J. W., *Colloid Science*, Boston, 1950.

Hartley, G. S., *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*, *Actualités Scientifiques et Industrielles*, Hermann et Cie. Paris, 1936.

McBain, J. W., in *Advances in Colloid Science*, Vol. I, Interscience Publishers, New York, 1942.

Booij, H. L., in Kruyt, H. R., *Colloid Science*, Vol. II, Elseviers Publ. Comp., Amsterdam, 1949.

²⁾ Stauff, J., *Naturwissensch.*, 7, 213 (1939). — Stauff, J., *Koll. Ztschr.* 89, 224 (1939); *ibid.*, 96, 244 (1941).

echter met de experimentele waarnemingen niet in overeenstemming te zijn. Noch met een berekening uitgaande van de vrije grensvlak-energie, noch met een berekening uitgaande van associatie door London-van der Waals-krachten, komt men theoretisch tot bevredigende resultaten.

Herhaalde malen is met behulp van de techniek der Röntgen-diffractie¹⁾ experimenteel vastgesteld, dat in geconcentreerde zeepoplossingen twee periodieke afstanden voorkomen. De eerste is gelijk aan twee maal de lengte van het zeepmolecuul, de tweede is aanzienlijk groter, en afhankelijk van de onderzochte zeepconcentratie. Hieruit valt te concluderen, dat in geconcentreerde oplossingen de kleinste elementen gevormd worden door dubbelbladen van zeepmoleculen²⁾, dat wil zeggen plaatvormige micellen. De grotere afstand wijst er dan op, dat deze plaatvormige micellen, gescheiden door het dispersiemiddel, onderling evenwijdig gestapeld zijn tot micellen van hogere orde. Deze stapeling wordt geacht tot stand te komen door zogenaamde „long range forces”.

We zullen ons nu hieronder beperken tot het eenvoudigste structurelement, de plaatvormige micel. Het ligt voor de hand, dat bij deze micelsoort, de polaire groepen zich aan de oppervlakte van de micel zullen bevinden, althans in waterige oplossing.

In organische oplosmiddelen kunnen zich de polaire groepen juist binnen in de micellen bevinden of kunnen andere wijzen van associatie optreden³⁾. De techniek van Röntgen-diffractie is echter slechts toegankelijk voor hogere zeepconcentraties, van ongeveer 8% af. Juist in het gebied van lage concentraties treden anomalieën op, met name in het geleidingsvermogen⁴⁾. Het is dan ook – mede op andere gronden, zoals bijvoorbeeld vriespuntsverlaging, kookpuntsverhoging, osmotische druk – onmogelijk dat in lage concentraties dezelfde micellen aanwezig zijn als in oplossingen van hoge concentratie.

Een quantitative verklaring over de grootte der krachten, welke de totstandkoming van de micellen bewerkstelligen, zullen we vooralsnog aan de physici moeten overlaten. Het is voor ons op het moment slechts van belang na te gaan, welke de krachten zijn, die tot de vorming van micellen leiden. Bij het behandelen van deze vraag

1) Thiessen, P. A. und Spychalski, R., *Z. Phys. Chemie*, *A 156*, 435 (1931).

2) Hess, K., Kiessig, H. und Philippoff, W., *Naturwiss.*, *26*, 184 (1938). — Hess, K., Philippoff, W. und Kiessig, H., *Koll. Ztschr.*, *88*, 40 (1939). — Hess, K., Kiessig, H. und Philippoff, W., *Fette und Seifen*, *48*, 377 (1941). — Hughes, E. W., Sawyer, W. M., and Vinograd, J. R., *J. Phys. Chem.*, *13*, 131 (1945).

3) Gray, V. R., PhD-thesis, Cambridge, 1947.

4) McBain, J. W., *Colloid Science*, Boston, 1950.

zullen we in hoofdzaak de door Booij¹⁾ uitgestippelde richtlijnen volgen.

Twee krachten beheersen het evenwicht der zeepmicellen in waterige oplossing. De negatief geladen polaire groepen stoten elkaar af, de koolstofketens worden door London-van der Waals-krachten naar elkaar togetrokken. Weliswaar zijn deze laatsten niet sterk, maar de vermindering van vrije energie is groot als de koolstofketens niet meer met het water in aanraking zijn.

De Coulomb-krachten, de onderlinge afstoting dus van de negatief geladen polaire groepen, nemen af met de tweede macht van de afstand, en doen zich dus over een betrekkelijk grote afstand gevoelen. De aantrekkende London-van der Waals-krachten nemen zeer veel sneller met de afstand in sterkte af. Op een gegeven ogenblik moet dus in de opbouw van de micel een stadium bereikt worden, waarop het totaal der afstotende krachten van de negatief geladen polaire groepen van de micel groter wordt dan het totaal van de aantrekkende krachten. Dit laatste hangt, wat de London-van der Waals-krachten betreft, af van de lengte van de koolstofketens van de zeep; voor de afstotende krachten zijn andere factoren van belang, met name de aanwezigheid van tegengesteld geladen ionen. Op grond hiervan moeten we verwachten, dat de kritische concentratie, waarbij micelvorming voor het eerst optreedt, kleiner zal worden met toenemende lengte van de koolstofketen van de zeep. Tevens moeten we verwachten, dat door invoering van een dubbele band (cis) in de koolstofketen deze kritische concentratie weer verhoogd zal worden, doordat de pakking van de moleculen in de micellen dan niet zo dicht zal kunnen zijn. Deze uitspraken worden beiden door de experimenten bevestigd.

De inzichten van Booij stroken niet geheel met de in het begin van deze paragraaf besproken algemene inzichten. Het algemene inzicht toch postuleert twee duidelijk verschillende micellen, en wel een in het gebied van lage zeepconcentraties, en een ander in het gebied van hoge zeepconcentraties. Booij is daarentegen van mening, dat bij constante (relatief) kleine zeepconcentratie de micellen groter of kleiner gemaakt kunnen worden, omdat de krachten, die de uitbreiding van de micel tegenwerken – de wederzijdse afstoting van de gelijknamig geladen polaire groepen – door variatie van de zoutconcentratie ook groter of kleiner gemaakt kunnen worden.

De invloed van de toevoeging van zouten aan een oplossing van bijvoorbeeld Na-oleaat is nu uit het bovenstaande gedeeltelijk af te leiden. Voegen we namelijk een oplossing van een zout toe, dan zal,

¹⁾ Booij, H. L., in Kruyt, H. R., *Colloid Science*, Vol. II, Elseviers Publ. Comp., Amsterdam, 1949.

naarmate de zoutconcentratie groter wordt, in toenemende mate een adsorptie van positieve ionen op het oppervlak van de micel optreden. De wederzijdse afstoting van de negatief geladen groepen zal door de geadsorbeerde positief geladen ionen steeds sterker worden verminderd en daardoor wordt de mogelijkheid geopend om nieuwe zeepmoleculen in een bestaande micel op te nemen. Schematisch is dit tot uiting gebracht in figuur 36.

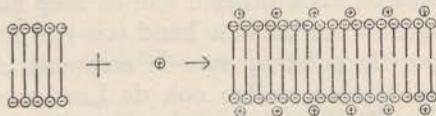


Fig. 36. Zie tekst

Wij zullen hier niet verder ingaan op het tot stand komen van elastische eigenschappen en coacervatie. In zoverre zij hier alleen vermeld, dat Booij beide verschijnselen in verband brengt met het progressief uitgroeien van spherische micellen tot plaatvormige micellen als gevolg van het toevoegen van zouten. De door Booij ontwikkelde beschouwingen geven in vele gevallen een aannemelijke verklaring van de experimentele uitkomsten. Enkele van deze uitkomsten zullen we hier als voorbeeld noemen, en wel in de eerste plaats de invloed van hogere alcoholen op elastische systemen en coacervaten van oleaten. Het is bekend, dat hogere alcoholen in de micel worden opgenomen met de polaire groep tussen of dicht bij de polaire groepen van de zeepmoleculen en met de koolstofketen evenwijdig aan de koolstofketens van de zeepmoleculen. Door deze opname zullen de negatief geladen polaire groepen van de zeepmoleculen plaatselijk verder uit elkaar komen te liggen. De London-van der Waals-krachten, die de koolstofketens aan elkaar binden, zullen iets in sterkte verminderen, en wel des te minder, naarmate de koolstofketen van de opgenomen alcohol langer is. Uit het eerste is te verwachten dat bij opname van een hogere alcohol nieuwe zeepmoleculen aan de bestaande micellen kunnen worden aangehecht. Dit is hetzelfde nettoresultaat als teweeggebracht wordt door toevoeging van meer zout aan het systeem. Hogere alcoholen werken dus in dezelfde richting als toevoeging van meer zout aan het systeem; zij helpen het zout de micellen te vergroten. Eerder hebben we dit een zoutsparende werking genoemd (Hoofdstuk I). Uit het tweede volgt dat de zoutsparende werking van een hogere alcohol sterker wordt, naarmate de koolstofketen langer is. Een en ander wordt door de experimenten bevestigd.

Wanneer we een vergelijking maken tussen de verschillende zeep in de homologe reeks van carboxylzeep, valt het volgende te ver-

wachten: Naarmate de koolstofketen van de zeep korter is, zullen de London-van der Waals-krachten tussen de koolstofketens kleiner zijn, en zal dus het evenwicht tussen de opbouwende London-van der Waalskrachten en de, de micel afbrekende, krachten van de onderlinge afstoting door de polaire groepen bij een kleinere micelgrootte worden bereikt. Om dus door zouttoevoeging de zepen in een vergelijkbare staat te brengen – bijvoorbeeld het punt van minimum demping of de coacervatiegrens – zal dus een hogere zoutconcentratie nodig zijn naarmate de koolstofketen van de zeep korter is.

Door invoering van een dubbele band (cis-) in het molecuul van de zeep, waardoor de pakking van de zeepmoleculen in de micel minder dicht kan worden, zullen ook de London-van der Waalskrachten sterker worden verminderd dan de onderlinge afstoting van de polaire groepen. Derhalve zal invoering van een dubbele band in de koolstofketen van de zeep in dezelfde richting werken als verkorting van de koolstofketen van de zeep. Ook dit werd door de experimenten bevestigd¹⁾.

Met het oog op de verdere discussie geven wij hier nog een opsomming der boven reeds genoemde micelsoorten en voegen wij aan deze reeks nog toe een niet genoemde, doch denkbare micelvorm, die wij de cilindrische micel zullen noemen.

- a) „*spherical ionic micelle*”, aanwezig in verdunde zeepoplossingen zonder zout. Deze micel is isotroop.
- b) Een stapeling van kleine plaatvormige micellen tot micellen van hogere orde. Uit de resultaten van het onderzoek met behulp van de techniek der Röntgen-diffractie heeft men tot het bestaan van deze micelsoort in geconcentreerde zeepoplossingen zonder zout geconcludeerd. Wanneer de lengterichting van de koolstofketens der moleculen tevens die is van de grootste afmeting van deze micel van hogere orde, zullen wij in het vervolg spreken van de *balkvormige micel*.
- c) De *plaatvormige micel*, zoals deze door Booijs is geconcipieerd voor zouthoudende zeepsystemen (waaronder elastische systemen en coacervaten).
- d) De *cylindrische micel* (zie figuur 37).

B. *De conclusies, welke aangaande de bouw der micellen van elastische zeepsystemen kunnen worden getrokken uit het onderzoek van de stand van de indexellips in drie onderling loodrechte richtingen.*

Alvorens tot een bespreking over te gaan van de conclusies, welke getrokken kunnen worden uit het onderzoek van de stand van de

¹⁾ Mededeling no. XX.

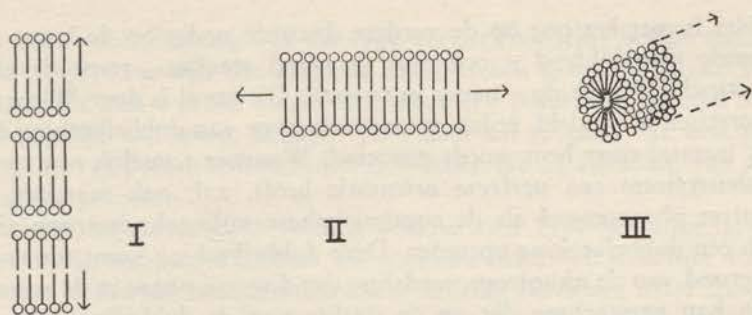


Fig. 37. Schema van de micelvormen

indexellips in drie onderling loodrechte richtingen, is het gewenst, in het kort uiteen te zetten, op grond waarvan men in het algemeen dergelijke conclusies trekken kan, en het voorbehoud, dat daarvoor in sommige gevallen moet worden gemaakt.

1. Soorten van dubbelbreking.

Moleculen zijn doorgaans anisotrope deeltjes, daar hun polariseerbaarheden ¹⁾ in verschillende richtingen verschillend zijn. Men kan dus in principe alleen dan verwachten, dat een systeem isotroop zal zijn, wanneer men te doen heeft met een toevallige verdeling van de moleculen in de ruimte, zodat statistisch de anisotropieën der verschillende moleculen elkaar opheffen, of anders bij die gevallen, waar sprake is van isotrope moleculen.

Men onderscheidt nu spontane dubbelbreking en accidentele dubbelbreking (zie ook Hoofdstuk III, paragraaf 2).

Spontane dubbelbreking treedt alleen op bij spontaan georiënteerde structuren. Hierbij kan het hoofdaandeel van de dubbelbreking te wijten zijn aan de anisotropie der georiënteerde deeltjes (b.v. dubbelbrekende kristallen en mesomorphe fasen, welke vroeger vloeibare kristallen werden genoemd) of aan het verschil in brekingsindex van het dispersiemiddel en die van de georiënteerde deeltjes.

¹⁾ Naar men weet, is er een directe samenhang tussen polariseerbaarheid - uit te drukken als de sterkte van het geïnduceerde dipoolmoment in een elektrisch veld van de eenheid van veldsterkte - en brekingsindex van een molecuul of molecuulgroep. Volgens de electromagnetische lichttheorie wordt de refractie veroorzaakt door een reactie van de electronen op de electromagnetische lichttrilling. Het verband tussen refractie (n) en polariseerbaarheid blijkt te worden gegeven

$$\text{door: } a = \frac{3}{4\pi N_1} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad \text{waarbij } N_1 \text{ voorstelt het aantal atomen per volumeneenheid en } n \text{ de grenswaarde van de brekingsindex voor oneindig lange golven.}$$

Bij gecompliceerdere verbindingen gaat deze eenvoudige regel niet meer op, daar de polariseerbaarheden van de atomen en monomere groepen zeer sterk door de aanwezigheid van de nabij gelegen atomen en monomere groepen wordt beïnvloed.

Het is met het oog op de verdere discussie nodig op de laatst genoemde mogelijkheid – ook wel genoemd staafjes-, respectievelijk plaatjesdubbelbreking – nader in te gaan. Dit geval is door Wiener ¹⁾ theoretisch behandeld, reden, waarom dit type van dubbelbreking dan ook meestal naar hem wordt genoemd. Wanneer namelijk een tweefasensysteem een perfecte oriëntatie heeft, zal, ook wanneer de disperse phase zowel als de continue phase volmaakt isotroop zijn, toch een dubbelbreking optreden. Deze dubbelbreking komt tot stand op grond van de anisotrope verdeling der disperse phase in de ruimte. Men kan verwachten dat op de sterkte van de dubbelbreking van invloed zijn: de concentratie van de disperse phase in verhouding tot de continue phase en het verschil in polariseerbaarheid – dus ook in brekingsindex – der twee fasen. Dit komt dan ook tot uiting in de door Wiener afgeleide formules. Tenslotte komt ook de vorm van de deeltjes tot uiting. Zo zou volgens Wiener een systeem van perfect georiënteerde staafjes een positieve dubbelbreking moeten hebben; een systeem van georiënteerde plaatjes zou daarentegen een negatieve dubbelbreking moeten hebben (voor de verschillen tussen positieve en negatieve dubbelbreking zie men de appendix). Het merkwaardige is – en dit is op grond van de voorafgaande overwegingen wel in te zien – dat de grootte van de deeltjes niet van invloed blijkt te zijn op de sterkte der dubbelbreking. Alleen werd door Wiener bij de ontwikkeling van zijn formules gepostuleerd dat aan de deeltjes van de disperse phase een gedefinieerde brekingsindex zou moeten kunnen worden toegekend, en dat de grootte der deeltjes klein zou moeten zijn ten opzichte van de golflengte van het licht. Het optreden van een dubbelbreking van dit type is later in vrij veel systemen onderzocht en in hoofdzaak juist gebleken. ²⁾

Over de minimale afmetingen, die de deeltjes der disperse phase nog mogen hebben, bestaat in de literatuur groot verschil van mening. Zo zijn er auteurs, die minimale deeltjesgrootten tot atomaire dimen-

1) Wiener, O., Abhänd. Sächs. Ges. Wiss., Math. u. Phys. Klasse, 32, 508 (1918).

2) Kratky, O., et al., I Koll. Ztschr. 64, 213 (1933); II, ibid. 68, 347 (1934); III, ibid. 70, 4 (1935); IV, ibid. 80, 139 (1937); V, ibid. 84, 149 (1938); VI, ibid. 84, 268 (1938); VII, ibid. 86, 245 (1939); VIII, ibid., 88, 78 (1939).

Hermans, P. H. und Platzek, P., Koll. Ztschr., I, 88, 68 (1939); II, ibid. 88, 73 (1939); III, ibid. 88, 172 (1939).

Hermans, P. H. und Platzek, P., Z. f. Phys. Chemie, A 185, 269 (1939).

Kratky, O. und Platzek, P., Koll. Ztschr. 90, 33 (1940).

Schmidt, W. J., Koll. Ztschr. 96, 135 (1941).

Kruyt, H. R., Koll. Ztschr. 99, 244, 251 (1942).

Hermans, P. H., Koll. Ztschr. 98, 62 (1941).

Kruyt, H. R., Vermaas, D. und Hermans, P. H., Koll. Ztschr. 100, 111 (1942).

Vermaas, D., Acad. Proefschrift, Utrecht, 1941.

We zullen hier geen bespreking geven van de door D. Vermaas in zijn proefschrift behandelde „adsorptiedubbelbreking”, daar we deze kunnen beschouwen als een speciaal geval van oriëntatiedubbelbreking.

sies voor dubbelbreking van dit type verantwoordelijk willen stellen. Het moge waar zijn dat aan een enkel atoom geen werkelijke brekingsindex kan worden toegekend, maar een polariseerbaarheid is er wel degelijk aan toe te kennen. Juist door uit te gaan van beschouwingen over polariseerbaarheden is Wiener tot de afleiding van zijn formules gekomen.

Scherp tegenover deze mening plaatst zich Frey-Wyssling¹⁾, die voor a-microscopische deeltjes, die georiënteerd in een structuur voorkomen, weliswaar een structuurdubbelbreking berekent, maar daarbij tot resultaten komt, welke diametraal tegenover Wiener's opvattingen staan.

Wij bespreken nu verder de accidentele dubbelbreking, dat wil zeggen, de dubbelbreking van systemen, die geen spontane dubbelbreking bezitten, maar deze verkrijgen door een van buiten af op hen uitgeoefende invloed. Wij onderscheiden hierbij twee soorten: spanningsdubbelbreking en oriëntatiedubbelbreking.

Spanningsdubbelbreking wordt onder bepaalde omstandigheden vertoond door systemen, waarvan de samenstellende moleculen geen grote bewegelijkheid ten opzichte van elkaar bezitten. Wanneer we er bij een dergelijk systeem in slagen, door grote druk of trek de electronenbanen van de in dat systeem aanwezige moleculen allen in een zelfde richting te vervormen, zal dat systeem een dubbelbreking gaan vertonen. De hierbij optredende dubbelbreking wordt spanningsdubbelbreking genoemd. Zij is gebonden aan zeer grote spanningen en relatief kleine onderlinge verplaatsingen van dicht op elkaar gepakte moleculen. Zeer fraai kan men dit verschijnsel waarnemen aan glas, dat bij druk, of vooral bij lichte buiging, anisotroop wordt.

Bij oriëntatiedubbelbreking komt de dubbelbreking tot stand door de oriëntatie van de deeltjes tengevolge van een uitwendige invloed.

Zij kan optreden bij vaste lichamen (bijvoorbeeld rek of druk van gelen) en bij vloeibare systemen (bijvoorbeeld stromingsdubbelbreking).

Het zal nu duidelijk zijn, dat we bij de stromingsdubbelbreking in principe weer dezelfde twee grensgevallen zullen kunnen tegenkomen als bij de spontane dubbelbreking, namelijk:

- a) De dubbelbreking is het gevolg van de anisotropie van de door de stroming georiënteerde deeltjes. Wij zullen deze dubbelbreking in het vervolg *oriëntatiedubbelbreking sensu stricto* noemen.
- b) De dubbelbreking is het gevolg van het verschil in brekingsindex van dispersiemiddel en de door de stroming georiënteerde deeltjes (*Wiener effect*).

¹⁾ Frey-Wyssling, A., Helv. Chim. Acta, 16, 437 (1943).

2. Aard der stromingsdubbelbreking in elastisch-visceuze zeep-systemen.

Opvallend is, dat bij elastische oleaatsystemen reeds bij uitermate lage snelheidsgradiënten een duidelijk waarneembare dubbelbreking optreedt. Op grond van de kleinheid der toegepaste snelheidsgradiënten, de zeer kleine schuifspanningen en de betrekkelijk korte relaxatietijden van de systemen – tot maximaal 2.5 sec. – is het vrijwel uitgesloten dat we te doen hebben met een spanningsdubbelbreking. Algemeen is men trouwens van mening, dat spanningsdubbelbreking in een gel niet bestaanbaar is¹⁾. Elk optreden van dubbelbreking in een colloidaal systeem dient naar onze mening dan ook te worden opgevat als een oriëntatiedubbelbreking. Er zijn dan echter nog twee soorten van dubbelbreking mogelijk, en wel een oriëntatiedubbelbreking *sensu stricto* (oriëntatie van anisotrope deeltjes) en een structuur-dubbelbreking volgens het type van Wiener (oriëntatie van anisodiametrische isotrope deeltjes). In het algemeen zal men een sommering van beiden verwachten. Het enige middel om te onderzoeken, of een Wiener-effect een belangrijke rol speelt, zou zijn variatie van de brekingsindex van het dispersiemiddel. Dit laatste is in het geval van elastische zeep-systemen uitgesloten, daar het dispersiemiddel hier goeddeels de eigenschappen van het systeem bepaalt. Op dit punt valt dus geen zekerheid te verkrijgen. Desondanks zijn wij de mening toegedaan, dat een Wiener-effect, zo dit al optreedt, hier verwaarloosbaar klein is ten opzichte van de oriëntatiedubbelbreking *sensu stricto*. Hiervoor zijn de volgende argumenten aan te voeren:

1. De dubbelbreking treedt reeds op bij zeer onvolledige oriëntatie. In feite wordt een uitdovingshoek van b.v. 44° maar al te vaak waargenomen. Wiener heeft er reeds op gewezen, dat bij imperfecte oriëntatie het effect van anisotrope ruimteverdeling van isotrope deeltjes snel kleiner wordt.

2. Op grond van de formules van Wiener, kan men de anisotropie der polariseerbaarheid van de deeltjes berekenen. Deze laatste klopt absoluut niet met de anisotropie der polariseerbaarheid van de koolstofketen. Dit argument staat echter ter discussie open. In de eerste plaats kan de polaire groep de polariseerbaarheid sterk beïnvloeden; in de tweede plaats is bij de micellaire structuur de invloed van het zogenaamde inwendige veld zeer groot. Over de absolute grootte ervan valt echter *a priori* niets te zeggen.

3. De colloidconcentratie ligt zeer ongunstig voor het optreden van een Wiener-effect. Dit is namelijk maximaal bij 50 % colloidconcentratie; in ons geval werken we met maximaal enkele procenten.

¹⁾ Vgl. Hermans, P. H., in Kruyt, H. R., *Colloid Science*, Vol. II, Elseviers Publ. Comp., Amsterdam 1949, pag. 584 e.v.

4. Het is de vraag, of bij zeer fijne verdeling van de disperse phase het Wiener-effect optreedt. Men zie hiervoor het reeds eerder aangehaalde artikel van Frey-Wyssling.¹⁾

5. Het onderzoek, gedaan ter observatie van de stand van de indexellips veroorzaakt door de stroming in drie loodrecht op elkaar staande richtingen (Hoofdstuk IV paragraaf 3 en Hoofdstuk V), geeft resultaten, die naar onder zal blijken, in tegenspraak zijn met wat we volgens de theorie van Wiener zouden moeten verwachten.

Het is niet gemakkelijk in kort bestek uiteen te zetten hoe de ligging van de indexellips zal zijn in de drie verschillende toestellen als we te doen hebben met een dubbelbreking volgens het type van Wiener. In het algemeen moet men verwachten dat de lange as van de indexellips zal samenvallen met de hoofdorïentatierichting van de deeltjes²⁾. Als we dit voor de drie verschillende apparaten uitwerken geeft dit als resultaat:

Vormder deeltjes	Apparaat vlg. Kundt	Roterende glasplaten	Buis, gezien in de lengterichting
Plaatjes	Uitdovingshoek afnemend met de snelheidsgradiënt; lange as van de indexellips in de oriëntatierichting.	Langzame draaiing; lange as van de indexellips radiaal; bij snelle draaiing dubbelbreking afnemend tot isotropie.	Lange as van de indexellips radiaal.
Staaftjes	Uitdovingshoek afnemend met de snelheidsgradiënt; lange as van de indexellips in de oriëntatierichting.	Lange as van de indexellips in de hoofdorïentatierichting, dus circulair.	Langzame stroming; lange as van de indexellips radiaal; bij snelle stroming dubbelbreking afnemend tot isotropie.

Voor plaatjes zowel als voor staaftjes is dit dus in tegenspraak met onze experimentele waarnemingen.

Wanneer we te maken hadden met een dubbelbreking volgens het type van Wiener, zouden we immers altijd in een van de drie onderling loodrechte richtingen bij stroming isotropie moeten verwachten. In alle richtingen zijn elastisch-visceuze oleaatsystemen bij stroming echter anisotroop.

In de tweede plaats is, in de richtingen waarin we dan volgens Wiener een anisotropie moeten verwachten, de gevonden stand van de indexellips in tegenspraak met die, welke in het bovenstaande overzicht is aangegeven.

Op grond van de boven aangevoerde argumenten kunnen wij dus besluiten, dat de dubbelbreking in onze systemen geheel of in hoofdzaak een oriëntatiedubbelbreking *sensu stricto* is, een dubbelbreking dus, welke wordt teweeggebracht door de oriëntatie van anisotrope deeltjes.

¹⁾ Frey-Wyssling, A., loc. cit. pag. 93.

²⁾ Men zie ook Hermans, P. H., in Kruyt, H. R., *Colloid Science*, Vol. II, Elseviers Publ. Comp., Amsterdam, 1949.

3. *Indexellips van een dubbelbrekend object van associatiecolloïden, waarin de oriëntatierichting der moleculen bekend is; onderzoek van het teken der dubbelbreking van myelinebuizen.*

In de vorige paragraaf zijn we tot de slotsom gekomen, dat de stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuze oleaatssystemen een dubbelbreking *sensu stricto* is, een dubbelbreking dus, veroorzaakt door de anisotropie der door de stroming georiënteerde deeltjes. Van de vier typen van deeltjes, die in zeepsystemen aanwezig kunnen zijn (zie afdeling A van deze discussie, getiteld „Micellen in zeepsystemen”) zijn er althans drie anisotroop. De vierde, de „spherical ionic micelle”, is isotroop, en zal dus niet verder in onze discussie worden betrokken. Om nu de vraag op te lossen, hoe de stand van de moleculen in de micellen is, moeten we nog een factor kennen, en dat is de ligging van de „indexellips van het molecuul”.¹⁾ Deze kan worden bepaald, wanneer men er in slaagt, een anisotroop object te maken van een associatiecolloïd, en men weet in welke richting de moleculen in dat betreffende object staan georiënteerd. In dat geval kan men namelijk conclusies trekken omtrent de polariseerbaarheden in verschillende richtingen van een enkel molecuul van dat associatiecolloïd.

Naar onze mening heeft Stauff²⁾ het bewijs geleverd dat in een geconcentreerde oplossing de oleaatmoleculen in een micel vrij om hun as, de koolstofketen, draaibaar zijn. Dit sluit in, dat we een micel nooit met een twee-assig kristal zullen kunnen vergelijken. Daarom kunnen we, wanneer we een anisotropie der polariseerbaarheid vinden, voor ieder geval steeds een uitspraak doen omtrent de richting van de koolstof ketens. Enkele voorbeholden, die gemaakt moeten worden bij dergelijke conclusies, zijn de volgende:

1) Uit de verhouding van de grootte der assen van de indexellips kan niets geconcludeerd worden omtrent de verhouding der polariseerbaarheden in verschillende richtingen van een enkel molecuul. De invloed van het zogenaamde „inwendige veld”³⁾ op de anisotropie der polariseerbaarheid is zeer groot. Deze is echter steeds van quantitative aard; het teken van de dubbelbreking wordt door het inwendige veld niet aangetast. In dit verband moge verwezen worden naar het werk over de dubbelbreking van cellulose, gedaan door Hermans⁴⁾ en Kratky⁵⁾.

¹⁾ Wij zijn ons ervan bewust, dat aan een enkel molecuul geen gedefinieerde brekingsindex kan worden toegekend, dus evenmin een indexellips. Dat een dergelijke term desondanks gebruikt is, is om aan te geven, dat wij uit de stand van de indexellips van dubbelbrekende objecten van associatiecolloïden conclusies hebben menen te kunnen trekken omtrent de stand van de koolstofketen van de zeepmoleculen in de door de stroming georiënteerde anisotrope micellen. De omschrijving van de term „indexellips van het molecuul” zou eigenlijk moeten luiden: de stand van de indexellips van een dubbelbrekend object van associatiecolloïden ten opzichte van de stand van de koolstofketens van de moleculen van het, dat dubbelbrekende object samenstellende, associatiecolloïd.

²⁾ Stauff, J., Koll. Ztschr., 96, 244 (1941).

³⁾ Schmidt, W. J., Koll. Ztschr., 96, 135 (1941).

⁴⁾ Hermans, P. H. und Platzek, P., Koll. Ztschr., 87, 296, 1939; *ibid.* 88, 68, 73, 172 (1939).

⁵⁾ Kratky, O. et al.; *loc. cit.* pag. 92.

2) In de tweede plaats moet men er zeker van zijn dat geen gerichte adsorptie van het dispersiemiddel op het dubbelbrekend preparaat optreedt, daar deze „adsorptiedubbelbreking” ook een grote invloed op de sterkte van de dubbelbreking kan hebben en zelfs van zo verstrekkende invloed kan zijn, dat het teken van de dubbelbreking wordt omgedraaid¹⁾.

Dit laatste blijkt bijvoorbeeld te geschieden bij bepaalde cellulose- en viscosepreparaten, welke worden gedispergeerd in benzeen. Deze gerichte adsorptie is, waar water het dispersiemiddel is, steeds afwezig gebleken of althans niet van invloed op de sterkte, laat staan dus op het teken van de dubbelbreking. Ook mogen we de invloed van de zich door een elastisch systeem uitstrekkende elektrische velden geheel verwaarlozen, althans waar het gaat om de bepaling van het teken van de dubbelbreking. We mogen deze invloed niet verwaarlozen bij een berekening op grond van de theorieën over oriëntatie onder invloed van een snelheidsgradiënt. Maar dergelijke theorieën zijn ook al uit anderen hoofde niet op onze systemen van toepassing²⁾.

Een dubbelbrekend object van een associatiecolloid, waarin de oriëntatierichting van de koolstofketens bekend is, is een „myelinebuis”. Een algemene techniek voor het maken van myelinebuizen is echter nergens in de literatuur aangegeven.

Door Bungenberg de Jong³⁾ is echter hiertoe een methode ontwikkeld. Hem is gebleken, dat myelinebuizen gemeenlijk uitgroeien uit coacervaatdruppels van een P-coacervaat, waarvan de vluchtige componenten langzaam verdampen. De aangewezen weg voor het waarnemen van myelinebuizen van oleaat, is het onderzoek met behulp van een polarisatiemicroscop van een P-coacervaat. Aan de randen van het preparaat ziet men dan op den duur myelinebuizen uitgroeien. Het was al reeds langer bekend⁴⁾, dat lecithine heel gemakkelijk deze vormsels vertoont. Zij groeien uit van het oppervlak van lecithine, wanneer dit in water wordt gebracht. Op aanwijzing van Bungenberg de Jong is het mogelijk gebleken myelinebuizen te produceren van alle andere onderzochte associatiecolloïden, te weten, K-oleaat, T-pol en cetavlon. De bereidingsmethoden zijn van geval tot geval verschillend en zullen hier niet verder worden behandeld. Zij berusten allen op de boven aangegeven algemene methode. De dubbelbreking van de door ons waargenomen myelinebuizen had in alle gevallen hetzelfde teken – negatief ten opzichte van de lengterichting van de myelinebuis –, dus zodanig, dat de lange as van de indexellips loodrecht staat op de lengterichting van de myelinebuis. De oriëntatie van de

1) Kruyt, H. R., Koll. Ztschr., 99, 244, 251 (1942).

Kruyt, H. R., Vermaas, D., und Hermans, P. H., Koll. Ztschr., 100, 111 (1942).
Vermaas, D., Academisch proefschrift, Utrecht, 1941.

2) Björnstahl, Y., Physics, 6, 257 (1945).

3) Bungenberg de Jong, H. G., ongepubliceerd werk; persoonlijke mededelingen.

4) Bungenberg de Jong, H. G., and Weyzen, W. W. H., Proc. Kon. Acad. v. Wetensch., 52, 783, 794 (1949); *ibid.* 54B, 81 (1951).

moleculen in een myelinebuis is zodanig, dat de koolstofketens van de moleculen radiaal staan om de as van de myeline¹). Men kan dus zeggen, dat de „indexellips van een molecuul” van de door ons tot dusverre onderzochte associatiecolloïden K-oleaat, T-pol, cetavlon en lecithine met de lange as parallel aan de koolstofketen van de moleculen ligt.

4. *Keuze uit de drie anisotrope micelsoorten, die voor de oriëntatie-dubbelbreking sensu stricto van elastisch-visceuze oleaatsystemen in aanmerking komen.*

Wij zijn nu zo ver gevorderd, dat wij op grond van de ligging van de indexellips, waargenomen in drie onderling loodrechte richtingen, tot een keuze kunnen komen, welke van de drie anisotrope micelsoorten: balkvormige-, plaatvormige- en cilindrische micel (zie afdeling A van deze discussie), aanwezig is in elastisch-visceuze zeep-systemen. Deze drie vormen van micellen, die in aanmerking komen, zijn schematisch in beeld gebracht in figuur 37 op pag. 91.

De geometrische vorm van de micellen en de stand van de koolstofketens van de moleculen daarin, is als volgt:

Figuur 37 I: De micellen hebben de vorm van balkjes. De koolstofketen is geplaatst in de lengterichting van de micel. Deze micel zullen we de balkvormige micel noemen. Dit is de soort van micel, die gewoonlijk wordt aangenomen in hoog geconcentreerde zeepoplossingen zonder zout.

Figuur 37 II: De micellen hebben de vorm van plaatjes. Door stapeling van deze soort zou de onder I genoemde micel kunnen ontstaan. Bij deze micelsoort staat echter de koolstofketen loodrecht op de langste afmeting (lengte en breedte) van het plaatje.

Figuur 37 III: De micellen hebben de vorm van cylinders, met radiaal geplaatste koolstofketen.

Gaan we nu na hoe de stand van de indexellips zal worden bij oriëntatie van deze soorten micellen, hierbij uitgaande van het feit, dat de langste afmeting van de micel zich ongeveer parallel zal stellen met de richting van de stroomlijnen, dan krijgen we:

A, tussen de concentrische cylinders van het apparaat volgens Kundt: bij middelmatige snelheidsgradiënt zal er bij alle drie de mogelijkheden een eindige oriëntatiehoek optreden; bij ideale oriëntatie zal de micel parallel aan de stroomlijnen liggen en daarmee de uitdoeringshoek gelijk aan nul zijn. In het geval van balkjes moet dan de lange as van de indexellips liggen in de oriëntatierichting. In het geval

¹) Frey-Wyssling, A., *Submicroscopic Morphology of Protoplasm and its Derivatives*, Interscience Publishers, New York, 1942.

van platen of cylinders, zal hij loodrecht op de oriëntatierichting staan.

B, tussen de twee in tegengestelde zin draaiende glasplaten: hier hebben we te maken met een snelheidsgradiënt in twee richtingen. Van binnen naar buiten is één snelheidsgradiënt en van boven naar beneden is een veel grotere snelheidsgradiënt. De hoofdoriëntatierichting is circulair. De cylinders en balkjes oriënteren zich circulair. Dit wil zeggen, dat als de micellen balkjes waren, de lange as van de indexellips circulair zou moeten lopen. In het geval van cylinders zou de indexellips radiaal moeten staan. De oriëntatie van plaatvormige micellen is hier gecompliceerder. Men is geneigd aan te nemen, dat een plaatvormige micel zich evenwijdig aan de glasplaten zou stellen. Dit is echter niet waar. Door de aanwezigheid van de tweede snelheidsgradiënt zal een plaatvormige micel zich in een tussenstand tussen verticaal en horizontaal bevinden. Wat we dus in dit geval van de dubbelbreking verwachten is een radiaal staande lange as van de indexellips en een betrekkelijk zwakke dubbelbreking.

C, de stroming in een buis, gezien in de lengterichting: bij niet te snelle stroming zullen de micellen zich onder een eindige hoek op de stroomlijnen plaatsen, bij snellere stroming evenwijdig aan de stroomlijnen. Voor balkvormige micellen zou de dubbelbreking dan worden: oorspronkelijk de lange as van de indexellips radiaal en de sterkte der dubbelbreking afnemend tot isotropie bij snelle stroming. Voor cilindervormige micellen zou het beeld worden: oorspronkelijk lange as van de indexellips circulair – we zien dan immers van de radiaal in het buisje staande koolstofketens de projectie – en de sterkte der dubbelbreking afnemend tot isotropie bij snelle stroming. Voor plaatvormige micellen – welke zich ongeveer parallel met de wanden van het buisje zullen stellen – zullen we een langzaam met de stroming in sterkte toenemende dubbelbreking zien, waarbij de lange as van de indexellips radiaal moet komen te staan.

De boven besproken verwachtingen voor de gevallen A, B en C zijn in figuur 38 schematisch weergegeven¹⁾.

¹⁾ In de schematische tekeningen van fig. 38 is voor de oriëntatie in het apparaat volgens Kundt een willekeurige hoek van uitdoving genomen. In de schemata voor de andere toestellen is dit niet het geval. In deze toestellen kan namelijk geen hoek van uitdoving bestaan. Dit kan men inzien als men de oriëntatie van de deeltjes nader beschouwt. Het blijkt dan dat in het geval van de twee roterende glasplaten de hoek tussen de oriëntatierichting van de deeltjes en de stroomlijnen zal liggen in het vlak door de voortplantingsrichting van het licht en de stroomlijnen. We moeten in dat geval een van de assen van de indexellips altijd parallel aan de stroomlijnen vinden. Op analoge wijze kan men beredeneren dat we in het geval van de stroming door een buis, gezien in de lengterichting, altijd een van de assen van de indexellips radiaal in de buis zullen moeten vinden. Er kan dus geen sprake zijn van het meten van een uitdovinghoek in een van de twee hulpapparaten. Alleen de sterkte van de dubbelbreking kan bij de twee hulptoestellen variëren afhankelijk van de snelheidsgradiënt.

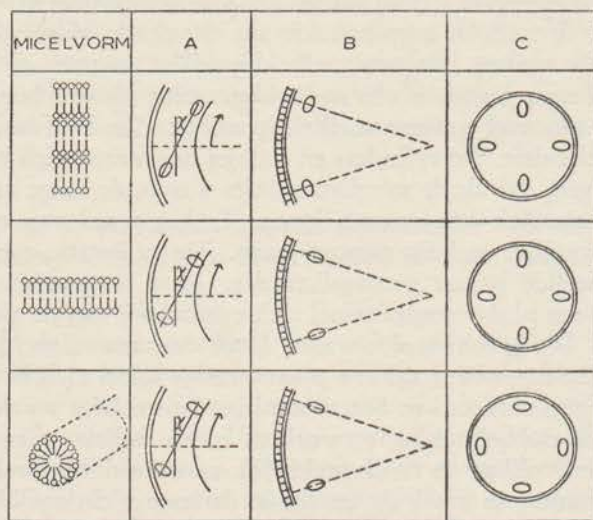


Fig. 38. Zie tekst

Van deze drie gevallen is slechts één model van micellen in volkomen overeenstemming met de experimentele resultaten en wel de plaatvormige micel. Dit laatste wordt gedemonstreerd door een vergelijking met figuur 39, welke de stand van de indexellips aangeeft, zoals die door ons werd vastgesteld met behulp van het gipsplaatje Rood I (zie Hoofdstuk IV, paragraaf 3).

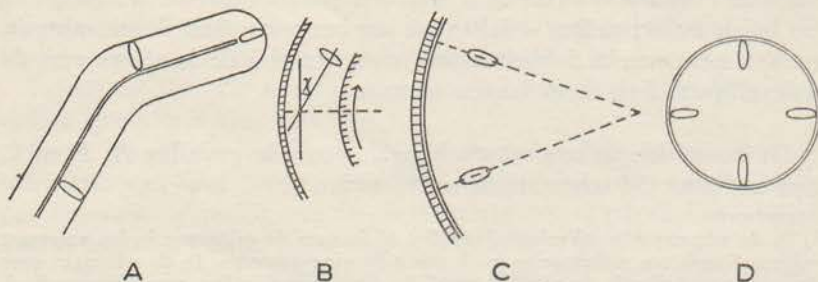


Fig. 39. Stand van de indexellips in: A. myelinebuis, B, C en D in drie onderling loodrecht richtingen zoals waargenomen aan elastisch-visceuze oleaatsystemen

De beide andere modellen zijn met de experimentele resultaten in tegenspraak. Hierdoor voelen we ons gerechtigd aan te nemen, dat de micellen van de elastische oleaatsystemen zijn opgebouwd als in figuur 37 II is aangegeven: plaatvormige deeltjes dus, bestaande uit dubbelbladen van oleaatmoleculen.

C. De structuur van elastische zeepssystemen.

Nu wij aan het slot van afdeling B geconcludeerd hebben, dat de stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuze zeepssystemen berust op de oriëntatie van plaatvormige micellen, zou men geneigd zijn de door Peterlin en Stuart aangegeven modificatie van de theorie van Boeder (zie ook hoofdstuk III, paragrafen 3 en 5) voor plaatvormige deeltjes quantitatief toe te passen, bijvoorbeeld voor de berekening van het aantal zeepmoleculen in de micel. Hiertegen bestaan echter bezwaren. Immers, deze theorieën gaan uit van rigide deeltjes zonder onderlinge interactie. Uit vele eigenschappen van elastisch-visceuze zeepssystemen blijkt echter, dat er wel degelijk rekening dient te worden gehouden met een onderlinge interactie van de deeltjes. Feiten, waaruit dit laatste blijkt, zijn onder anderen:

1. Het optreden van elastische eigenschappen.
2. De hoge viscositeit van de systemen, en het verloop van de viscositeit met de aangelegde schuifspanning. Bij toenemende schuifspanning treedt er in twee stappen een val van de viscositeit op, waaruit geconcludeerd worden kan, dat er een afbraak van een in het systeem bestaande structuur tot stand komt onder invloed van de aangelegde schuifspanning. Deze structuur wordt in twee stappen afgebroken.
3. In het algemeen is de snelheidsgradiënt, nodig om de uitdovingshoek tot een zekere waarde te doen dalen, des te kleiner, naarmate de demping van het onderzochte systeem kleiner is.
4. Daar, waar de experimentele resultaten zulks toelaten, kan men zelfs een quantitatief verband aantonen van stromingsdubbelbreking en elastische eigenschappen (zie Hoofdstuk VI).

Bij het ontwikkelen van een idee omtrent de structuur van elastisch-visceuze oleaatsystemen kunnen we ons nu laten leiden door het feit, dat in de theorie van de elasticiteit van macromoleculaire gelen de aanwezigheid van knooppunten in een structuur vereist is.

Een en ander geeft aanleiding tot de veronderstelling, dat in elastisch-visceuze oleaatsystemen een zich door het gehele systeem uitstreckende driedimensionale structuur aanwezig is, waarvan onderling samenhangende plaatvormige micellen de bouwstenen zijn.

Op het eerste gezicht lijkt het feit, dat bij onze metingen bij kleine snelheidsgradiënten de uitdovingshoek met 45° begint, meer te wijzen op de oriëntatie van onderling vrije plaatvormige micellen. Ook voor een structuur bestaande uit onderling samenhangende micellen moet niettemin hetzelfde gelden. Wij zullen dit aan de hand van een figuur (figuur 40) in het kort uiteenzetten.

Figuur 40A geeft een schematische voorstelling van een netwerk

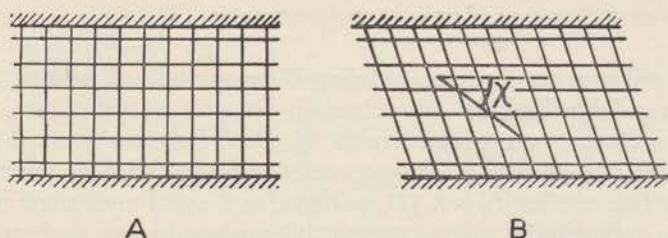


Fig. 40. Zie tekst

van staafvormige deeltjes (of plaatvormige deeltjes in doorsnede), dat is geplaatst tussen twee vlakken, welke evenwijdig ten opzichte van elkaar verschoven kunnen worden. Deze vlakken worden gedacht loodrecht op het vlak van tekening, de waarnemingsrichting eveneens.

Ook wanneer de, het netwerk samenstellende, deeltjes op zichzelf anisotroop zijn, zal een structuur, zoals die in figuur 40A is weergegeven, isotroop zijn, daar de anisotropieën der structuurelementen elkaar juist opheffen.

Wordt nu een van de vlakken – en men kan deze vlakken opvatten als de wanden van de buitenste en de binnenste cylinder van het stromingsdubbelbrekingsapparaat – ten opzichte van het andere vlak verschoven, dan zal de structuur tussen deze twee vlakken vervormd worden op een manier, zoals in figuur 40B is weergegeven. Nu is de structuur niet meer isotroop, doch dubbelbrekend. De hoofdoriëntatierichting wordt nu gevormd door de bissectrice van de kleinste hoek, welke de verbindingen tussen de knooppunten van het netwerk onderling vormen. De uitdovingshoek is de hoek tussen de hoofdoriëntatierichting en de stroomlijnen. Uit figuur 40 zal nu verder zonder meer duidelijk zijn dat bij een oneindig kleine verplaatsing van het ene vlak ten opzichte van het andere de limietwaarde van de uitdovingshoek – de kleinste hoek tussen de hoofdoriëntatierichting en de stroomlijnen dus – ook in het geval van een door stroming vervormde structuur zoals in figuur 40 is aangegeven, 45 graden is. Het is gemakkelijk in te zien, dat voor een wanordelijke structuur, die in rust isotroop is, maar toch uit onderling samenhangende anisotrope elementen bestaat, hetzelfde gelden moet.

Wij concluderen dus, dat de stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuze oleaatsystemen tot stand komt door deformatie van een driedimensionale structuur en de daardoor ontstane oriëntatie van samenhangende structuurelementen. Deze structuur moet betrekkelijk ijel zijn, daar er reeds bij een systeem van 0.2% oleaat duidelijk waarneembare elastische eigenschappen optreden.

Het bovenstaande geeft ons aanleiding de structuur van elastisch-visceuze oleaatsystemen voor te stellen als een driedimensionaal ijl netwerk, waarbij de verbindingen tussen de knooppunten bestaan uit plaatvormige micellen.

Tenslotte dienen we ons nog een meer gepreciseerd idee te geven omtrent de aard van dit driedimensionale netwerk.

In de eerste plaats bestaat hierover de zienswijze van Booij¹⁾. Hij stelt zich de vorming van knooppunten tussen de micellen aldus voor: plaatselijk op de micellen, en wel op plaatsen, waar de lading van de micel sterk door kationen is afgeschermd, kan een onderlinge hechting van de micellen optreden. Op deze wijze kan dan een samenhangend netwerk gevormd worden. Men zie ook figuur 41A, welke aan het werk van Booij is ontleend.

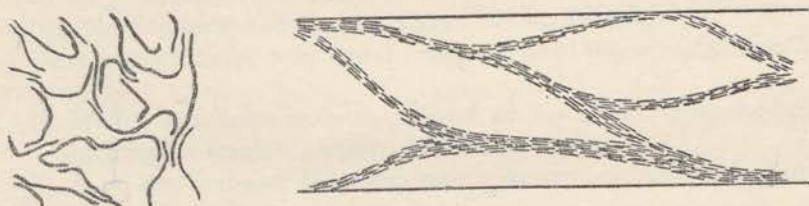


Fig. 41. Schema van de structuur van elastisch-visceuze oleaatsystemen, Links: structuur volgens Booij; Rechts: structuur volgens Bernal en Fankuchen

In de tweede plaats zouden we kunnen aanknopen bij de door Bernal en Fankuchen²⁾ voorgestelde structuur van gelen van virus-sen. Deze auteurs wijzen op de mogelijkheid van gelvorming door staaf- of plaatvormige eiwitmoleculen op de in figuur 41B aangegeven wijze, waarbij de staaf- of plaatvormige deeltjes op een zekere afstand van elkaar georiënteerd worden vastgehouden door „long range forces”. Wij zouden ons dus de structuur van elastisch-visceuze oleaatsystemen op een analoge wijze kunnen voorstellen, waarbij de plaatvormige eiwitmoleculen vervangen zijn door plaatvormige zeepmicellen. Dit laatste wordt in beeld gebracht in figuur 41B, welke aan het werk van deze auteurs is ontleend.

Hoewel we de voor onze systemen aangepaste zienswijze van Bernal en Fankuchen niet uit kunnen sluiten, biedt naar onze mening toch de door Booij voorgestelde structuur betere aanknopingspunten voor de verklaring van de elastische verschijnselen. Bij deze structuur is het begrijpelijk, waarom de zoutconcentratie zulk een grote rol speelt. Booij komt tot de conclusie, dat bij toenemende zoutconcentratie het

¹⁾ Booij, H. L., in Kruyt, H. R., Colloid Science, Vol. II, pag. 681 e.v., Elseviers Publ. Comp., Amsterdam, 1949.

²⁾ Bernal, J. D. and Fankuchen, I., J. Gen. Phys., 25, 111 (1941).

aantal knooppunten moet toenemen. Dit is in overeenstemming met de stijging van de G-waarde bij stijgende zoutconcentrate. De invloed van een toegevoegd zout is op het gemodificeerde structuurmodel van Bernal en Fankuchen onduidelijk. Bovendien is het niet duidelijk, hoe in dat geval de aard van de knooppunten eigenlijk is. Derhalve verdient onzes inziens de door Booi voorgestelde structuur de voorkeur.

Samenvatting

Tijdens de bestudering der rheologie (viscositeit, elasticiteit) van elastisch-visceuze oleaatsystemen door Bungenberg de Jong en medewerkers (1948-1951) werd terloops waargenomen, dat deze systemen een sterke stromingsdubbelbreking vertoonden.

In dit proefschrift vormt het systematisch onderzoek van de stromingsdubbelbreking van deze systemen het hoofdonderwerp.

De vraagstellingen, wier beantwoording werd nagestreefd, zijn de volgende:

- 1) Welke variabelen oefenen invloed uit op de stromingsdubbelbreking en hoedanig is hun invloed?
- 2) Is er een verband aanwezig tussen de stromingsdubbelbreking en de elastische eigenschappen?
- 3) Welke structuur van de elastisch-visceuze oleaatsystemen volgt uit de experimentele resultaten?

Voor de beantwoording der vraagstellingen 1) en 2) is het nodig quantitative metingen der stromingsdubbelbreking te doen. Een apparaat, dat zulks veroorlooft, is oorspronkelijk door Kundt aangegeven. Het bestaat uit een buitenste holle cylinder, waarbinnen concentrisch een binnenste massieve cylinder is geplaatst, welke om zijn as geroteerd worden kan. De dubbelbreking wordt waargenomen door vensters in bodem en deksel van de buitenste cylinder en met behulp van twee polaroidplaatjes, welke respectievelijk onder en boven de buitenste cylinder zijn aangebracht. Het voor ons onderzoek gebouwde apparaat (fig. 4) is speciaal ingericht voor het meten bij kleine en zeer kleine snelheidsgradiënten, hetwelk in verband met de aard van de te onderzoeken systemen noodzakelijk is.

Gemeten werden bij elk onderzocht systeem de uitdovingshoek χ en de sterkte van de dubbelbreking Δ (uitgedrukt in het gangverschil tussen buitengewone en gewone straal), beiden als functie van de snelheidsgradiënt γ .

In verband met vraagstelling 2) werden aan alle op stromingsdubbelbreking te onderzoeken systemen van te voren de elastische eigenschappen bepaald met behulp van de door Bungenberg de Jong en medewerkers vroeger reeds beschreven technieken. Gemeten werden de periode en de demping van de rotatietrilling in volledig met het

systeem gevulde bolvormige vaten. Hieruit werden dan berekend de schuifmodulus voor elastische vervorming G en het logaritmisch decrement A .

Bij de beantwoording van vraagstelling 3) was het onder meer nodig niet alleen de ligging van de indexellips in de gebruikelijke waarnemingsrichting van het apparaat volgens Kundt te kennen, doch ook in twee hierop loodrecht staande richtingen. Hiertoe werden twee hulpapparaten geconstrueerd (fig. 5). Hun inrichting is eenvoudig, zodat geen quantitative metingen met deze hulpapparaten verricht kunnen worden.

De voornaamste uitkomsten, betrekking hebbende op de in het begin genoemde vraagstellingen, zijn de volgende:

Vraagstelling 1.

1. Voor elk onderzocht systeem is bij zeer kleine snelheidsgradiënt de hoek van uitdoving 45° , en het gangverschil gering. Bij verhoging van de snelheidsgradiënt daalt de hoek van uitdoving – in sommige gevallen kan een waarde van nul graden worden bereikt – en neemt het gangverschil toe (fig. 21 en 22). Bij zwak elastische systemen is de curve, welke de hoek van uitdoving weergeeft als functie van de aangelegde snelheidsgradiënt, een min of meer S-vormige curve (fig. 10). Bij sterk elastische systemen is deze curve gecompliceerder en treedt er een plateau in op (fig. 21). Het voorkomen van dit plateau wordt geweten aan het verloop van de viscositeit van de systemen als functie van de aangelegde snelheidsgradiënt, zodat bij een zekere kritische hoeksnelheid van de binnenste cylinder (welke voor de verschillende systemen verschillend is) de snelheidsgradiënt in het midden van de spleetvormige ruimte tussen de beide cylinders in feite onafhankelijk wordt van de rotatiesnelheid van de rotor.

2. Als methode van onderzoek van een variabele is in dit proefschrift de volgende procedure toegepast:

Van een reeks van oleaatsystemen, waarin de te onderzoeken variabele (bijvoorbeeld de zoutconcentratie), wordt gevarieerd, werd, na de bepaling van de elastische eigenschappen van elk der systemen, de uitdovingshoek χ en het gangverschil Δ als functie van de snelheidsgradiënt γ onderzocht in het apparaat volgens Kundt. De verkregen waarden werden in grafieken uitgezet. Vervolgens werden bij bepaalde waarden van de uitdovingshoek of het gangverschil doorsneden gemaakt door de aldus verkregen grafieken en werd afgelezen bij welke snelheidsgradiënten deze bepaalde waarden van uitdovingshoek of gangverschil werden bereikt. Deze uit de oorspronkelijke grafiek afgelezen waarden van de snelheidsgradiënt werden nu in een nieuwe grafiek geplaatst, waarin op de ordinaat de snelheidsgradiënt

wordt gegeven, en op de abscis de variabele (in het onderhavige geval dus de zoutconcentratie). In deze afgeleide grafieken is, met het oog op het later te beschrijven verband tussen stromingsdubbelbreking en elastische eigenschappen (zie onder de beantwoording van vraagstelling 2), de logaritmische van de snelheidsgradiënt van beneden naar boven afnemend uitgezet (fig. 11, 14, 17, 19, 23, 25).

3. De variabelen, welke in hoofdzaak werden onderzocht, zijn: de zoutconcentratie (steeds werd Kaliumcitraat gebruikt), de oleaatconcentratie, de temperatuur en de invloed van een hogere alcohol, met name n-hexylalcohol. We zullen in het kort hun invloed bespreken in termen van de hierboven besproken onderzoekmethode.

a) Invloed van de zoutconcentratie bij constante oleaatconcentratie. In niet of slechts weinig zout bevattende systemen was met de door ons gebruikte apparatuur geen stromingsdubbelbreking waar te nemen. Bij hogere zoutconcentraties (van ongeveer 0.7 N K-citraat af) was dat wel het geval. Het blijkt, dat met stijgende zoutconcentratie aanvankelijk de snelheidsgradiënt, nodig om de hoek van uitdoving tot een zekere waarde te doen dalen, kleiner wordt. Dit gaat zo door tot een zoutconcentratie van 1.40 N K-citraat. Daarboven wordt de snelheidsgradiënt, nodig om de uitdovingshoek tot een zekere waarde te doen dalen, weer groter (fig. 11, 14, 17, 19, 23, 25). Bij een zoutconcentratie van ruim 2 N K-citraat coacerveerden onze systemen bij de gebruikte onderzoekings temperatuur (25° C), waardoor ze niet meer direct voor onderzoek toegankelijk waren.

b) Invloed van de oleaatconcentratie bij constante zoutconcentratie. Het blijkt, dat bij toenemende oleaatconcentratie de snelheidsgradiënt, nodig om de hoek van uitdoving tot een zekere waarde te doen dalen, kleiner wordt.

c) Invloed van de temperatuur.

Bij stijgende temperatuur wordt de snelheidsgradiënt, nodig om de uitdovingshoek tot een zekere waarde te doen, groter (fig. 27).

d) Invloed van een toegevoegde hogere alcohol. Deze invloed is bij verschillende zoutconcentraties schijnbaar verschillend. Beschrijven we de invloed van n-hexylalcohol als functie van de zoutconcentratie, dan kunnen we zeggen, dat het maximum, dat optreedt in de afgeleide grafieken (zie boven sub 2), waarin uitgezet staat de snelheidsgradiënt als functie van de zoutconcentratie, lager wordt en tevens wordt verschoven naar het gebied van kleinere zoutconcentraties (fig. 31).

4. De waarde van het gangverschil neemt toe met de snelheidsgradiënt. De invloed van de verschillende variabelen op de waarde van de snelheidsgradiënt, waarbij een zekere waarde van het gangverschil wordt bereikt, is in beginsel dezelfde als die, welke hierboven werd beschreven voor de hoek van uitdoving (fig. 12, 15, 20, 24, 26).

Vraagstelling 2.

De vraag, of er verband bestaat tussen de stromingsdubbelbreking en de elastische eigenschappen, kan bevestigend worden beantwoord. Men kan hierover het volgende opmerken:

1) Steeds ziet men, dat de snelheidsgradiënt, nodig om de uitdovingshoek tot een bepaalde waarde te doen dalen, kleiner is, naarmate de demping van het onderzochte systeem kleiner is.

2) Bij constante zoutconcentratie en toenemende oleaatconcentratie (C_{ol}) vindt men

$$\sqrt{1/\gamma} = p(C_{ol} - q) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin: γ = de snelheidsgradiënt, nodig om de uitdovingshoek tot een zekere waarde te doen dalen; p en q zijn twee constanten.

Deze betrekking is analoog aan de vroeger gevonden betrekking:

$$\sqrt{G} = a(C_{ol} - b) \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Het blijkt dat b en q identiek zijn, zodat volgt:

$$\sqrt{1/\gamma} = p/a \sqrt{G} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

met andere woorden: bij constante zoutconcentratie is de snelheidsgradiënt, nodig om de uitdovingshoek χ tot een zekere waarde te doen dalen, omgekeerd evenredig met de elasticiteitsmodulus G van het onderzochte systeem. Deze formule geldt voor alle zoutconcentraties, maar de getalswaarde van p/a is nog een functie van de zoutconcentratie.

3) Bij constante oleaatconcentratie en toenemende zoutconcentratie geldt in een bepaald traject van zoutconcentraties, en wel de opstijgende tak van de $1/\Delta$ - $f(C_{zout})$ -curve, welke dus de zoutconcentraties van 0.7 tot 1.4 N K-citraat omvat:

$$1/\gamma = k.G/\Delta \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

De in deze formule voorkomende constante k is nog afhankelijk van de oleaatconcentratie.

4) Er is eveneens een duidelijk verband tussen de snelheidsgradiënt, waarbij een zekere waarde van het gangverschil Δ wordt bereikt, en de elastische eigenschappen. Met name geldt ook hier duidelijk het kwalitatieve verband met de demping: hoe kleiner de demping van een systeem, des te kleiner is ook de snelheidsgradiënt, waarbij een zekere waarde van het gangverschil Δ wordt bereikt. Daar de experimentele meetfout van het gangverschil veel groter is dan de meetfout van de uitdovingshoek, kan men het kwantitatieve verband van Δ , G en Δ hier niet zo fraai aantonen. Dat hier (bij constante Δ) tussen $1/\gamma$, G en Δ dezelfde betrekkingen bestaan als sub 2) en 3) voor deze grootheden (bij constante χ) zijn aangegeven, kan vermoed

worden uit het feit, dat bij eerste benadering voor verschillende systemen bij een bepaalde waarde van de uitdovingshoek steeds een bepaalde waarde van het gangverschil wordt gevonden.

Vraagstelling 3.

Teneinde tot een idee te komen omtrent de structuur van elastisch-visceuze oleaatsystemen, werd nagegaan, hoe de stand van de indexellips is in drie onderling loodrechte richtingen (fig. 39). Dit blijkt te zijn:

- 1) In het apparaat volgens Kundt: lange as van de indexellips loodrecht op de oriëntatierichting.
- 2) Tussen twee, met gelijke doch tegengestelde snelheid draaiende, ronde glasplaten, en gezien loodrecht op het oppervlak van deze platen: lange as van de indexellips radiaal ten opzichte van de glasplaten.
- 3) Gezien in de lengterichting van een buis, waardoor het systeem stroomt: lange as over de indexellips radiaal ten opzichte van de buis.

Hieruit kan men de conclusie trekken dat de stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuze oleaatsystemen teweeggebracht wordt door de oriëntatie van anisotrope deeltjes. Weliswaar zijn er twee andere soorten van dubbelbreking, maar deze kunnen worden uitgesloten. Het zijn: spanningsdubbelbreking, welke in gelen en gelachtige systemen niet bestaanbaar wordt geacht, en structuurdubbelbreking (plaatjes- resp. staafjesdubbelbreking ofwel dubbelbreking volgens het type van Wiener). Ook deze laatste kan worden uitgesloten, daar in het geval van plaatjes zowel als van staafjes een andere ligging van de indexellips zou moeten worden gevonden dan experimenteel gevonden werd.

Uit waarnemingen van de dubbelbreking van myelinebuizen van oleaten kan men de conclusie trekken, dat bij een associaat van oleaatmoleculen de lange as van de indexellips evenwijdig is met de lengterichting van de koolstofketens van de oleaatmoleculen in dat associaat.

De combinatie van deze gevolgtrekking met de conclusie omtrent de aard van de stromingsdubbelbreking van elastisch-visceuze oleaatsystemen staat toe te concluderen, dat de stromingsdubbelbreking van deze systemen teweeggebracht wordt door de oriëntatie van plaatvormige micellen, welke bestaan uit dubbelbladen van oleaatmoleculen, waarin de koolstofketens der moleculen loodrecht staan op het oppervlak van het dubbelblad. Wij vinden dus hier een bevestiging van de door Booi opgestelde hypothese, dat in elastisch-visceuze oleaatsystemen plaatvormige micellen aanwezig zijn. Booi neemt plaatvormige micellen ook aan in zeepcoacervaten, hetgeen door onze

experimenten (ligging van de indexellips in drie onderling loodrechte richtingen) eveneens bevestigd werd.

Het nauwe verband, dat bestaat tussen de stromingsdubbelbreking en de elastische eigenschappen (zie onder vraagstelling 2) leidt tot de conclusie, dat deze plaatvormige micellen onderling samenhangen tot een driedimensionale, ijle structuur.

In dit verband worden tenslotte twee hypothesen besproken, en wel:

- A. De zienswijze van Booij, volgens welke de knooppunten van het driedimensionale netwerk zouden gevormd worden door plaatselijke contacten tussen de micellen onderling. (fig. 41)
- B. De voor onze systemen aangepaste zienswijze van Bernal en Fankuchen, volgens welke de micellen op enige afstand van elkaar worden vastgehouden door „long range forces”, en de zo ontstane balken tot een (anastomoserend) driedimensionaal netwerk verbonden zijn. (fig. 41)

Omdat de zienswijze van Booij betere aanknopingspunten biedt voor de verklaring van de grote invloed van de zoutconcentratie op de elastische eigenschappen, wordt aan deze laatste de voorkeur gegeven.

Summary

In the course of their studies on elastic properties of viscous-elastic oleate systems (1948-1951) Bungenberg de Jong and coworkers observed that these systems showed a strong streaming birefringence. The streaming birefringence of these systems is the main subject of this thesis.

An answer to the following questions was aimed at:

- 1) Which factors do influence the streaming birefringence and how is their effect?
- 2) Does any relation exist between streaming birefringence and elastic properties?
- 3) What consequences do follow from the experimental results for the structure of elastic-viscous systems?

In order to give an answer to questions 1) and 2) it is essential to measure the streaming birefringence quantitatively. An apparatus, which has originally been pointed out by Kundt, permits these measurements. Its main components are a hollow outer cylinder in which a solid inner cylinder is placed concentrically. The latter can be rotated around its axis. Birefringence can be observed through glass windows in both bottom and top of the outer cylinder and with the aid of two polaroids, which have been mounted under and above the outer cylinder respectively. The apparatus build for our studies (fig. 4) was especially constructed for measurements at low and very low velocity gradients. This is essential as viscous-elastic systems show clearly observable streaming birefringence at very low velocity gradients only. Of each system the extinction angle χ and the double refraction Δ (the latter expressed in the phase difference of ordinary and extraordinary rays) were measured both as a function of the velocity gradient γ .

In order to be able to give an answer to question 2) the elastic properties of each system were measured beforehand. This was done by means of the techniques as indicated in earlier publications of Bungenberg de Jong and coworkers. The quantities which are measured, are: period and damping of the rotational oscillation in completely filled spherical vessels. Out of these the shearmodulus G and the logarithmic decrement A can be evaluated.

In order to give an answer to question 3) the construction of two more apparatuses was necessary. They served to determine the position of the index ellipse as seen in directions perpendicular to the normal observational direction of the Kundt apparatus. They are but simple apparatuses and do not permit any quantitative measurements (fig. 5).

The main results bearing a relation to the questions mentioned above are:

Question 1.

1. At very low velocity gradient an extinction angle of 45° and a small double refraction is always observed. The extinction angle decreases with increasing velocity gradient and the double refraction increases. The curve, which gives the extinction angle as a function of the velocity gradient is an S-shaped curve for the systems having no strong elastic properties (fig. 10). For systems with stronger elastic properties this curve is more complicated and a horizontal part may be seen in it (fig. 21). The occurrence of a horizontal part is attributed to the behaviour of the viscosity of the systems as a function of the velocity gradient. At a certain critical velocity gradient a rapid fall of the viscosity occurs. Now, at a certain critical angular velocity of the inner cylinder – the latter is different for different systems – the velocity gradient in the middle of the annular space between the two cylinders will be virtually independent of the angular speed of the rotor.

2. In this thesis the following procedure has been applied for the investigation of the influence exerted by a number of variables.

After the determination of the elastic properties of a series of oleate systems in which a factor is varied (e.g. the salt concentration) the extinction angle χ and the double refraction Δ were measured as a function of the velocity gradient for each system. This was done in the Kundt apparatus. Values so obtained were plotted in graphs. At certain values of the extinction angle or the double refraction a cross section of these graphs was made. One can then read off at which velocity gradients these certain values of extinction angle and double refraction are attained. Now one can make a new graph in which the velocity gradient (at which certain values of χ and Δ are attained) is plotted against the variable factor (in the case mentioned the salt concentration). In the graphs which are thus derived from the original ones the logarithm of the velocity gradient has been plotted as a decreasing quantity from bottom to top (figs. 11, 14, 17, 19,

23, 25). This has been done for an easy comparison of these graphs with the graphs in which the damping has been plotted as a function of the salt concentration (see question 2).

3. The following variables have been studied: oleate concentration, salt concentration, temperature, addition of a higher alcohol *in casu* n-hexylalcohol. As a salt K-citrate was used throughout. We will discuss briefly the influence of the variables mentioned above in terms of the method of investigation which was outlined above.

a) Influence of the salt concentration at constant oleate concentration.

No streaming birefringence was observable with the aid of our apparatuses in systems containing no or little K-citrate. From 0.7 N onward, streaming birefringence is observable. With increasing salt concentration the velocity gradient at which the extinction angle is lowered to a certain value, decreases. This appears to be the case from 0.7 to 1.4 N K-citrate. At higher salt concentrations the velocity gradient at which the extinction angle is lowered to a certain value, increases again (figs. 11, 14, 17, 19, 23, 25). At a salt concentration of just over 2 N K-citrate our systems did separate into a coacervate and its equilibrium liquid (at 25° C). This makes them inaccessible to direct research.

b) Influence of the oleate concentration at constant salt concentration. The velocity gradient by which the extinction angle is lowered to a certain value, decreases with increasing oleate concentration.

c) Influence of the temperature.

The velocity gradient by which the extinction angle is lowered to a certain value, increases with increasing temperature (fig. 27).

d) Influence of a higher alcohol.

The influence of a higher alcohol depends on the salt concentration. One obtains the following picture of the influence of a higher alcohol as a function of the salt concentration: the maximum occurring in the derived graphs (see sub 2) in which the velocity gradient is plotted against the salt concentration, decreases and is shifted to lower salt concentrations (fig. 31).

4. The value of the double refraction increases with increasing velocity gradient. The velocity gradient by which a certain double refraction is brought about, is affected in the same way by different variables as is the velocity gradient by which the extinction angle is lowered to a certain value (figs. 12, 15, 20, 24, 26).

Question 2.

The question whether or not any relation exists between streaming birefringence and elastic properties, can be answered in the affirmative. Distinctive features of this relationship are:

1) The velocity gradient by which the extinction angle is lowered to a certain value is smaller as the damping of the system concerned is smaller.

2) The following relation is found at constant salt concentration and increasing oleate concentration (C_{ol}):

$$\sqrt{1/\gamma} = p(C_{ol} - q) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

in which γ is the velocity gradient by which the extinction angle is lowered to a certain value. p and q are constants. This relation is analogous to:

$$\sqrt{G} = a(C_{ol} - b) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Now b and q appear to be identical. It follows that:

$$\sqrt{1/\gamma} = p/a \cdot \sqrt{G} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

or in words: at constant salt concentration the velocity gradient by which the extinction angle is lowered to a certain value, is inversely proportional to the shear modulus of the system concerned. This formula holds at all salt concentrations. The numerical value of p/a is a function of the salt concentration.

3) At constant oleate concentration and increasing salt concentration the following relationship is found:

$$1/\gamma = k \cdot G/A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

k is a constant and depends on the oleate concentration. This formula holds in a range of salt concentrations only, viz. the ascending branch of the $1/A$ - $f(C_{salt})$ -curve, comprising the salt concentrations from 0.7 up to 1.4 N K-citrate.

4) A relation between the velocity gradient by which a certain value of the double refraction is effected and the elastic properties can be demonstrated. Particularly the qualitative relation holds: the smaller the damping, the smaller the velocity gradient by which a certain value of the double refraction is brought about. The measuring fault (inherent in the technique of measurements) of the double refraction is much greater than the probable error of the repeated measurements of the extinction angle. Therefore a quantitative relationship between Δ , G and A cannot be demonstrated easily. Presumably the same quantitative relations occur between G , A and $1/\gamma$ at constant Δ as those holding for G , A and $1/\gamma$ at constant χ as indicated above. This can be suspected from the fact that approximately

a certain value of the double refraction is found to correspond with a certain value of the extinction angle.

Question 3.

In order to get an insight into the structure of viscous-elastic oleate systems, the position of the index ellipse was determined relative to the streamlines as seen in three directions perpendicular to each other. This position is:

1. In the apparatus for measuring streaming birefringence: the long axis of the index ellipse perpendicular to the direction of orientation.

2. Between two glass plates the one of which is rotated clockwise and the other one is rotated anticlockwise with the same angular velocity (observational direction perpendicular to the glass plates): the long axis of the index ellipse radially with respect to the glass plates.

3. In a tube through which the system flows as seen lengthwise: the long axis of the index ellipse radially with respect to the tube.

One can conclude from these observations that the streaming birefringence of elastic-viscous oleate systems is caused by the orientation of anisotropic particles. Other types of double refraction can be excluded. These are: strain double refraction and structural double refraction (platelet or rodlet double refraction or Wiener double refraction). Strain double refraction is considered not to occur in gels. Structural double refraction would give rise to positions of the index ellipse which are not in agreement with the experimentally determined positions.

One can conclude from observations of double refraction of myelinic tubes of oleate that in an organized structure of oleate molecules the long axis of the index ellipse is parallel to the hydrocarbon chains of the oleate molecules in the organized structure.

Combination of this conclusion with the conception concerning the nature of the streaming birefringence of elastic-viscous oleate systems permits us to conclude that the streaming birefringence of these systems is brought about by orientation of platelike micelles. These micelles consist of double layers of oleate molecules, in which the hydrocarbon chains of the molecules are placed perpendicular to the surface of the double layer.

So the hypothesis of Booij is confirmed, in which it is postulated, that platelike micelles are present in elastic-viscous oleate systems. Booij assumes platelike micelles to exist in soap coacervates as well. This was also confirmed by our experiments (determination of the

position of the index ellipse in three directions perpendicular to each other).

The close relationship between streaming birefringence and elastic properties (see question 2) leads to the conclusion that the platelike micelles form a coherent three dimensional structure.

Two conceptions are brought forward for this structure, namely:

- A. The hypothesis of Booiij. The points of junction of the three dimensional network are found by contacts between the micelles on undissociated spots (fig. 41).
- B. The hypothesis of Bernal and Fankuchen as modified to fit our systems. The micelles are hold apart at some distance and orientated with respect to one another by long range forces. In this way a three dimensional network can be build up.

The hypothesis of Booiij gives a better possibility to explain the great influence of the salt concentration on the elastic properties. To the latter is given preference therefore.

Appendix

TOELICHTING OP DE GEBRUIKTE OPTICA

1. Algemeen.

Een natuurlijke lichtstraal valt in het algemeen bij intreden in een optisch anisotroop lichaam in twee stralen uiteen, die verschillende brekingswetten volgen. Deze stralen worden onderscheiden in de gewone straal, die normale brekingswetten volgt, en de buitengewone straal, die abnormale brekingswetten volgt. Deze stralen blijken bij nader onderzoek beide rechtlijnig gepolariseerd te zijn en wel met hun polarisatievlakken ¹⁾ loodrecht op elkaar. Men kan de grootte van de brekingsexponenten, die in verschillende richtingen in een optisch anisotroop lichaam optreden, het gemakkelijkst verduidelijken door de asvectoren van ellipsoïden. Dat wil zeggen, stelt men de grootte van de brekingsindex op een bepaald punt en in een bepaalde richting voor door een lijn van een bepaalde lengte en een bepaalde richting, en doet men ditzelfde vervolgens in dezelfde verhouding voor de brekingsindices in alle richtingen uitgaande van dat punt, dan vormen de uiteinden van de aldus geconstrueerde lijnen het oppervlak van een ellipsoïd; het punt, waarvan men is uitgegaan, blijkt het zwaartepunt van de aldus geconstrueerde ellipsoïd te zijn. Het spreekt vanzelf, dat als de asvectoren, de grootte en richting dus van de hoofdassen van de ellipsoïd, zijn gegeven, men de ellipsoïd kan construeren. Uit het voorgaande volgt, dat de assen van een indexellipsoïd van een dubbelbrekend lichaam zijn gelegen in de rich-

¹⁾ Het polarisatievlak wordt gedefinieerd als het vlak, dat gebracht kan worden door de opvallende en de teruggekaatste straal op een spiegelend oppervlak, dat met de opvallende straal een hoek van 55° vormt, de zogenaamde polarisatiehoek. Lang is het een strijdvraag geweest of de lichtrillingen in het polarisatievlak vallen dan wel loodrecht daarop staan. De electromagnetische lichttheorie heeft deze strijdvraag overbodig gemaakt. Nu worden twee loodrecht op elkaar staande vectoren aangenomen, waarvan de ene, de magnetische, in het polarisatievlak valt, en de andere, de elektrische, er loodrecht op staat. Wanneer nu aan de elektrische vector de physiologische werking, die wij als licht ondervinden, wordt toegeschreven, kan men dus gevoegelijk zeggen, dat de lichtrillingen loodrecht op het polarisatievlak staan.

tingen van de maximale en minimale brekingsindices van dat anisotrope lichaam.

Ook volgt uit het voorafgaande, dat de „indexellipsoïd” van een isotroop lichaam – de brekingsindices hiervan zijn in alle richtingen gelijk – voorgesteld wordt door een bol.

Nu zijn er twee hoofdvormen van ellipsoïden, en wel twee-assige en drie-assige ellipsoïden. Twee-assige ellipsoïden zijn rotatie-ellipsoïden. Alle doorsneden loodrecht op de rotatie-as zijn hierbij cirkels; alle andere doorsneden zijn ellipsen. Bij drie-assige ellipsoïden zijn alle doorsneden evenwijdig aan één van de drie hoofdassen ellipsen. In de kristallografie is het gebruikelijk de optische assen te definiëren. Deze worden als volgt omschreven:

In het algemeen is een optische as een loodlijn, opgericht in het middelpunt van een cirkeldoorsnede door de indexellipsoïd. Daar bij rotatie-ellipsoïden alle doorsneden loodrecht op de rotatie-as van de indexellipsoïd cirkels zijn en ook alleen deze – onderling evenwijdige – doorsneden aan de gestelde voorwaarde voldoen, is bij optisch anisotrope lichamen, waarvan de indexellipsoïd een rotatie-ellipsoïd is, de rotatie-as van de indexellipsoïd tevens de optische as. Er is bij deze lichamen dus slechts één optische as te onderscheiden. Zij heten daarom optisch één-assig of uniaxiaal.

Bij drie-assige ellipsoïden is het iets ingewikkelder. Er zijn door het zwaartepunt van een drie-assige ellipsoïd twee sneden mogelijk, waarbij de doorsneden geen ellipsen, doch cirkels zijn. De loodlijnen, in het middelpunt van deze cirkels opgericht, zijn de optische assen. Men onderscheidt dus bij optisch anisotrope lichamen, twee optische assen. Zij heten daarom optisch twee-assig of biaxiaal. Een en ander is in figuur 42 in tekening gebracht.

De twee-assige kristallen zullen we verder buiten beschouwing laten, daar we steeds met één-assig anisotrope lichamen te maken zullen hebben.

Bij de rotatie-ellipsoïden kunnen we nu weer twee gevallen on-

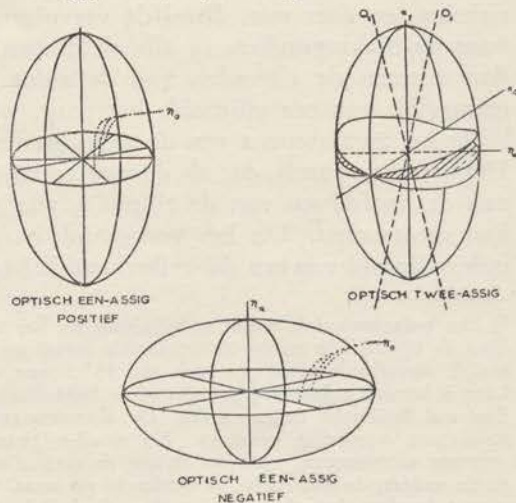


Fig. 42. Schema van drie soorten van indexellipsoïden. Verklaring zie tekst.

derscheiden, namelijk een afgeplatte rotatie-ellipsoïd en een uitgerekte rotatie-ellipsoïd (zie figuur 42).

In de kristallographie nu is het gebruikelijk een één-assig anisotroop kristal, waarvan de indexellipsoïd een afgeplatte rotatie-ellipsoïd is, als optisch negatief te bestempelen. Een stof met een uitgerekte rotatie-ellipsoïd als indexellipsoïd, noemt men optisch positief. Noemen we dus de brekingsindex in de richting van de optische as n_a en die loodrecht daarop n_o , dan kunnen we het bovenstaande als volgt uitdrukken:

$n_a > n_o$: optisch positief,

$n_a < n_o$: optisch negatief.

Bij $n_a = n_o$ hebben we een isotroop lichaam.

De indexellipsoïd is onafhankelijk van elke theorie over de aard van het licht. Zij kan eenvoudig experimenteel worden bepaald. Men kan echter de brekingsindex ook beschouwen als een functie van de optische „dichtheid” of de optische „elasticiteit”. Daarom gebruikte men vroeger betrekkelijk algemeen de zogenaamde „elasticiteits-ellipsoïd” om de optische eigenschappen van anisotrope lichamen aan te geven. De assen van deze elasticiteitsellipsoïd, ook wel ellipsoïd van Fresnel genoemd, verhouden zich als de reciproken van de assen van de indexellipsoïd. Dit geeft uit de aard der zaak zeer vaak en maar al te gemakkelijk aanleiding tot verwarringen. Men dient er zich dan ook bij het onderzoek van optische eigenschappen en met name bij het bepalen van de stand van de indexellipsoïd terdege van te vergewissen of men zich niet vergist heeft wat betreft het teken van de dubbelbreking; dit is des te meer noodzakelijk, daar op het daarvoor in de handel gebrachte vergelijkingsmateriaal (gipsplaatjes en dergelijke) nu eens deze en dan weer gene aanduiding aangebracht is.

2. Bepaling van de stand der assen van de indexellips.

In de eerste paragraaf van deze appendix werd reeds betoogd, dat een bundel natuurlijk licht bij binnentreden in een dubbelbrekend lichaam wordt gesplitst in twee rechthoekig gepolariseerde bundels, waarvan de polarisatievlakken loodrecht op elkaar staan.

Daar in natuurlijk licht de amplituden der trillingsbewegingen loodrecht op de voortplantingsrichting even groot zijn, zal dit uitéenvallen altijd gebeuren, mits aan één voorwaarde is voldaan, namelijk dat de voortplantingsrichting van het licht in het object loodrecht staat op een elliptische snede door de indexellipsoïd. Is dit niet het geval (dat wil zeggen wanneer het licht parallel met de optische as invalt), dan gedraagt zich het dubbelbrekend lichaam als isotroop en

blijft een uitvallen van één lichtbundel in twee lichtbundels, die in loodrecht op elkaar staande vlakken zijn gepolariseerd, achterwege.

Wordt nu echter, in plaats van natuurlijk licht, rechtlijnig gepolariseerd licht ¹⁾ gebruikt, dan bestaat er een zeer bepaalde betrekking tussen de door de anisotropie teweeg gebrachte veranderingen en de stand van het te onderzoeken object ten opzichte van het polarisatievlak van het invallende licht.

De polarisatievlakken van de beide lichtstralen, waarin een lichtstraal wordt gesplitst bij binnentreden in een optisch anisotroop lichaam, liggen evenwijdig aan de beide assen van de werkzame indexellips ²⁾. De verhouding van de intensiteiten van de beide lichtstralen wordt gegeven door de verhouding der projecties op de assen van de werkzame indexellips van de vector, welke het polarisatievlak van het invallende licht in de indexellips aangeeft. Dit laatste wordt verduidelijkt in figuur 43.

Uit figuur 43 volgt, dat de splitsing van de gepolariseerde lichtstraal die in een dubbelbrekend object binnentreedt niet altijd zal plaats hebben, doch afhankelijk zal zijn van de positie van de werkzame indexellips ten opzichte van het polarisatievlak van het invallende licht. Is namelijk het polarisatievlak van het invallende licht evenwijdig aan één van de assen van de werkzame indexellips, dan kan splitsing niet optreden: één van de intensiteiten, welke gegeven zijn in de stukken A en B in figuur 43, wordt gelijk aan nul en aan de polarisatietoestand van het invallende licht wordt niets gewijzigd.

Bij draaien van het object over 360° zal deze toestand dus vier maal voorkomen. Wanneer men nu het object beziet tussen gekruiste nicols of polaroidplaatjes, dan zal in deze vier toestanden, die precies één maal per negentig graden voorkomen, geen licht door de analyzer treden. In alle andere standen is dit wel het geval, omdat dan

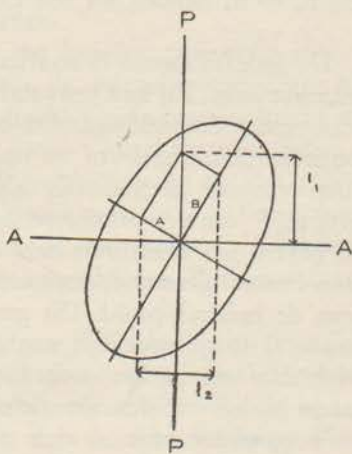


Fig. 43. Voor verklaring zie tekst

¹⁾ N.B. In het voorafgaande is herhaaldelijk de term „natuurlijk licht” gebruikt. Dit is gebruikt als tegenstelling tot gepolariseerd licht; omtrent de kleur is hiermede niets bepaald. Het voorafgaande geldt zowel voor wit licht als voor monochromatisch licht.

²⁾ De werkzame indexellips wil zeggen de - elliptische - doorsnede door de indexellipsoïd, welke loodrecht staat op de voortplantingsrichting van het licht in het object.

de ellipsassen van de werkzame indexellips een eindige hoek vormen met het polarisatievlak van het invallende licht.

De stand van het te onderzoeken object waarin bij bekijken tussen gekruiste nicols geen licht door de analysator wordt doorgelaten, treedt dus op wanneer één van de assen van de hier werkzame indexellips samenvalt met het polarisatievlak van de polarisator, en de andere dus automatisch met dat van de analysator.

De standen, waarbij het maximum aan licht wordt doorgelaten door de analysator, treden op wanneer de assen van de werkzame indexellips van het dubbelbrekend object precies onder hoeken van 45° staan met het polarisatievlak van de polarisator. Deze standen noemt men de diagonaalstellingen; er zijn er hiervan dus eveneens vier, die elk 90° uit elkaar liggen.

Op de bovenbeschreven wijze kan men dus zeer eenvoudig de ligging van de assen van de werkzame indexellips bepalen. Men behoeft daartoe het object slechts te draaien tussen twee gekruiste nicols. Op het moment van uitdoving weet men, dat de assen van de werkzame indexellips samenvallen met de polarisatievlakken van analysator en polarisator. Maar men kan uit het resultaat hiervan onmogelijk een gevolgtrekking maken over de kwestie welke de lange en welke de korte as van de werkzame indexellips is. Hierop zal worden teruggekomen in de volgende paragrafen..

3. Gangverschil en phaseverschil.

Wij hebben reeds gezien, dat bij invallen van rechtlijnig gepolariseerd licht in een anisotroop object, dit licht in het algemeen gesplitst wordt in twee rechtlijnig gepolariseerde stralen, waarvan de polarisatievlakken samenvallen met de assen van de werkzame indexellips.

Deze twee stralen nu verlopen in vlakken met verschillende brekingsindices. De twee stralen zullen dus na een bepaalde weg door het object doorlopen te hebben, onderling een gangverschil vertonen, waarvan de grootte gegeven is door de verhouding der assen van de werkzame indexellips en de dikte van het object. Men pleegt de grootte van dit gangverschil uit te drukken in golflengten van het gebruikte licht. Noemen we de dikte van het object d , en λ_0 de golflengte van het licht in vacuo.

De golflengte van dit licht in een object van brekingsindex n zal dan zijn λ_0/n . Hebben we nu een anisotroop lichaam, waarvan de brekingsindices n_γ en n_α ¹⁾ zijn, dan zullen de daarbij behorende golf-

1) We nemen in dit geval de benaming n_γ en n_α aan, zonder daarmede exact te willen zeggen, dat hier een doorsnede door het object bedoeld wordt door een vlak door de optische as. Met n_γ en n_α worden in dit geval eenvoudig aangeduid respectievelijk de lange en de korte as van de hier werkzame indexellips.

lengten λ_1 en λ_2 gelijk zijn aan λ_0/n_a en λ_0/n_γ . Door een object van dikte d worden nu afgelegd: $d \cdot n_\gamma / \lambda_0$ golflengten van de straal, die gepolariseerd is volgens de ene as van de werkzame indexellips en $d \cdot n_a / \lambda_0$ golflengten van de straal, die gepolariseerd is volgens de andere as van de werkzame indexellips. Het verschil tussen deze twee getallen is het phaseverschil tussen de beide golfbewegingen. Dit wordt dus uitgedrukt door $\gamma = d(n_\gamma - n_a) / \lambda_0$.

Uitgedrukt in golflengten van het gebruikte licht wordt dit: $\gamma \lambda_0 = d(n_\gamma - n_a)$. De factor $(n_\gamma - n_a)$ is een specifieke grootte voor elke anisotrope stof, die men ook wel aanduidt als de sterkte der dubbelbreking (per eenheid van laagdikte van die anisotrope stof).

4. Invloed van de dikte van het dubbelbrekend object op de polarisatietoestand van het gebruikte licht.

Het in een dubbelbrekend object ontstane gangverschil tussen de twee lichtstralen is, zo hebben we gezien, recht evenredig met de dikte van het object. We zullen nu nader in ogenschouw nemen, welke invloed dit gangverschil heeft op de polarisatietoestand van het invallende licht.

Men kan er zich, zonder wiskundige afleiding, eenvoudig een voorstelling van maken, als men ervan uitgaat, dat de beide resulterende lichttrillingen (waarvan bij het verlaten van het dubbelbrekend object de golflengten weer identiek worden) volgens het parallelogram van krachten weer samengesteld kunnen worden.

Uit figuur 44, waar van de twee trillingen een perspectivische voorstelling is gegeven, is onmiddellijk te zien dat, wanneer we bij een phaseverschil van $\frac{1}{2}\lambda$ (aangenomen, dat het object zo dik zou zijn dat het optredende phaseverschil $\frac{1}{2}\lambda$ zou zijn) de beide golfbewegingen weer zouden samenstellen, hieruit een cirkelvormige beweging moet resulteren.

Bij een phaseverschil van $\frac{1}{2}\lambda$ zal weer een rechtlijnig gepolariseerde straal ontstaan, die ten opzichte van de invallende straal zijn polarisatievlak juist over 90° heeft gedraaid.

Het valt echter zeer fraai te zien wat er gebeurt met het licht aan de hieronder volgende wiskundige afleiding.

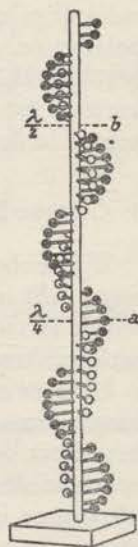


Fig. 44. Schematische voorstelling van het ontstaan van een gangverschil (naar Ambrohn und Frey)

We stellen de trilling in het ene vlak voor door:

$$x = a_1 \cos \frac{2\pi t}{T}, \quad (1)$$

die in het loodrecht daarop staande vlak, waarvan de golfbeweging een phaseverschil γ met de eerste heeft door:

$$y = a_2 \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \gamma \right). \quad (2)$$

Voorlopig nemen we a_1 en a_2 als verschillend aan.

Uit (1) volgt: $\cos \frac{2\pi t}{T} = x/a_1, \quad (3)$

dus: $\sin \frac{2\pi t}{T} = \sqrt{1 - \frac{x^2}{a_1^2}}. \quad (4)$

We werken nu eerst de vergelijking voor y uit:

$$y = a_2 \cos \frac{2\pi t}{T} \cos 2\pi\gamma - a_2 \sin \frac{2\pi t}{T} \sin 2\pi\gamma. \quad (5)$$

Hierin substitueren we de waarden van (3) en (4):

$$y = \frac{a_2 x}{a_1} \cos 2\pi\gamma - \frac{a_2}{a_1} \sqrt{a_1^2 - x^2} \sin 2\pi\gamma. \quad (6)$$

Na vermenigvuldigen met a_1 , en verplaatsen van de eerste helft van het tweede lid, volgt hieruit:

$$a_1 y - a_2 x \cos 2\pi\gamma = -a_2 \sqrt{a_1^2 - x^2} \sin 2\pi\gamma. \quad (7)$$

Na quadrateren geeft dit:

$$a_1^2 y^2 - 2a_1 a_2 x y \cos 2\pi\gamma + a_2^2 x^2 \cos^2 2\pi\gamma = a_2^2 (a_1^2 - x^2) \sin^2 2\pi\gamma. \quad (8)$$

Uitgewerkt geeft dit:

$$a_1^2 y^2 - 2a_1 a_2 x y \cos 2\pi\gamma + a_2^2 x^2 (\sin^2 2\pi\gamma + \cos^2 2\pi\gamma) = a_1^2 a_2^2 \sin^2 2\pi\gamma. \quad (9)$$

Bij delen door $a_1^2 a_2^2$ gaat deze vergelijking over in:

$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} - \frac{2xy}{a_1 a_2} \cos 2\pi\gamma = \sin^2 2\pi\gamma. \quad (10)$$

Nemen we nu een kleurloos object in diagonaalstelling aan, dan is $a_1 = a_2$.

We hebben dan: $x^2 - 2xy \cos 2\pi\gamma + y^2 = a^2 \sin^2 2\pi\gamma$.

Wordt nu γ gelijk aan $\frac{2n+1}{2}$, dat wil zeggen een phaseverschil

van $n\lambda + \frac{1}{2}\lambda$, dan gaat de vergelijking over in $x^2 - 2xy + y^2 = 0$; $x = y$, ofwel een rechthoekig gepolariseerde straal. Wordt γ gelijk

aan $\frac{4n+1}{4}$, een phaseverschil dus van $n\lambda + \frac{1}{4}\lambda$, dan gaat de vergelijking

over in: $x^2 + y^2 = 1$, dus een cirkelvormige beweging.

We kunnen dus de polarisatietoestand van het licht als functie van de dikte van het object, en dus van het phaseverschil, schematisch als volgt voorstellen:

phaseverschil:	0	$\frac{1}{8}\lambda$	$\frac{1}{4}\lambda$	$\frac{3}{8}\lambda$	$\frac{1}{2}\lambda$	$\frac{5}{8}\lambda$	$\frac{3}{4}\lambda$	$\frac{7}{8}\lambda$	λ
polarisatietoestand:	\uparrow	\circlearrowleft	\circlearrowright	\circlearrowleft	\longleftrightarrow	\circlearrowright	\circlearrowleft	\circlearrowright	\uparrow

Bij hogere gangverschillen handhaaft zich hetzelfde schema. De richting van de pijltjes is natuurlijk niet universeel geldig. Zij zijn slechts aangebracht om aan te tonen, dat de draairichtingen van de circulair gepolariseerde bundels bij phaseverschillen na respectievelijk $\frac{1}{4}$ en $\frac{3}{4}\lambda$ tegengesteld zijn.

5. Interferentiekleuren.

In de vorige paragraaf hebben we gezien, dat als we een kleurloos dubbelbrekend object, dat een halve golflengte gangverschil tussen gewone en buitengewone straal veroorzaakt, in diagonaalstelling leggen op de polarisator, de uit dit object uittredende straal rechtlijnig is gepolariseerd. Het polarisatievlak is nu echter juist over negentig graden gedraaid. Bij bekijken tussen twee gekruiste nicols zal er dus een maximale hoeveelheid licht door de analysator komen. Bedraagt het gangverschil precies een hele golflengte, dan zal er in het geheel geen licht door de analysator komen, daar er nu niets aan de polarisatietoestand van het licht is veranderd.

Het spreekt vanzelf, dat, waar in de voorafgaande beschouwingen sprake is van een bepaalde golflengte van het licht, deze beschouwingen slechts gelden voor monochromatisch licht. Bij bezien in wit licht komt de zaak iets anders te liggen.

Reeds eerder werd er op gewezen, dat voor een bepaalde golflengte van het licht bij overgang in een stof met andere brekingsindex het product tussen golflengte en brekingsindex constant bleef.

We nemen nu het geval van een dubbelbrekend object in diagonaalstelling tussen twee gekruiste nicols, waardoor we een bundel wit licht laten vallen. Laten verder de beide brekingsindices n_0 en n_1 onderling één procent verschillen. In dit geval zal er, nadat het licht honderd golflengten in het plaatje doorlopen heeft, juist een golflengte gangverschil tussen de twee stralen bestaan.

Voor rood licht van een golflengte van b.v. 6500 \AA zal dit het geval zijn als het plaatje $\frac{100 \times 6500 \text{ \AA}}{n} = \frac{65}{n} \mu$ dik is ¹⁾.

¹⁾ Voor n kan hier de gemiddelde brekingsindex worden gezet. Het is voor dit voorbeeld onverschillig met welke brekingsindex we hier hebben te doen. Ter vereenvoudiging zijn hier de brekingsindices voor de verschillende golflengten maar gelijk genomen.

Hebben we daarentegen groen licht van 5500 \AA , dan zal dit het geval zijn als het plaatje $\frac{55}{n} \mu$ dik is, en voor blauw licht van 4500 \AA zal dit het geval zijn als het plaatje $\frac{45}{n} \mu$ dik is.

In het voorafgaande is reeds duidelijk gemaakt, dat bij een golflengte gangverschil tussen buitengewone en gewone straal, veroorzaakt door een kleurloos dubbelbrekend object in diagonaalstelling tussen twee gekruiste nicols geen licht door de analysator kan worden doorgelaten. Hebben we nu het zojuist besproken geval van een plaatje met een verschil van één procent tussen n_a en n_o en een plaatjesdikte van $55/n \mu$, dan zal dit plaatje voor groen licht een gangverschil van één golflengte tussen gewone en buitengewone straal opleveren. Voor rood en blauw worden de gangverschillen respectievelijk $55/65 \lambda$ en $55/45 \lambda$, of 0.85λ en 1.22λ .

Bij bekijken met wit licht wordt in dit geval het groen niet door de analysator doorgelaten; alle andere kleuren wel. Er is dus door de analysator te zien de complementaire kleur van groen, hetgeen een wijnrode tint is.

Bij andere plaatjesdikten kunnen natuurlijk andere complementaire kleuren optreden. Zeer fraai kunnen we dit verschijnsel waarnemen aan een kwartswig, bijvoorbeeld van een Babinet-compensator. Leggen we deze in diagonaalstelling tussen twee gekruiste nicols dan zien we het volgende:

Aan het smalle einde van de wig treedt nog voor geen enkele golflengte van het licht in het zichtbare spectrum een golflengte gangverschil op. Het eerst gebeurt dit voor de kleinste golflengten, dus voor het blauw. Daar de complementaire kleur van blauw geel is, zien we dus het dichtst bij de wigrand geel als eerste kleur optreden. Verder ziet men achtereenvolgens de complementaire kleuren voor het gehele spectrum: voor blauw geel, voor groen rood, voor rood blauw, enzovoorts, de gehele zogenaamde Newtonse kleurenschaal. Dit herhaalt zich als er voor de onderscheidene kleuren 2, 3 enz. golflengten gangverschil komen. Zo kan men in een kwartswig ongeveer 8 van deze Newtonse kleurenschalen, acht orden, waarnemen. De hoogste orden worden onduidelijker en gaan nog verder over in het wit van hogere orde. De verschillende orden zijn iets verschillend, daar in het zichtbare licht de maximale en de minimale golflengten juist iets meer dan een factor twee verschillen, waardoor een kleine overlapping optreedt, die zich in de hogere orden evenredig sterker doet gelden. Hierdoor kan een geroutineerd observator uit de kleur dadelijk besluiten, tot welke orde een bepaalde interfentiekleur behoort.

6. *Additie- en subtractiekleuren.*

Het optreden van interfentiekleuren kan in de praktijk zeer gemakkelijk gebruikt worden voor het bepalen der lange en korte as van de indexellips. In paragraaf 2 werd reeds besproken hoe de stand der assen van de werkzame indexellips kan worden bepaald. Men komt echter op de daar beschreven manier niet verder dan tot het bepalen van de stand der assen. Er kan niet direct een uitspraak worden gedaan welke de lange en welke de korte as is van de indexellips. Dit nu kan men wel met behulp van het optreden van interfentiekleuren.

Het gemakkelijkst hiervoor is een vergelijkingsobject; een dubbelbrekend object dus, waarvan de stand van de indexellips nauwkeurig is gegeven, en waarvan tevens bekend is, hoeveel gangverschil het tusschen de gewone en buitengewone straal veroorzaakt. Meestal wordt hiertoe gebruikt een gipsplaatje dat voor 5500 \AA één golflengte gangverschil oplevert, een zogenaamd gipsplaatje Rood I. Rood geeft de interfentiekleur, I de orde aan. Men kiest gemeenlijk juist het Rood I, daar dit in de Newtonse kleurenschaal slechts smal is. Daardoor is dit een gevoelig object voor kleurveranderingen. Op de in de handel zijnde gipsplaatjes staat meestal de indexellips aangegeven ¹⁾.

Men gaat nu als volgt te werk:

Nadat men, volgens de methodek van paragraaf 1, de stand der assen van de indexellips heeft bepaald, brengt men het te onderzoeken object in de diagonaalstelling. Dan brengt men, eveneens in diagonaalstelling, het gipsplaatje Rood I boven of onder het object. Men weet nu, dat de assen der werkzame indexellipsen van plaatje en object samenvallen; er zijn nu nog twee mogelijkheden, namelijk:

- a) de lange as van de indexellips van het plaatje valt samen met de korte as van de indexellips van het object en omgekeerd;
- b) de lange assen van de indexellipsen van plaatje en object vallen samen; de korte dus eveneens.

In het eerste geval wordt het in het plaatje veroorzaakte gangverschil gedeeltelijk of geheel te niet gedaan. In het tweede geval vindt er summatie plaats van de effecten van plaatje en object. In het eerste geval zal dus voor een kleinere golflengte een golflengte gangverschil optreden. Er treedt zogenaamde subtractie op en we zien een subtractiekleur van Rood I verschijnen, dat wil zeggen geel of wit van lagere orde. In het tweede geval treedt additie van de effecten van object en plaatje op en we zien een additiekleur van Rood I

¹⁾ Er worden ook gipsplaatjes Rood I in de handel gebracht, waarop niet de indexellips, doch de z.g. elasticiteitsellips van Fresnel staat aangegeven, waarvan de assen juist de reciproken zijn van die van de indexellips. Dit geeft zeer gemakkelijk aanleiding tot vergissingen. Het verdient aanbeveling altijd zorgvuldig aan een bekend object te controleren met welke ellips men te doen heeft.

verschijnen, en wel blauw I, of een willekeurige kleur van hogere orde.

Het is vanzelfsprekend geheel onverschillig of men het gipsplaatje boven dan wel onder het object brengt. Tevens is het logisch, dat in monochromatisch licht nooit interferentiekleuren kunnen optreden.

Deze methode kan natuurlijk niet toegepast worden op objecten, die op zichzelf al een wit van zeer hoge orde geven, daar in dat geval de subtractie of de additie van een golflengte niets meer uitmaakt. Verder kan deze methode niet worden toegepast op gekleurde objecten. In het algemeen trouwens wordt deze materie aanzienlijk ingewikkelder wanneer men te doen heeft met gekleurde objecten.

7. Het meten van het gangverschil.

Van de talrijke methoden tot het bepalen van het gangverschil zullen we er slechts twee kort bespreken.

Bij de in de loop van ons onderzoek onderzochte objecten was het gangverschil bijna steeds gering. Daar waar interferentiekleuren optreden is het onmogelijk gebleken meer dan een ruw beeld van de orde van grootte van het gangverschil te krijgen. In die gevallen treden naar onze mening namelijk stromingsanomalieën op. Voor onze metingen werd in hoofdzaak gebruikt de door De Sénarmont aangegeven methode met het λ -plaatje. Het gipsplaatje Rood I is slechts voor kwalitatief werk gebruikt; de Babinet-compensator bleek in de meeste gevallen niet geschikt.

We zullen nu in het kort twee methoden ter bepaling van het gangverschil bespreken, en wel eerst die met het gipsplaatje Rood I en vervolgens de methode met het λ -plaatje.

Bepaling van het gangverschil met behulp van het Gipsplaatje Rood I.

Uit het in de vorige paragraaf besprokene over het optreden van interferentiekleuren, vloeit voort dat men het gipsplaatje Rood I ook kan gebruiken ter bepaling van het gangverschil. Hiertoe dient men een kaart met een Newtonse kleurenschaal te bezitten, waarbij in getallen staat aangegeven bij welk gangverschil een bepaalde kleur optreedt. Het gangverschil mag hierbij niet te groot zijn.

Men moet dus weer, zoals reeds tevoren is gezegd, het object eerst in de diagonaalstelling brengen; vervolgens brengt men het gipsplaatje, eveneens in diagonaalstelling, boven of onder het object. Uit de optredende kleur kan men zien of men te doen heeft met subtractie of additie; bovendien kan men uit de corresponderende kleur op de geijkte kaart direct aflezen hoeveel deze additie of subtractie bedraagt. Vermelding verdient hier, dat men aanzienlijk gemakkelijker en nauwkeuriger werkt in dit geval met additie dan met subtractie. Immers bij subtractie heeft men eerst de geleidelijke overgang

van rood in oranje, terwijl dit oranje via geel zeer geleidelijk in wit overgaat. Bij additie gaat het rood vrij plotseling over in blauw en dit blauw weer vrij plotseling in groen; vervolgens treedt het, vrij smalle, geel van de tweede orde op.

Deze methode is echter zeer onnauwkeurig; voor quantitative bepalingen is zij zelfs nauwelijks te gebruiken. Bovendien kan deze methode slechts worden gebruikt bij geringe dispersiteit van de dubbelbreking, d.w.z. wanneer n_o/n_a voor verschillende golflengten ongeveer gelijke waarden heeft. Is dit niet het geval, dan treden namelijk abnormale interferentiekleuren op. Dit komt uit de aard der zaak slechts weinig tot uiting als de optredende gangverschillen zeer klein zijn.

Bepaling van het gangverschil met behulp van een $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje.

In tegenstelling tot de vorige methode, waarbij het gebruik van wit licht noodzakelijk is, is het werken met een $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje veel gemakkelijker met monochromatisch licht te doen. Alleen in het geval van zeer kleine gangverschillen (ongeveer tot 0.1λ) kan men de bepalingen doen met wit licht. Het principe van deze methode is het eerst gebruikt door De Sénarmont¹⁾; naar hem wordt het $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje dan ook meestal de compensator van De Sénarmont genoemd.

Het $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje is een dubbelbrekend plaatje, dat $\frac{1}{2}$ golflengte gangverschil geeft tussen gewone en buitengewone straal. De werking ervan kan het eenvoudigst verduidelijkt worden aan de hand van enkele tekeningen. De wiskundige afleidingen lopen langs geheel analoge lijnen als in paragraaf 4 ontwikkeld werden.

Het rechthoekig gepolariseerde licht dat door de polarisator komt wordt door een dubbelbrekend object in twee stralen ontleed, die beide rechthoekig zijn gepolariseerd, en die, wanneer tenminste het object in diagonaalstelling ligt, een even grote intensiteit, dus een even grote amplitudo hebben. Deze twee stralen zullen zich nu in het algemeen samenstellen tot elliptisch gepolariseerd licht, daar de stralen onderling een gangverschil hebben (zie paragraaf 4). Dit elliptisch gepolariseerde licht gaat dan naar de analysator.

Het is echter voor een theoretische beschouwing van geen belang of we het elliptisch gepolariseerde licht inderdaad opvatten als een enkele bundel elliptisch gepolariseerd licht, ofwel het nog steeds opvatten als twee stralen, elk rechthoekig gepolariseerd met hun polarisatievlakken loodrecht op elkaar en met een onderling gangverschil γ .

Nadat we voor de meting het object wederom in diagonaalstand hebben gebracht, brengen we nu tussen object en analysator het

¹⁾ De Sénarmont, H., Ann. Chim. et Phys. (2) 73, 337 (1840).

$\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje met de assen van zijn indexellips evenwijdig aan de polarisatievlakken van analysator en polarisator. Het $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje staat nu dus ten opzichte van de beide stralen die uit het object treden, en waarvan de polarisatievlakken liggen volgens de assen van de indexellips van het object, in de diagonaalstelling.

In paragraaf 4 is langs wiskundige weg en aan de hand van een figuur (figuur 44) duidelijk gemaakt, dat uit een rechtlijnig gepolariseerde lichtbundel door een $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje – een object dus dat een vierde golflengte gangverschil veroorzaakt tussen gewone en buitengewone straal – in de diagonaalstelling cirkelvormig gepolariseerd licht zal ontstaan.

Dit nu gebeurt hier met de beide uit het dubbelbrekend object tredende stralen. Daar het object in de diagonaalstand staat en we een kleurloos object veronderstellen, zijn de bewegingsamplituden gelijk. Verder is het voor deze beschouwing onverschillig of zij zich al of niet (door hun gangverschil) samenstellen tot elliptisch gepolariseerd licht. Voor het moment zullen wij dus de twee bundels apart beschouwen.

Elk van deze rechtlijnig gepolariseerde stralen wordt nu dus omgezet in cirkelvormig gepolariseerd licht. Uit figuur 44 zal zonder meer duidelijk zijn, dat deze twee cirkelvormig gepolariseerde lichtstralen een tegengestelde draaiingsrichting moeten hebben.

We kunnen nu de beide lichtbundels voorstellen als in figuur 45:

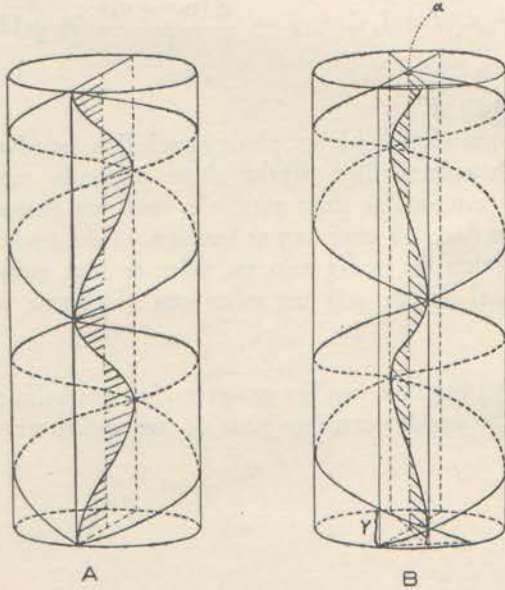


Fig. 45. Voor verklaring zie tekst

voor de eerste lichtstraal een lijn die zich naar rechts draaiend om een cilindermantel slingert; voor de andere een zelfde soort lijn, echter met tegengestelde draaiingsrichting.

In figuur 45 A zijn deze twee golfbewegingen in beeld gebracht. In dit geval hebben zij geen phaseverschil. Zij stellen zich, naar de figuur demonstreert, tot een rechtlijnig gepolariseerde straal samen.

In figuur 45 B staat aangegeven hoe de verhoudingen komen te liggen als de beide cir-

culair gepolariseerde lichtstralen wel een phaseverschil hebben. Ook in dit geval blijken zich de twee stralen tot één enkele rechtlijnig gepolariseerde straal samen te stellen. Het polarisatievlak is hier echter over een hoek a gedraaid ten opzichte van het in figuur 45A getekende geval. De hoek van draaiing van dit polarisatievlak is recht evenredig met het phaseverschil en wel zo dat een gangverschil van één golflengte overeenkomt met een hoek van draaiing van 180° .

De draaiing van het polarisatievlak van de uiteindelijk ontstane rechtlijnig gepolariseerde straal kan men nu meten aan de hoek waarover men de analysator moet draaien om weer volledige uitdoving van het licht te krijgen; dit laatste zonder daarbij iets aan de stand van de polarisator te veranderen.

De procedure ter bepaling van het gangverschil, ontstaan in een dubbelbrekend object, is dus als volgt:

1. Men brengt het object bij gekruiste nicols in de diagonaalstelling.
2. Tussen object en analysator brengt men een $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje met de assen van zijn indexellips evenwijdig aan de polarisatievlakken van polarisator en analysator.
3. Zonder iets van de stand van de polarisator te veranderen zoekt men nu op over welke hoek men de analysator draaien moet om volledige uitdoving te verkrijgen.

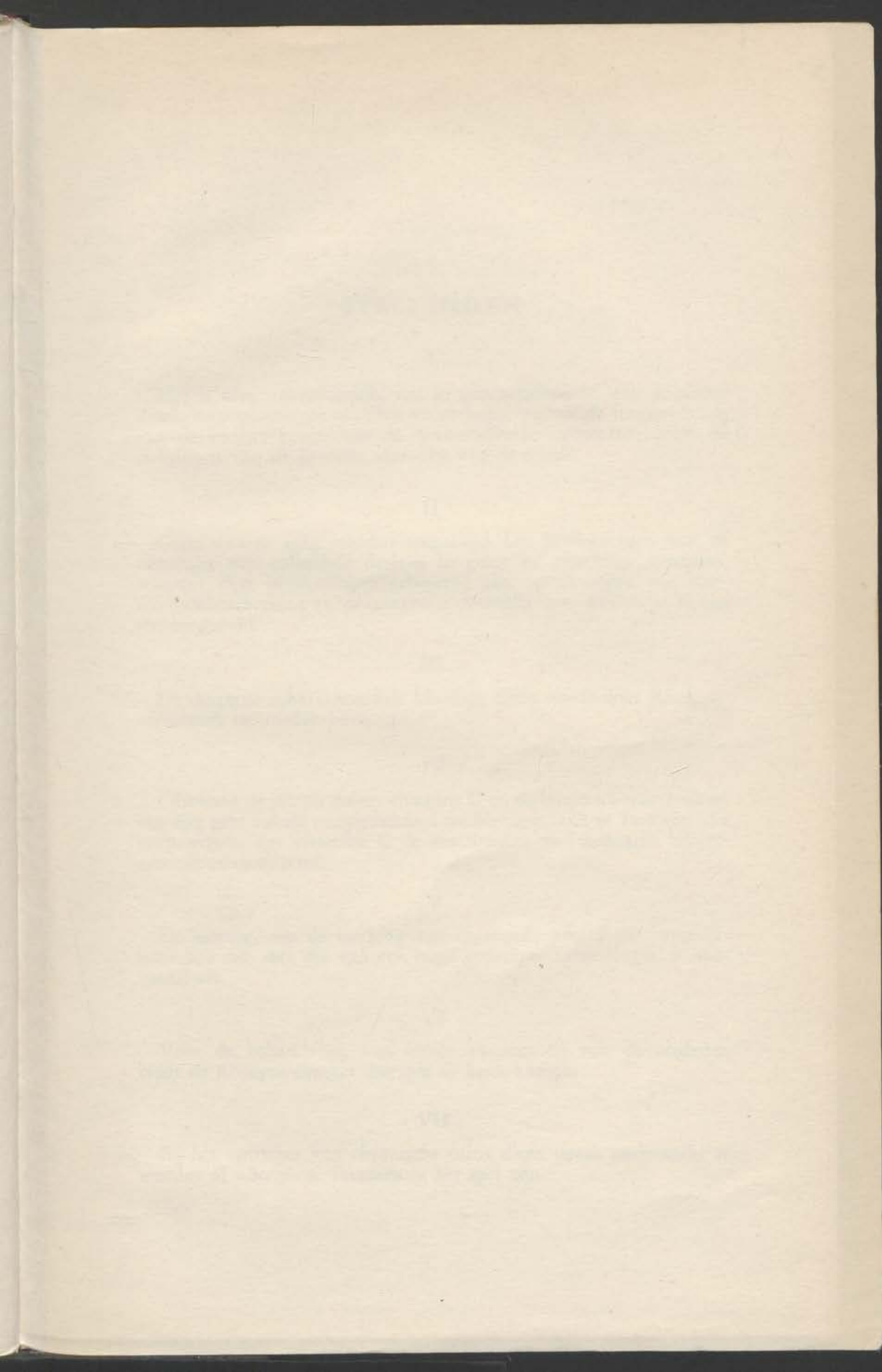
De verhouding van de laatstgevonden hoek tot 180° geeft dan het phaseverschil in golflengten van het gebruikte licht. Noemen we deze

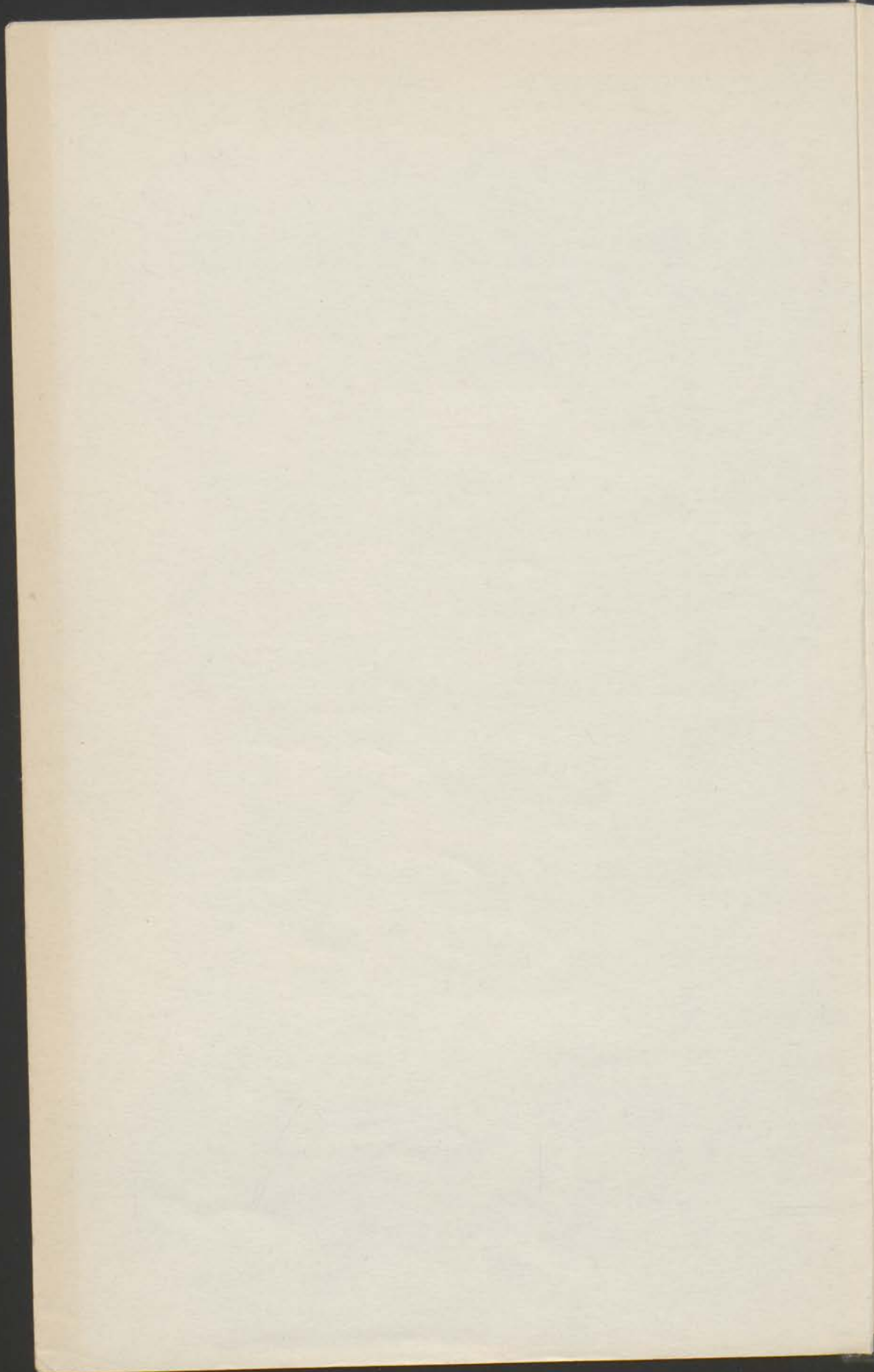
hoek a , dan is dus $\frac{a}{180} = \gamma$, of wel, daar $\gamma = \frac{d(n_\gamma - n_a)}{\lambda_0}$ is, geldt

$$\text{de betrekking } n_\gamma - n_a = \frac{a \lambda_0}{180 d}.$$

Met deze methode kunnen slechts kleine phaseverschillen worden gemeten. Voor kleine phaseverschillen werkt deze methode vrij nauwkeurig. Wegens haar eenvoud is deze methode voor het meten van kleine phaseverschillen dan ook zeer aan te bevelen, mede omdat er geen verdere hulpmiddelen bij nodig zijn en ieder er met enige oefening gemakkelijk in zal slagen zelf uit mica een $\frac{1}{2}\lambda$ -plaatje te maken.

Voor de methode voor het bepalen van het gangverschil met behulp van de Babinet-compensator wordt verwezen naar de leerboeken over optica.





STELLINGEN

I

Het is niet waarschijnlijk, dat in geconcentreerde, niet zouthoudende zeepoplossingen micellen voorkomen, waarin de lengterichting van de koolstofketens van de samenstellende moleculen tevens de richting is van de grootste afmeting van de micel.

II

Geen waarde mag worden toegekend aan berekeningen van de dimensies van colloïdale deeltjes in gelen en gelachtige systemen, wanneer deze berekeningen gebaseerd zijn op metingen van stromingsdubbelbreking en de gangbare theorieën over oriëntatie in een stromingsveld.

III

De diagnose subarachnoidale bloeding dient steeds door Röntgenonderzoek te worden bevestigd.

IV

Ofschoon de relatie tussen vitamine C en de bijnierschorshormonen een nog grotendeels onopgehelderd probleem is, zijn er factoren, die erop wijzen, dat vitamine C de inactivering van bepaalde bijnierschorshormonen remt.

V

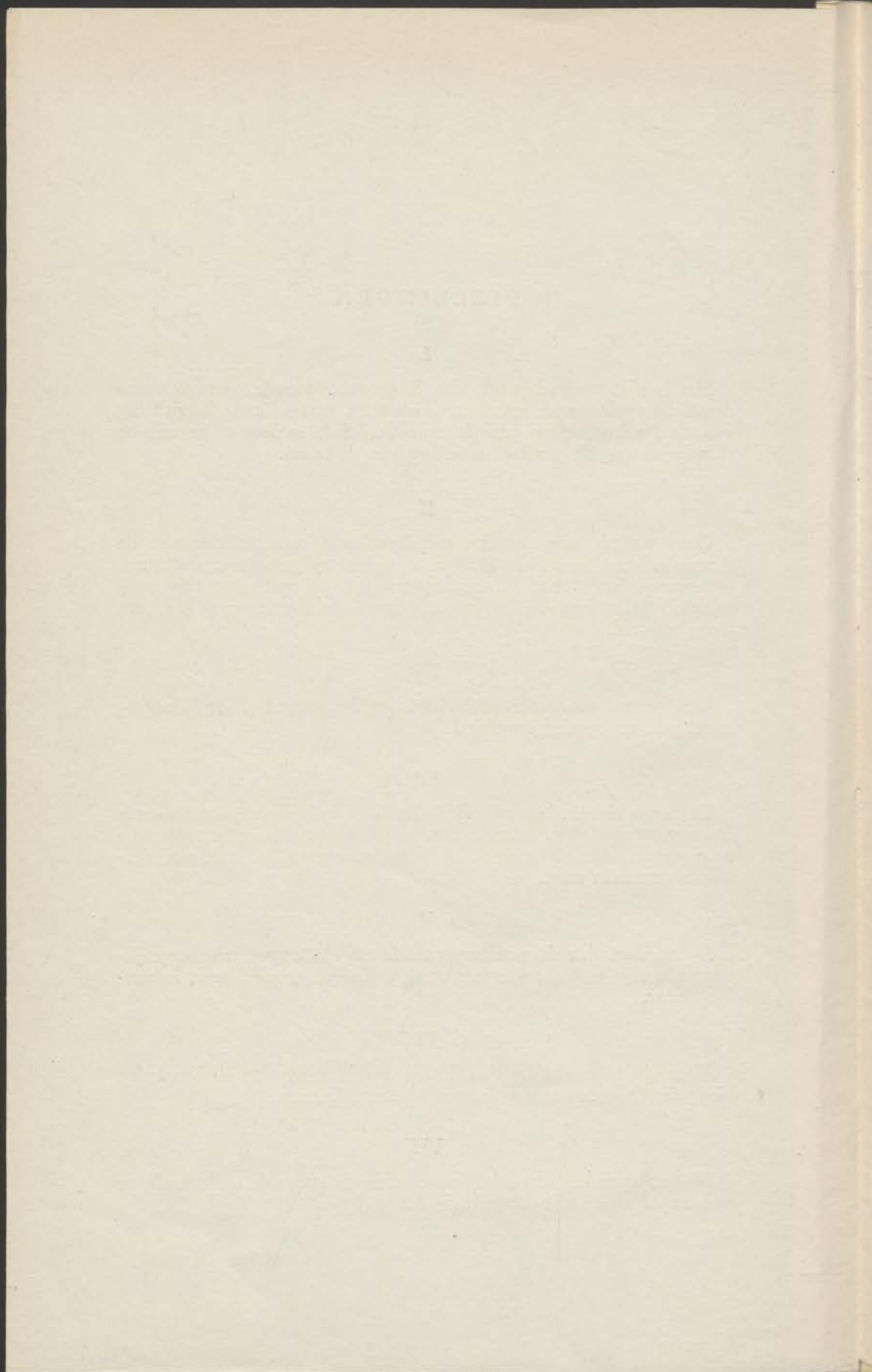
De mening, dat de werking van de cupula ampullaris vergelijkbaar zou zijn met die van een sterk gedempte torsieslinger, is aanvechtbaar.

VI

Voor de behandeling van kleine carcinomen van de oogleden biedt de Röntgen-contact therapie de beste kansen.

VII

Bij het optreden van chronische otitis dient steeds onderzocht te worden of allergische factoren in het spel zijn.

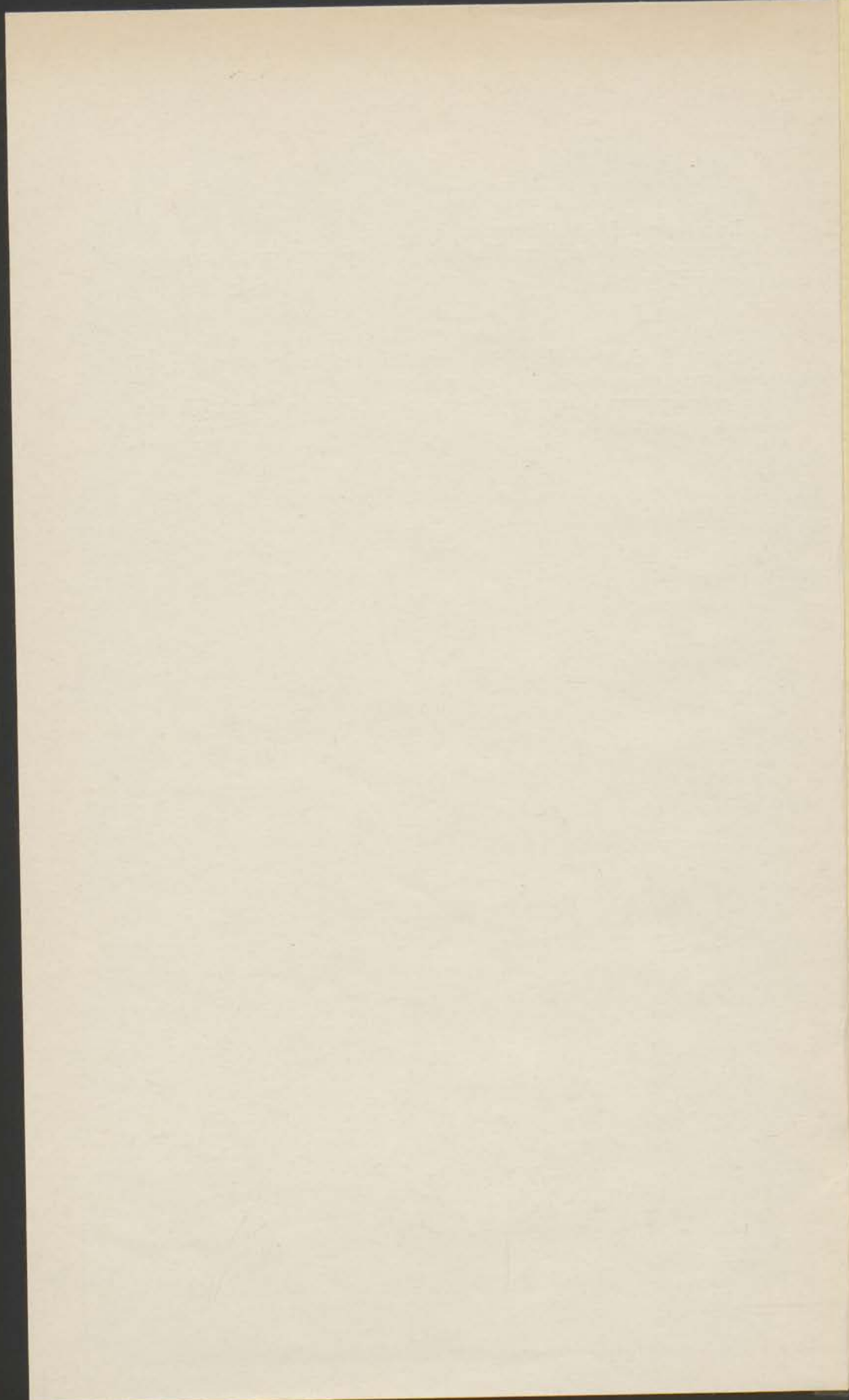


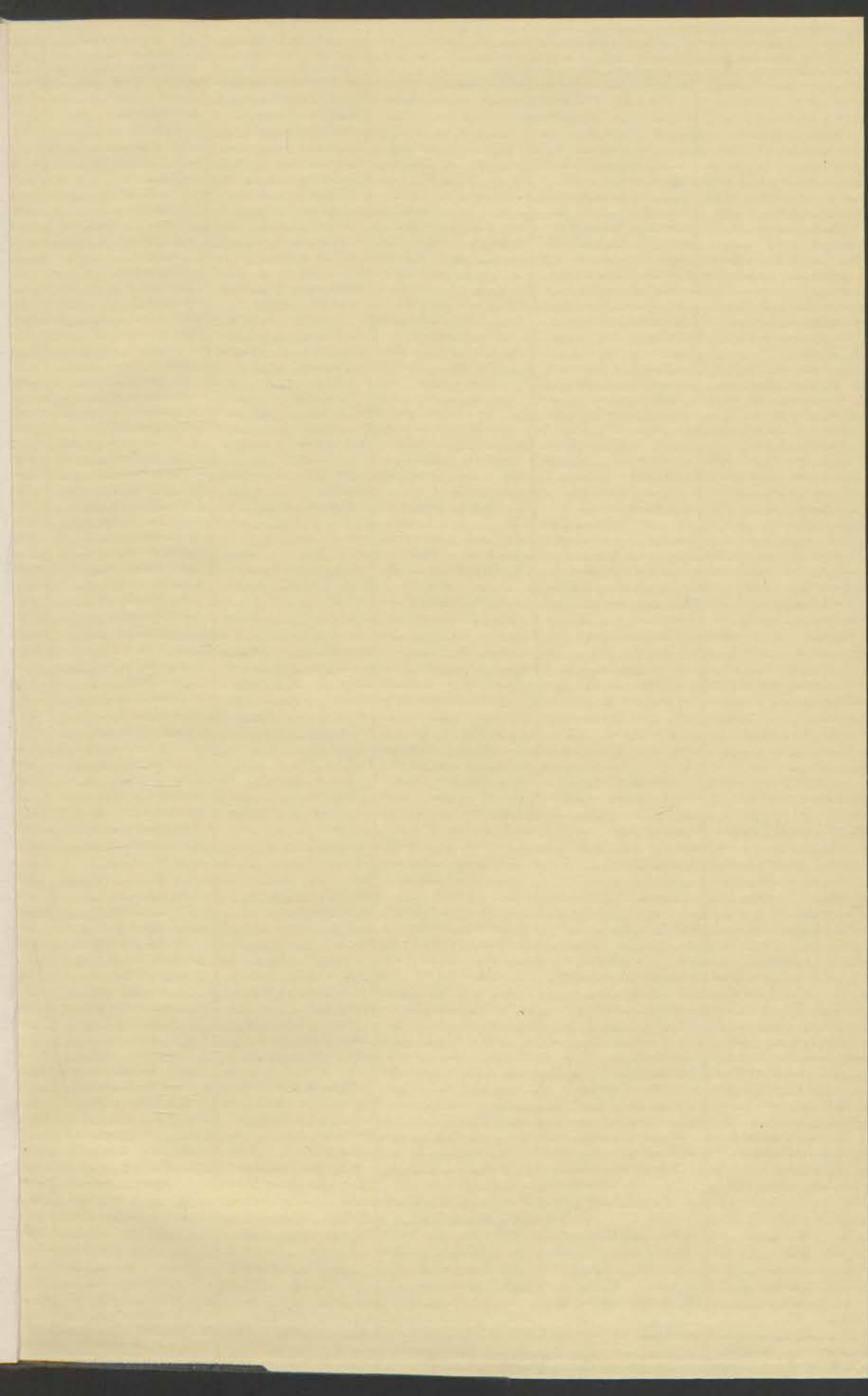
VIII

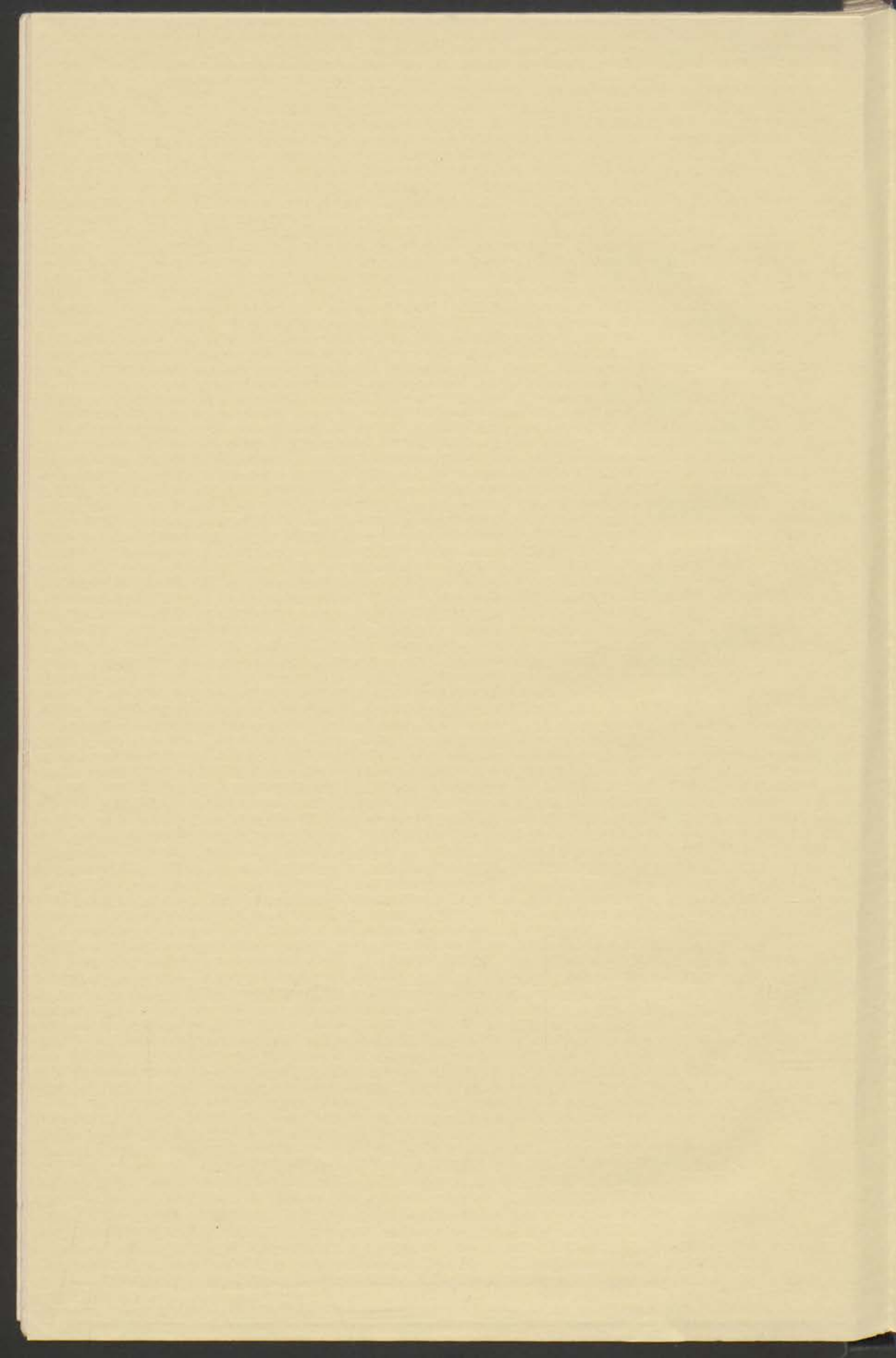
Er bestaat reden aan te nemen dat de behandeling van de Morbus Bechterew met behulp van Thorium X is op te vatten als een causale therapie.

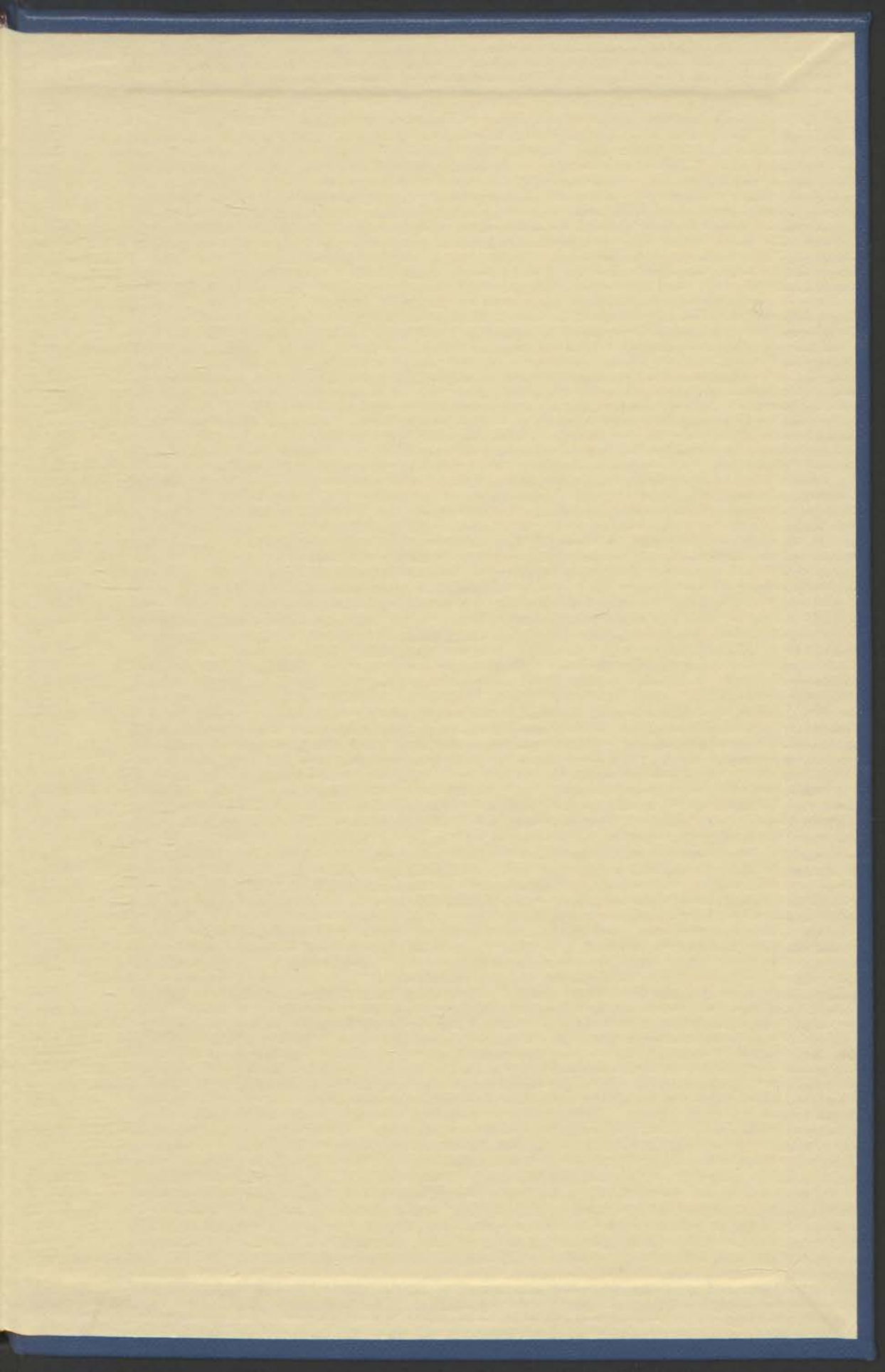
IX

De betekenis voor de patiënt van lichamelijke of geestelijke afwijkingen, in het bijzonder ten opzichte van zijn validiteit, als ook de prognose van deze afwijkingen, is onder meer afhankelijk van de aard van zijn beroep.













NL-0200050000_CARCOL_05022