



pH-meting in suspensies

<https://hdl.handle.net/1874/361369>

pH-METING IN SUSPENSIES

DOOR

R. LOOSJES

1942

SCHELTEMA EN HOLKEMA'S BOEKHANDEL
EN UITGEVERSM AATSCHAPPIJ N.V. AMSTERDAM

recht

2

pH-METING IN SUSPENSIES

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



1298 0912

A 9w 192 1942

pH-METING IN SUSPENSIES

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUN-
DE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE
UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN WAAR-
NEMENDEN RECTOR-MAGNIFICUS L. VAN
VUUREN, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 1 JUNI 1942 DES NAMIDDAGS
TE 4 UUR

DOOR

ROBERT LOOSJES

GEBOREN TE VOORBURG

1942

SCHELTEMA EN HOLKEMA'S BOEKHANDEL
EN UITGEVERSMAATSCHAPPIJ N.V. AMSTERDAM



AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN AANSTAANDE VROUW

Bij de voltooiing van dit proefschrift is het mij een behoefte aan U, Hoogleraren, oud-Hoogleraren en Lectoren der Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn hartelijke dank te betuigen, voor hetgeen ik van U heb mogen leren.

In het bijzonder richt ik mij daarbij tot U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, omdat ik het steeds als een groot voorrecht gevoeld heb, dat ik mij tot Uw leerlingen mocht tellen. Verder ben ik U zeer erkentelijk voor de grote mate van vrijheid, die U mij bij het uitvoeren van dit onderzoek gelaten hebt en voor het vertrouwen, dat U in mij stelde door mij dit proefschrift elders te laten bewerken.

Hooggeleerde KONINGSBERGER, het is mij een groot genoegen ook enige woorden van dank tot U te mogen richten voor de aangename tijd, die ik op Uw laboratorium mocht doorbrengen. Uw voortdurende belangstelling in mijn werk, zowel gedurende als na deze tijd, en de steun, die ik van U mocht ondervinden, stel ik op hoge prijs.

Hooggeleerde HUDIG, het was op Uw laboratorium, dat alle werk voor dit proefschrift uitgevoerd werd en alleen reeds daarvoor zou ik U zeer dankbaar moeten zijn. De grote onafhankelijkheid, die U mij hierbij gegeven hebt en het vertrouwen, dat U in mij, als Uw assistent gedurende deze jaren, stelde, zal mij steeds met gevoelens van de grootste dankbaarheid vervullen. Daarbij komt tenslotte het vele, dat ik van U en door Uw toedoen op het gebied der Landbouwscheikunde en Bodemkunde mocht leren en de aangename sfeer, die op Uw laboratorium heerste. Dit alles heeft voor mij deze Wageningse jaren tot een onvergetelijke afsluiting van mijn studietijd gemaakt.

Zeergeleerde SCHUFFELEN en Weledelgestrengde DOMINGO, het zij mij vergund om U langs deze officiële weg mijn hartelijke dank uit te spreken voor de grote steun, die ik bij het bewerken van dit proefschrift van U mocht ondervinden, en de vele discussies, die wij naar aanleiding hiervan gehouden hebben.

Mijn collega's en oud-collega's aan de Wageningse laboratoria dank ik voor de hulp, die ze mij geboden hebben en de prettige samenwerking, die ik met hen mocht hebben.

Zeergeleerde HAMAKER, U dank ik voor de bijstand in de linguïstische moeilijkheden, welke dit proefschrift voor mij opleverde.

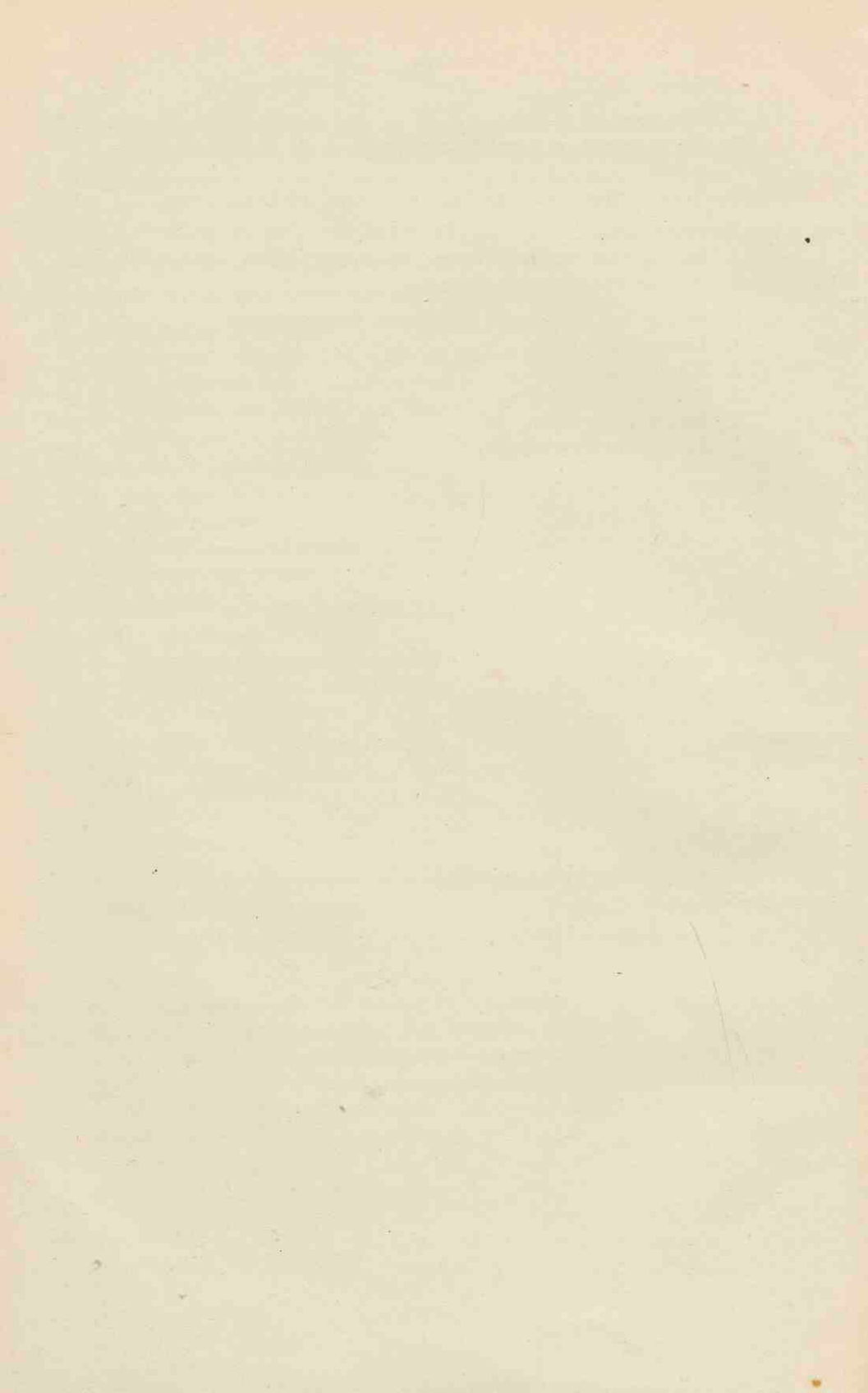
Aan het personeel van het Laboratorium voor Landbouwscheikunde te Wageningen breng ik mijn hartelijke dank voor de prettige wijze, waarop ik steeds door hen geholpen ben.

INHOUD

INLEIDING	1
A. Doel van dit onderzoek	1
B. Aanleiding tot dit onderzoek.	1
C. Opzet van dit onderzoek	2
Literatuurverwijzingen.	3
Hoofdstuk I — THEORETISCH OVERZICHT; ONTWIKKELING VAN EEN WERKHYPOTHESE	4
A. Theoretisch overzicht	4
1. Onderzoekingen vóór 1930	4
2. Onderzoekingen van WIEGNER en PALLMANN.	5
B. Ontwikkeling van een werkhypothese.	6
1. Analyse van de ontstaanswijze van het suspensieeffect	6
2. Overgang op het capillaireffect	10
3. Qualitatieve verklaring van het capillaireffect	12
4. Quantitatieve verklaring van het capillaireffect	16
Literatuurverwijzingen	18
Hoofdstuk II — HET CAPILLAIREFFECT	19
A. Algemene opmerkingen	19
1. Redenen voor dit deel van het onderzoek	19
2. Meting van het capillaireffect.	20
3. Meting van de ζ -potentiaal.	20
4. Meting van de pH.	21
5. Gebruikte capillairen.	21
6. Practische toepassing van formule II	21
B. Bespreking van de proefresultaten	22
1. Verband tussen capillaireffect en specifieke weerstand van de verdunde oplossing	22
2. Verband tussen capillaireffect en ζ -potentiaal.	23
3. Verband tussen capillaireffect en pH	24
4. Berekening van het verband tussen capillaireffect en pH.	28
5. Berekening van ware ζ -potentialen	31
6. Proeven met de wijde capillair	31

7. Invloed van de pH van de geconcentreerde oplossing. .	32
8. Capillaireffecten met verdunde oplossingen van hoge pH	34
9. Samenvatting van de resultaten der berekeningen van ω en σ_w	34
10. Overgang op het suspensieeffect	34
Literatuurverwijzingen	35
Hoofdstuk III — HET SUSPENSIEEFFECT	36
A. Algemene opmerkingen	36
1. Redenen voor dit deel van het onderzoek	36
2. Voorwaarden tot het meten van een juist suspensieeffect	36
3. Practische toepassing van formule II op het suspensie- effect.	39
B. Bewerking van literatuurgegevens	42
1. Inleiding	42
2. Kleisuspensie	42
3. Palmitinezuursuspensie	46
4. Bentonietsuspensie.	47
C. Bewerking van eigen proefresultaten	49
1. Proeftechniek	49
2. Keuze van suspensiematerialen	51
3. Keuze van de omstandigheden	51
4. Uitgevoerde metingen	52
5. Bentonietsuspensies	53
6. Kaoliensuspensies	57
7. Dusritsuspensies	58
8. Overzicht der resultaten	60
Literatuurverwijzingen	61
Hoofdstuk IV — SAMENVATTENDE BESCHOUWING DER VERKREGEN RESULTATEN; CONCLUSIES	62
A. Bespreking der resultaten, vermeld in de vorige hoofdstukken	62
B. Conclusies	65
1. Betekenis van de pH-meting in suspensies.	65
2. pH-meting na toevoeging van neutraal electrolyt. . . .	67
3. Inversometrische en dergelijke pH-bepalingen in suspensies	68
4. Verklaring van het solconcentratieeffect	69
5. Membraan(diffusie)potentialen.	72
C. Mogelijkheden tot verder onderzoek	73
Literatuurverwijzingen.	74
Hoofdstuk V — EXPERIMENTELE METHODIEK	75
A. Apparaten	75
1. Electrometer	75

2. Thermostaat.	78
3. Meetapparatuur voor de bepaling van de elektrische weerstand.	78
4. Toestel voor het opwekken van capillaireffecten enz. . .	80
B. Meetmethoden	83
1. Meting van capillaireffecten, stromingspotentialen en pH's	83
2. Meting van suspensieeffecten	86
C. Bereiding van suspensies en electrolytoplossingen	87
1. Dusraritsuspensies	87
2. Kaoliensuspensies	88
3. Bentonietsuspensies	89
4. Electrolytoplossingen.	90
Literatuurverwijzingen	90
SUMMARY	91



INLEIDING

A. DOEL VAN DIT ONDERZOEK

Dit onderzoek naar de betekenis, die toegekend moet worden aan pH-metingen in suspensies, werd opgezet, omdat tegenwoordig in wetenschappelijke en technische onderzoeken zeer veel dergelijke metingen worden uitgevoerd, terwijl eigenlijk een behoorlijke theoretische basis voor de interpretatie ontbreekt. Weliswaar bestaat bij de meeste onderzoekers een min of meer vage voorstelling, dat men een deel van de aan het suspensiemateriaal geadsorbeerde ionen op deze wijze zou kunnen aantonen, maar, zoals uit de onderzoeken van anderen en van mijzelf gebleken is, stelt men de zaak zo te eenvoudig voor.

B. AANLEIDING TOT DIT ONDERZOEK

Aanleiding tot dit onderzoek was in de eerste plaats het feit, dat het bij een onderzoek, dat Dr A. C. SCHUFFELEN en schrijver dezes op het gebied der plantenvoeding uitvoerden (1), noodzakelijk bleek te zijn te beschikken over de juiste waarden van de activiteiten (in ieder geval van cijfers, die in nauw verband hiermee staan) van verschillende ionensoorten in suspensies van klei en dergelijke materialen. Hierbij kan worden opgemerkt, dat de moeilijkheden, die er bestaan om de juiste pH-cijfers voor suspensies te vinden, geheel identiek zijn met die voor het vinden van de „p”-cijfers van andere ionensoorten. Zelfs toonden wij aan, dat, indien eenmaal de juiste pH-cijfers bekend zijn, de „p”-cijfers van andere ionensoorten op eenvoudige wijze berekend kunnen worden (2).

In de tweede plaats heeft DE BRUYN bij zijn onderzoeken aan het AgJ-sol een verschijnsel gevonden, dat door hem het „solconcentratie-effect” genoemd is (3). Dit effect bestaat hieruit, dat de adsorptie van J-ionen, die een functie is van de J-ionenactiviteit van de intermicellaire vloeistof, tevens afhankelijk bleek te zijn van de solconcentratie, d.w.z., de hoeveelheid AgJ, die per volumeneenheid aanwezig was. Uit zijn experimenten bleek verder, dat dit effect aan de aanwezige AgJ-amicronen moest worden toegeschreven. De verklaring, die hij voor dit verschijnsel geeft, is onzeker. Afgezien van de waarschijnlijkheid zijner hypothese, leek het mij een eerste vereiste, dat ook in dit geval vaststond, welke invloed de solconcentratie, en dus de soldeeltjes, hebben op de meting van

de pJ, die in dit geval als een electrometrische pJ-bepaling werd uitgevoerd. Immers, zou de gemeten pJ een functie van de solconcentratie zijn, dan was ook de geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen een functie van de solconcentratie.

Hoewel het niet in mijn bedoeling lag om zelf metingen aan het AgJ-sol uit te voeren, leek het mij zeer waarschijnlijk, dat een verheldering van de betekenis van de pH-meting in suspensies van andere materialen ook de weg zou wijzen naar een juiste interpretatie van de electrometrische pJ-metingen.

C. OPZET VAN DIT ONDERZOEK

Door de uitgebreidheid van het onderwerp was het noodzakelijk de te onderzoeken stof te beperken.

In de eerste plaats bestaan er verschillende methoden voor de pH-meting in het algemeen, te weten: de electrometrische, de colorimetrische en de methoden, waarbij gebruik gemaakt wordt van de katalytische invloed van H-ionen op reacties, zoals inverteren van rietsuiker, verzeppen van esters en ontleding van diazoazijnester. Het gebruik van de colorimetrische methode is bij suspensies wegens hun ondoorzichtigheid uitgesloten. *Wel* kan men natuurlijk met indicatoren de pH van een op enigerlei wijze geïsoleerde intermicellaire vloeistof bepalen, doch van een specifieke invloed van de suspensie op de meting is dan geen sprake en de gevonden pH kan dan ook niet doorgaan voor een pH *in* de suspensie.

De electrometrische en de methoden van de laatstgenoemde categorie zijn wel voor meting in suspensies bruikbaar. Hiervan wordt de electrometrische methode wegens zijn snelheid en betrekkelijke eenvoud het meest toegepast; de andere methoden zijn minder gemakkelijk uit te voeren en ze zijn daarom slechts in enkele onderzoeken toegepast. Het is om deze reden, dat ik mij beperkt heb tot een onderzoek naar de waarde van de electrometrisch bepaalde pH-cijfers. Toch zal ik in de hiernavolgende hoofdstukken in het kort ook de waarde, die aan de op andere wijze bepaalde pH-cijfers moet worden toegekend, bespreken.

Bij een bespreking van pH-metingen in suspensies zou ook enige aandacht besteed dienen te worden aan de juiste betekenis van het pH-begrip in het algemeen. Werd de pH oorspronkelijk door SØRENSEN gedefinieerd als $-\log c_H$, latere onderzoekers meenden beter te doen hiervan $-\log a_H$ te maken. Een aantal onderzoekers echter (4) zijn van oordeel, dat men zonder het aannemen van vooralsnog niet exact te bewijzen veronderstellingen niet over de activiteit van één ionensoort mag spreken, maar dat men slechts de gemiddelde activiteit van twee ionensoorten (+ en —) kan bepalen. Zij willen in de pH een cijfer zien, dat de toestand aangeeft, waarin de H-ionen zich in het gegeven systeem bevinden zonder dit pH-cijfer nauwkeurig aan een bekende toestands-grootheid, zoals b.v. de vrije energie van de H-ionen, te koppelen.

Ik wil mij echter buiten deze strijd houden door mijn onderzoek te beperken tot de vraag, welke de betekenis is van pH-cijfers, die bij metingen aan suspensies gevonden worden, als men deze cijfers vergelijkt met die, welke bij metingen in gewone electrolytoplossingen gevonden worden. Wanneer dus b.v. in een suspensie en een electrolytoplossing dezelfde pH gemeten wordt, dan is het mijn uiteindelijk doel om na te gaan, of in dat geval de gemiddelde toestand der H-ionen in beide systemen gelijk is.

De beschrijving van mijn onderzoek is nu als volgt ingedeeld:

I. Een kritisch overzicht van de ter zake dienende literatuur, hieraan aansluitend de ontwikkeling van een beeld omtrent de ontstaanswijze van het „suspensieeffect”, d.i. de invloed, die suspensiedeeltjes hebben op een pH-meting in de vloeibare fase, en een daaruit voortvloeiende werkhypothese.

II. Een onderzoek naar het bestaan van het volgens de werkhypothese bestaande „capillaireffect”, dat nauw aan het suspensieeffect verwant is; een toetsing, voor zover mogelijk, van de quantitatieve relaties, die volgens de werkhypothese voor dit capillaireffect moeten gelden.

III. Een onderzoek naar de quantitatieve relaties, die volgens de werkhypothese voor het suspensieeffect zelf moeten gelden, een verwerking van literatuurgegevens en eigen resultaten.

IV. Een verdere uitwerking van de in de vorige hoofdstukken verkregen inzichten, behandeling van verschillende vraagstukken, die nauw met het suspensieeffect samenhangen, zoals de juiste wijze van pH-bepaling in suspensies, het verband tussen electrometrische pH-bepaling en inversometrische e.d. bepalingen, het ontstaan van membraandiffusiepotentialen, het solconcentratieeffect, tenslotte een opsomming van de mogelijkheden tot verder onderzoek.

V. Een beschrijving van de bij het onderzoek gebruikte apparaten: een triode-electrometer, het toestel voor het meten van elektrische weerstanden in vloeistoffen en de toestellen voor het meten van capillaireffecten, stromingspotentialen en suspensieeffecten. Een beschrijving van de toegepaste meetmethoden voor het bepalen van capillaireffecten en suspensieeffecten en van de herkomst en bereidingswijzen van de verschillende gebruikte suspensiematerialen en chemicaliën.

LITERATUURVERWIJZINGEN

- (1) SCHUFFELEN, A. C., en LOOSJES, R., Landbouwk. Tijdschr. 54, 22 (1942). Een uitvoerige publicatie is in voorbereiding.
- (2) LOOSJES, R., en SCHUFFELEN, A. C., Proc. Acad. Sci. Amsterdam 44, 475 (1941).
- (3) BRUYN, H. DE, Electrostatica der Phasengrens, diss. Utrecht, 1938, blz. 28 e.v.; Rec. trav. chim. 61, 12 (1942).
- (4) Zie MACINNES, D. A., The Principles of Electrochemistry, New York, 1939, blz. 271 e.v.

HOOFDSTUK I

THEORETISCH OVERZICHT; ONTWIKKELING VAN EEN WERKHYPOTHESE

A. THEORETISCH OVERZICHT

1. Onderzoekingen vóór 1930

Het is een sedert ongeveer 25 jaren bekend feit, dat men bij de electrometrische pH-metingen in suspensies met de hiervoor gebruikelijke apparatuur (zie figuur 2) uitkomsten verkrijgt, die afhankelijk blijken te zijn van de verhouding tussen de hoeveelheden suspensiemateriaal en water (eventueel electrolytoplossing). Het grootste verschil vindt men natuurlijk tussen de pH van een geconcentreerde suspensie en de daarmee in evenwicht zijnde heldere oplossing (bereid door ultrafiltreren, dialyseren of decanteren).

Het lijkt mij niet noodzakelijk de literatuur van vóór 1930 hier aan een uitvoerige bespreking te onderwerpen, daar dit in genoemd jaar reeds door PALLMANN (1) gedaan is. Als de voornaamste resultaten van deze vroegere onderzoekingen zijn te vermelden:

1. Het reeds bovengenoemde verband tussen gemeten pH en suspensieconcentratie.

2. Zure suspensies vertonen in het algemeen bij concentratieverhoging een pH-verlaging (zuur suspensieeffect), alkalische suspensies bij concentratieverhoging een pH-verhoging (alkalisch suspensieeffect).

3. Dit suspensieeffect is zowel electrometrisch als inversometrisch aan te tonen.

4. De pH van de intermicellaire vloeistof (ultrafiltraat) blijft, zolang deze vloeistof verzadigd blijft met eventuele zure bijmengsels van het suspensiemateriaal, constant en is dus onafhankelijk van de aanwezige hoeveelheid suspensiemateriaal.

Al deze onderzoekingen werden met suspensies van bodemcolloïden en overeenkomstige materialen uitgevoerd.

Het verdient hier vermeld te worden, daar PALLMANN dit achterwege laat, dat hetzelfde effect ook gevonden werd door onderzoekers op het gebied der DONNAN-evenwichten (2). Weliswaar werkten deze met fijner

gedispergeerde stoffen (lyophile colloïden), maar in wezen waren hun bevindingen dezelfde: de pH van een colloïdale oplossing is een andere als die van de ermee in evenwicht zijnde colloïdvrije oplossing.

2. Onderzoekingen van WIEGNER en PALLMANN

Het is de verdienste van WIEGNER en PALLMANN (1, 3, 4) geweest door een groot onderzoek met tal van verschillende suspensies onder verschillende omstandigheden en met verschillende meetmethoden het suspensie-effect tot een goed beschreven en onderzocht verschijnsel in colloïdchemie en bodemkunde gemaakt te hebben. Hun onderzoekingen leverden naast een bevestiging van de vier hierboven genoemde punten de volgende resultaten op:

5. Tussen de schijnbare H-ionenconcentratie, c_H , berekend als 10^{-pH} , en de suspensieconcentratie bestaat tot niet te hoge suspensieconcentraties een rechte evenredigheid. Voor alkalische systemen is dit een rechte evenredigheid tussen c_{OH} en suspensieconcentratie.

6. Bij hoge suspensieconcentraties verandert c_H niet meer recht evenredig met de concentratie, maar stijgt minder snel, dan men op grond van een rechte evenredigheid zou verwachten.

7. De uitkomsten van de metingen met de electrometrische en inversometrische methode stemmen goed overeen. Uiteraard kon deze overeenstemming slechts in zure systemen aangetoond worden, daar de inversometrische methode in alkalisch milieu niet is toe te passen.

8. Toevoeging van een neutraal electrolyt aan de suspensie vermindert het suspensieeffect.

9. Er bestaat *geen* correlatie tussen de aard van het suspensieeffect, enerzijds, en het teken van de ζ -potentiaal der suspensiedeeltjes en H- of OH-ionenuitwisseling, anderzijds. Ter nadere verklaring van dit laatste zij medegedeeld, dat de meeste suspensies bij toevoeging van neutrale electrolyten een verlaging of een verhoging van hun pH vertonen, welke wordt toegeschreven aan een uitwisseling van geadsorbeerde H- respectievelijk OH-ionen tegen de toegevoegde kat- respectievelijk anionen. Ik wil hier in het midden laten, of deze verklaring de juiste is, doch vast staat, dat een H-ionenuitwisseling steeds gepaard gaat met een negatieve ζ -potentiaal, een OH-ionenuitwisseling met een positieve ζ -potentiaal, hetgeen in overeenstemming is met de bovenstaande verklaring.

De gevolgtrekkingen, waartoe WIEGNER en PALLMANN op grond van bovenstaande resultaten kwamen, waren als volgt: de suspensiedeeltjes, die b.v. negatief geladen zijn, worden omringd door een wolk van tegengesteld geladen ionen. Hieronder bevinden zich in het gestelde geval ook H-ionen. In de nabijheid van een suspensiedeeltje zal de H-ionenconcentratie dus aanmerkelijk hoger zijn dan midden in de intermicellaire vloeistof. Met de H-electrode of door middel van de inversiesnelheid van rietsuiker meet men nu deels de verhoogde concentratie van H-ionen in de „wolk”, deels de concentratie in de intermicellaire vloeistof; het

resultaat is een gemiddelde van beiden. Op deze wijze verklaard zou echter een negatief geladen deeltje steeds een zuur suspensieeffect, een positief geladen deeltje een alkalisch suspensieeffect opleveren, maar, zoals in punt 9 is medegedeeld, bestaat een dergelijke correlatie niet. Om deze moeilijkheid op te lossen werd aangenomen, dat de negatieve of positieve lading van de suspensiedeeltjes het gevolg is van een ionen-adsorptie. Tevens wordt echter aangenomen, dat deze ionen, evenals de tegenionen, volledig gedissocieerd zijn, hoewel ze sterk in hun activiteit belemmerd worden door interionale en roosterkrachten. Deze ionen zouden ook electrometrisch en inversometrisch actief zijn en het zou slechts van de respectievelijke activiteiten van de ionen van de binnenste (OH) en de buitenste (H) laag afhangen, of de suspensie een zuur of alkalisch suspensieeffect zou vertonen.

Merkwaardigerwijze zou de ionenuitwisseling met neutrale electrolyten slechts in de buitenste laag plaats vinden en aldus met het teken van de lading van het deeltje samenhangen.

Naast deze verklaring wil ik nog kort die van de onderzoekers op het gebied der DONNAN-evenwichten laten volgen (2). Deze zien in de door hen bestudeerde colloïden slechts zeer grote ionen, die vergezeld zijn van de tegengesteld geladen ionen. Van hun standpunt uitgaande is er niets verbazingwekkends in het feit, dat een concentrering van het colloïd een verhoging van de concentratie van de tegengesteld geladen ionen (H of OH) zal meebrengen. Volgens deze verklaring zouden echter het teken van de ζ -potentiaal en de aard (zuur of alkalisch) van het suspensie-effect moeten samenhangen. Voor de door hen onderzochte colloïden was dit inderdaad het geval. Deze verklaring gaat dus voor de door WIEGNER en PALLMANN onderzochte suspensies niet op.

B. ONTWIKKELING VAN EEN WERKHYPOTHESE

1. Analyse van de ontstaanswijze van het suspensieeffect

Afgezien van het laatste deel van de verklaring van WIEGNER en PALLMANN hebben verschillende onderzoekers (RABINOVICH en KARGIN (5) en DU RIETZ (6)) zich gekeerd tegen de opvatting, als zou men met een H-electrode de geadsorbeerde H-ionen kunnen meten. Daar de bezwaren van deze onderzoekers volkomen door mij gedeeld worden en het uitgangspunt vormen van mijn verdere betoog, wil ik dit punt aan een nauwkeurig onderzoek onderwerpen. Ter illustratie diene figuur 1.

In deze figuur is het verloop van de elektrische potentiaal ψ als functie van de afstand tot de wand van een suspensiedeeltje weergegeven. Bij het getekende verloop van ψ is slechts rekening gehouden met het bestaan van een diffuse dubbellaag. Wij gaan nu een electrode, die voor één der in de vloeistof aanwezige ionensoorten (b.v. H-ionen) omkeerbaar is, ver van de wand in de intermicellaire vloeistof plaatsen. De electrode zal hier een potentiaalverschil E_1 t.o.v. het potentiaalniveau van de inter-

micellaire vloeistof vertonen, dat op de in de figuur aangegeven wijze door de H-ionenconcentratie, c_1 , ter plaatse bepaald wordt. Plaatst men vervolgens een tweede electrode ergens in de diffuse dubbellaag, dan zal deze inderdaad, zoals dit door WIEGNER en PALLMANN verondersteld werd, ten gevolge van de daar ter plaatse hogere of lagere concentratie van de H-ionen een ander potentiaalverschil (E_2) t.o.v. de omringende

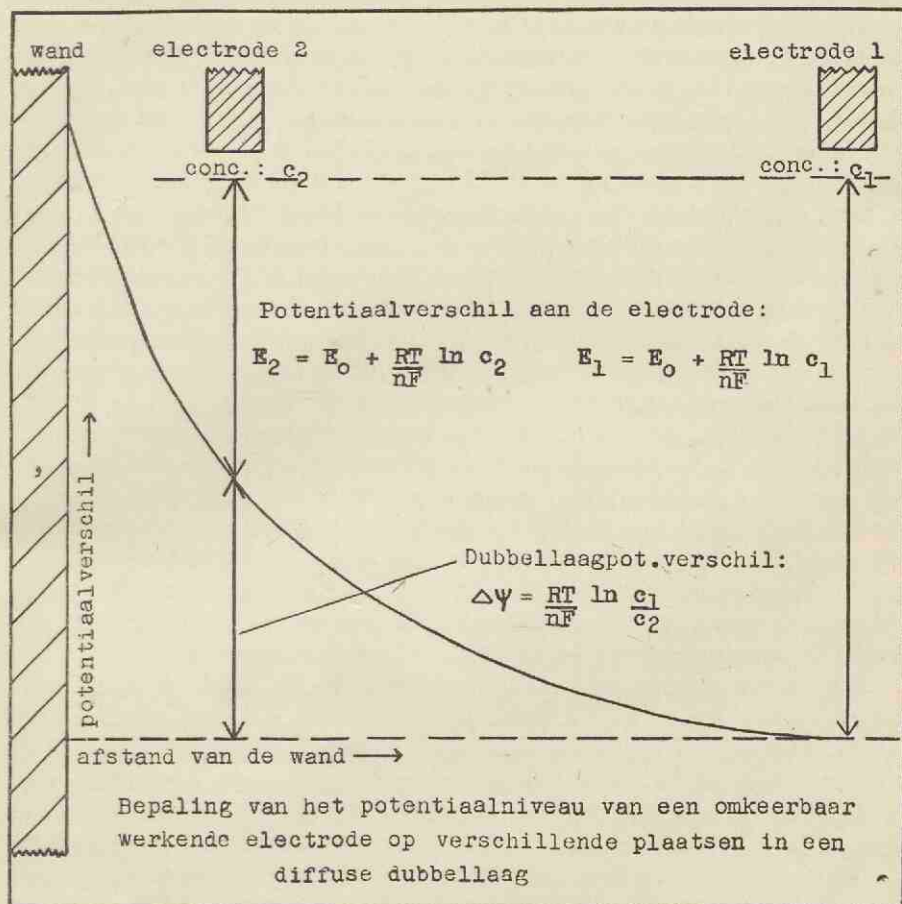


FIG. 1

vloeistof vertonen. Nu zal echter deze omringende vloeistof t.o.v. de intermicellaire vloeistof een potentiaalverschil bezitten (een deel van de dubbellaagpotentialiaal). Daar in deze dubbellaag thermodynamisch evenwicht heerst, moet dit potentiaalverschil $\Delta\psi$, volgens NERNST en VAN LAAR, op de in de figuur aangegeven wijze met de concentratieverhouding tussen de beide punten 1 en 2 in verband staan. Telt men $\Delta\psi$ bij E_2 op, dan blijkt dit juist de waarde van E_1 op te leveren, m.a.w., waar de elec-

trode zich ook bevindt, hetzij in de dubbellaag, hetzij in de intermicellaire vloeistof, steeds wordt deze tot hetzelfde potentiaalniveau opgeladen. Het is dus onmogelijk met een omkeerbare electrode de ionenophoping in de dubbellaag aan te tonen.

Men kan het bovenstaande bewijs natuurlijk veel korter leveren door te zeggen, dat, zo er een potentiaalverschil tussen electrode 1 en 2 bestond, dit erop zou wijzen, dat de chemische potentiaal der ionen, voor welke de electrode omkeerbaar is, in beide punten niet gelijk is en dat dit in strijd zou zijn met de veronderstelling, dat er thermodynamisch evenwicht heerst. De eerste verklaring laat echter duidelijker zien, *hoe* het komt, dat beide potentiaalniveau's samenvallen.

Nu is het bepalen van één potentiaalniveau in de practijk niet uitvoerbaar, steeds moet het verschil van twee niveau's gemeten worden, d.w.z., men moet een tweede electrode in de vloeistof brengen en kan dan het potentiaalverschil tussen beide elektroden bepalen. Gebruikt men als tweede electrode eveneens een omkeerbare electrode, gevoelig voor een willekeurig aanwezig ion, dan zal deze precies hetzelfde gedrag als de eerste vertonen en dus overal in de suspensie tot hetzelfde potentiaalniveau opgeladen worden; het potentiaalverschil tussen beide elektroden zal constant zijn, waar deze ook geplaatst worden.

In dit verband kan er op gewezen worden, dat bij de onderzoeken over de DONNAN-evenwichten reeds proeven zijn gedaan met twee gelijke omkeerbare elektroden, de een in een colloïdale oplossing, de andere in een daarmee in verbinding staande en in evenwicht zijnde colloïdvrije vloeistof. Volgens de verwachtingen vertoonden deze elektroden slechts zeer geringe potentiaalverschillen (2, 6). Deze potentiaalverschillen waren het gevolg van onvolkomenheden in het experiment, waardoor het vereiste thermodynamische evenwicht niet geheel aanwezig was.

Wij komen thans tot de vraag, hoe het eigenlijk mogelijk is, dat er in werkelijkheid een suspensieeffect aan te tonen is. Daar de zetel van het suspensieeffect niet gelegen kan zijn bij de electrode, moeten wij in figuur 2 nagaan, waar deze dan wel gelegen is. Men ziet hier de normale opstelling voor pH-meting getekend. De uiteindelijk gemeten E.M.K. is opgebouwd uit drie afzonderlijke potentiaalverschillen (gemakshalve is een calomelelectrode met verzadigde KCl-oplossing aangenomen, waardoor geen extra diffusiepotentiaal tussen calomelelectrode en de verbindingsvloeistof, verzadigde KCl-oplossing, kan optreden): een electrodepotentiaal E_1 tussen suspensie en electrode, een diffusiepotentiaal E_2 tussen suspensie en verzadigde KCl-oplossing en een electrodepotentiaal E_3 tussen de verzadigde KCl-oplossing en calomelelectrode. Hierboven is aangetoond, dat E_1 geen suspensieeffecten zal vertonen, als men de suspensieconcentratie in het linker vat laat veranderen (hierbij mag de samenstelling van de intermicellaire vloeistof niet veranderen). Een invloed van de suspensieconcentratie op E_3 is natuurlijk uitgesloten. Er blijft alleen over, dat het suspensieeffect ontstaat aan het grensvlak

tussen de KCl-oplossing en de suspensie en dat het dus in E_2 tot uiting komt.

Men kan dit alles ook op kortere wijze afleiden: in het bovenstaande is aangetoond, dat een *omkeerbare* electrode niet in staat is om een suspensieeffect op te leveren; hieruit volgt onmiddellijk, dat een *niet-omkeerbare* electrode wél een suspensieeffect moet vertonen. Immers,

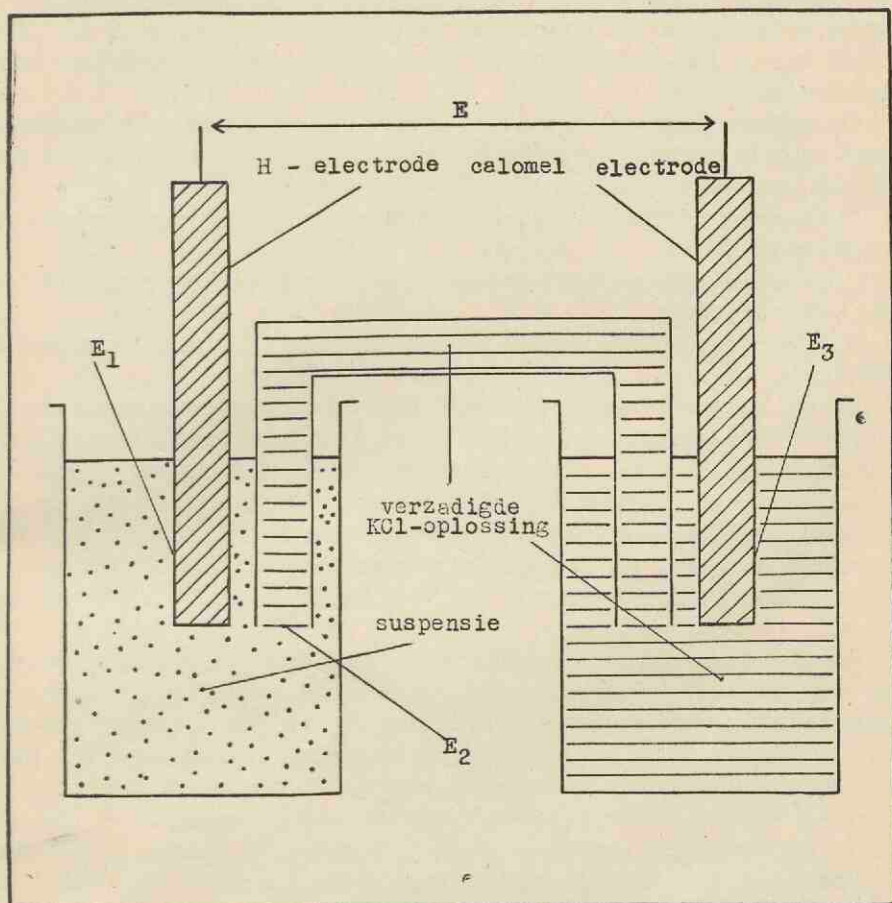


FIG. 2

hiervoor gaat de aan de hand van figuur 1 uitgewerkte voorstelling niet meer op, daar in de formule:

$$E = E_o + K \ln c, \text{ die voor deze electrode zal gelden, } K \neq \frac{RT}{nF}.$$

Het zal dus niet meer onverschillig zijn, welke plaats een dergelijke electrode in de suspensie inneemt. Nu kan men een verzadigde KCl-oplossing als het toppunt van een niet-omkeerbare electrode beschouwen, daar deze

slechts geringe potentiaalverschillen t.o.v. hem aangrenzende vloeistoffen zal vertonen. De in figuur 2 geschetste opstelling zal dus, als de combinatie van een omkeerbare en een niet-omkeerbare electrode, suspensieeffecten moeten vertonen.

Het experimentele bewijs voor bovenstaande opvatting is geleverd door DU RIETZ (6), die liet zien, dat de E.M.K. van een element, bestaande uit H-electrode/grove suspensie/verzadigde KCl-oplossing/calomelelectrode, sterk afhankelijk was van de plaats in de suspensie, waar het uiteinde van de KCl-verbinding zich bevond (al of niet in de nabijheid van suspensiedeeltjes).

Op enigszins nauwkeuriger wijze leverde ik door middel van een proef met een zure bentonietsuspensie hetzelfde bewijs. Hiertoe vergeleek ik de E.M.K. van de volgende elementen:

1. Glaselectrode/evenwichtsvloeistof/verzadigde KCl-oplossing/calomelelectrode.
2. Glaselectrode/bentonietsuspensie/evenwichtsvloeistof/verzadigde KCl-oplossing/calomelelectrode.
3. Glaselectrode/bentonietsuspensie/verzadigde KCl-oplossing/calomel-electrode.

Onder „evenwichtsvloeistof” wordt hier verstaan een suspensiemateriaalvrije vloeistof, die in evenwicht is met de suspensie. In casu was het een dialysaat. Men zal zien, dat in de gevallen 1 en 2 het milieu van de glaselectrode verschillend is; in 2 en 3 echter verschilt het milieu van de verzadigde KCl-oplossing. Wij kunnen dus voor 1 en 2 eenzelfde E.M.K. verwachten, voor 2 en 3 echter een verschil in de E.M.K. De gevonden potentiaalverschillen waren: 1. 183.5; 2. 181.5; 3. 163.5. Dit is geheel volgens de verwachtingen.

Wij willen nu nagaan, op welke wijze er aan het grensvlak van de geconcentreerde KCl-oplossing en de suspensie een potentiaalverschil tot stand komt. Men kan eigenlijk beter zeggen, dat het potentiaalverschil bestaat tussen de KCl-oplossing en de intermicellaire vloeistof, dus dat deel van de vloeistof in de suspensie, waar de invloed van de dubbellagen niet merkbaar is. Want wij kunnen slechts over de potentiaal E_1 (figuur 2) als een constante grootheid spreken, indien deze gemeten wordt ten opzichte van het potentiaalniveau van de intermicellaire vloeistof.

2. Overgang op het capillaireffect

In figuur 3, linkerzijde, is de situatie ter plaatse van het grensvlak getekend: boven, de suspensiedeeltjes met de oorspronkelijke intermicellaire vloeistof ertussen; beneden bevindt zich geconcentreerde KCl-oplossing tussen de deeltjes. Deze KCl is door diffusie ter plaatse gekomen. Op het eerste gezicht lijkt deze situatie vrij onoverzichtelijk. Wij willen daarom deze vereenvoudigen. Een suspensie is te beschouwen als een polycapillair systeem. Als echter bepaalde verschijnselen in een polycapillair systeem optreden, moeten deze ook in een monocapillair

systeem bestaan. Het voordeel van de overgang van een polycapillair systeem naar een monocapillair systeem is, dat een theoretische analyse van de waargenomen verschijnselen eenvoudiger wordt. In figuur 3, rechterzijde, is dezelfde situatie, als die, waarin het polycapillaire systeem zich bevindt, voor het monocapillaire systeem geschetst. Men ziet, dat het gehele geval nu hierop neerkomt, dat het grensvlak van een gecon-

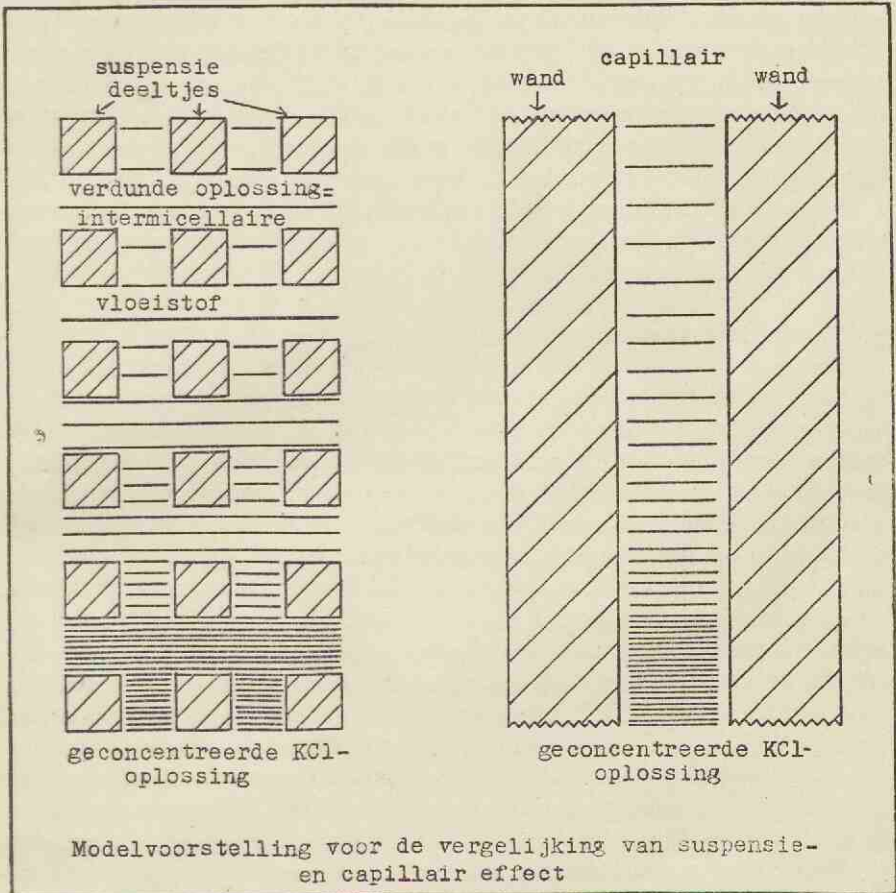


FIG. 3

centreerde (KCl-) oplossing en een verdunde (intermicellaire) oplossing zich in een capillair bevindt. Op grond van het bestaan van het suspensie-effect mogen wij verwachten, dat tussen beide vloeistoffen een potentiaalverschil zal bestaan. Dit potentiaalverschil staat geheel los van de normale diffusiepotentiaal; het werkelijk bestaande potentiaalverschil zal de som van beide zijn. Naar analogie van de naam „suspensie-effect” heb ik dit te verwachten verschijnsel „capillaireffect” genoemd.

Voordat ik overga tot een onderzoek naar de diepere oorzaken van het capillaireffect, wil ik eerst nog nagaan, hoe het potentiaalverschil in de capillair (of de capillairen van een suspensie) moet gepoold zijn om een zuur of alkalisch suspensieeffect tewéég te brengen. Voor de verdere beschouwingen is het van belang dit te weten. Nemen wij als voorbeeld het zure suspensieeffect. Indien een H-electrode in oplossingen met toenemende H-ionenconcentratie wordt gebracht, zal deze steeds sterker positief worden opgeladen. Indien men echter het milieu, waarin de H-electrode zich bevindt, positief oplaadt ten opzichte van de vergelijkselectrode (calomelelectrode), zal de E.M.K. van het gehele element eenzelfde verandering vertonen, alsof de H-electrode in milieu's van toenemende H-ionenconcentratie wordt gebracht. De potentiaal, die het suspensieeffect veroorzaakt, moet dus zó gepoold zijn, dat zijn positieve pool aan de zijde van de H-electrode, dus in de intermicellaire vloeistof, de negatieve pool aan de zijde van de calomelelectrode, dus in de verzadigde KCl-oplossing, valt.

3. Qualitatieve verklaring van het capillaireffect

Wij gaan nu over tot een analyse van het capillair effect. Hiertoe is in figuur 4 wederom een capillair getekend met aan de onderzijde een vulling, bestaande uit verzadigde KCl-oplossing, aan de bovenzijde een vulling, bestaande uit een willekeurige verdunde electrolytoplossing, die met de wand in evenwicht is en overeenkomt met de intermicellaire vloeistof van een suspensie. In deze doorsnede van de capillair zijn vlakken, in doorsnede lijnen, van gelijke elektrische potentiaal getekend. Het verloop van deze aequipotentiaalvlakken is als volgt te verklaren. In de verdunde oplossing zal, zoals bekend is, het potentiaalverschil tussen wand en vloeistof zich, ten gevolge van de diffusie van de elektrische dubbellaag, van de wand af over een tamelijk grote afstand in de vloeistof uitstrekken. Dit uitstekende deel van de dubbellaagpotentiaal is de ζ - of beter de ξ -potentiaal. Het verschil tussen deze twee potentialen is, dat de eerste het potentiaalverschil van het mechanisch afschuifbare deel van de dubbellaag voorstelt, terwijl de laatste het totale potentiaalverschil van de diffuse dubbellaag is. Wij zien nu dit potentiaalverschil in de figuur weergegeven door een reeks van evenwijdige aequipotentiaalvlakken. Ter wille van de duidelijkheid bezitten de vlakken geen onderling gelijke potentiaalverschillen, daar, indien dit wel het geval was, ten gevolge van het steile potentiaalverval vlak bij de wand, daar ter plaatse een gedrang van potentiaalvlakken zou ontstaan. Wij weten, dat, naar beneden gaande, de verdunde vloeistof moet overgaan in de geconcentreerde KCl-oplossing en dat in deze geconcentreerde electrolytoplossing het diffuse deel van de dubbellaag opgeheven is. Ook het potentiaalverschil van de diffuse dubbellaag zal moeten verdwijnen; de aequipotentiaalvlakken zullen naar de wand toe buigen en die, welke het dichtst hierbij gelegen waren, zullen zó dicht langs de wand gaan lopen, dat ze

althans in de tekening hiermee samenvallen. Verder is ons op grond van het bestaan van het suspensieeffect en het daaruit voortvloeiende capillaireffect bekend, dat tussen de verdunde (intermicellaire) oplossing en de geconcentreerde KCl-oplossing een potentiaalverschil moet bestaan. Hieruit volgt, dat een aantal aequipotentiaalvlakken tussen de punten A en B loodrecht op de as van de capillair zullen moeten verlopen. Daar

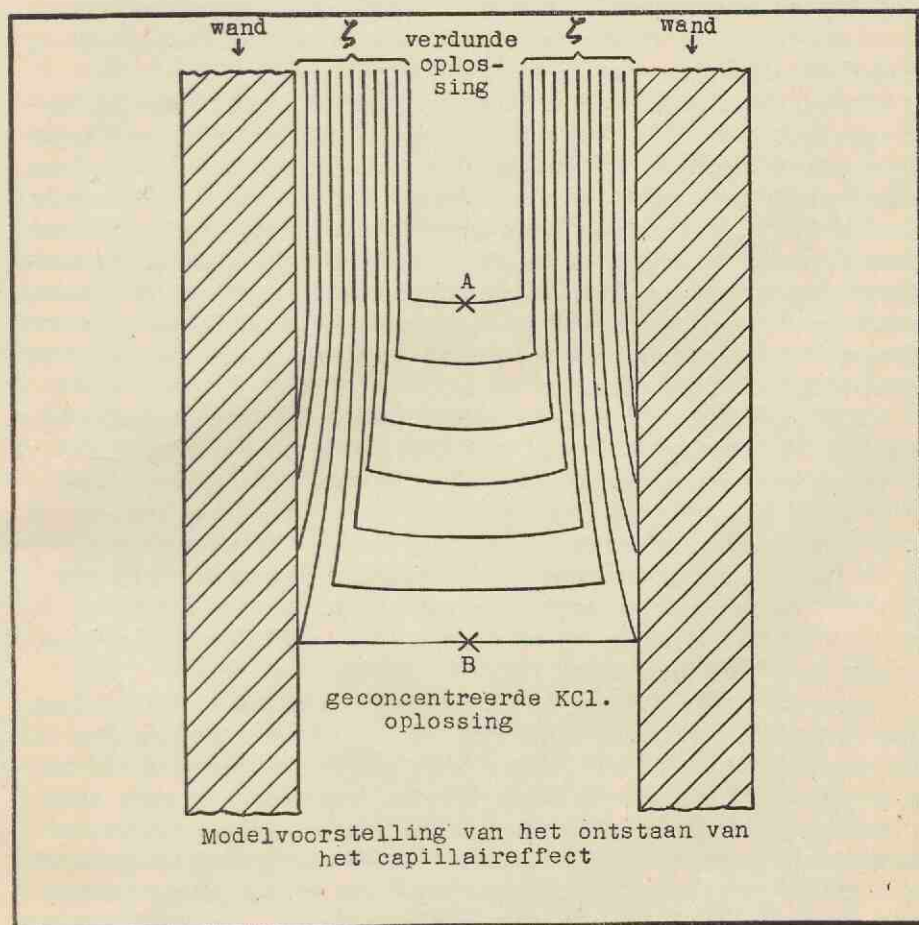


FIG. 4

het door A gaande aequipotentiaalvlak het potentiaalniveau van de verdunde vloeistof aangeeft, moet dit vlak aangesloten worden op het aequipotentiaalvlak, dat de grens van de dubbellaag aan de vloeistofzijde aangeeft. Het is nu zonder meer duidelijk, dat de andere, zich tussen A en B bevindende, vlakken aan moeten sluiten op de vlakken van de dubbellaag, die meer naar de wandzijde gelegen zijn. Hiermee is het verloop van de aequipotentiaalvlakken althans in grote trekken vast-

gesteld. Een finesse in het verloop van de vlakken, namelijk de doorbuiging van de horizontaal verlopende vlakken, zal later besproken worden. Wat kunnen wij nu uit deze figuur afleiden?

Indien in een geleidende vloeistof een aantal aequipotentiaalvlakken evenwijdig verlopen, zal er in het algemeen een elektrische stroom loodrecht op deze vlakken gaan lopen. Een uitzondering hierop is het geval, dat het potentiaalverschil „thermodynamisch verantwoord” is, d.w.z., dat het gepaard gaat met een ongelijke ionenverdeling, zoals dit in de elektrische dubbellaag aan de wand het geval is.

Uit het voorafgaande volgt, dat in het geschetste capillair in het centrum verticaal een elektrische stroom moet lopen, daar hier geen ongelijke ionenverdeling is, die het potentiaalverschil kan handhaven. Deze elektrische stroom moet deel uitmaken van een stroomkring. Een ander deel hiervan blijkt de zône vlak langs de wand te zijn, waar door het naar de wand toebuigen van de aequipotentiaalvlakken een potentiaalverval tangentieel aan de wand zal bestaan. Weliswaar bestaat er loodrecht op de wand een ongelijke ionenverdeling (de dubbellaag), maar tangentieel kan slechts een potentiaalverschil door een stroming van electriciteit in stand gehouden worden.

Het is thans ook duidelijk, welke de E.M.K. is, die deze stroom levert; dit is de dubbellaagpotentiaal ζ zelf. Het gehele proces blijkt dus neer te komen op een kortsluiting van de elektrische dubbellaag door de geconcentreerde KCl-oplossing, waardoor genoemde dubbellaag een stroom gaat leveren. Een deel van het potentiaalverval in deze stroomketen valt in de vloeistof in het centrum van de capillair en is zodoende als capillaireffect te meten. Het verdient vermeld te worden, dat Du Rietz (6) in dit verband ook reeds van een kortsluiting spreekt zonder het beeld echter verder uit te werken.

Het is duidelijk, waarom de aequipotentiaalvlakken in het centrum van de capillair enigszins doorgebogen moeten zijn; de elektrische stroom, die door het centrum in de lengterichting gaat, moet in radiale richting weer afgevoerd worden om langs de wand weer terug te gaan. Daar deze stroom in radiale richting hoofdzakelijk in een gebied van de capillair geschiedt, waar de KCl-concentratie en dus het geleidingsvermogen al tamelijk groot zijn, zal hiervoor maar een gering potentiaalverval nodig zijn, d.w.z., slechts een zeer enkel aequipotentiaalvlak zal volkomen evenwijdig aan de wand verlopen (niet getekend); bij de overige aequipotentiaalvlakken zal deze stroom in radiale richting zich slechts manifesteren in het niet volkomen horizontaal verlopen van de vlakken in het centrum. Dit „doorbuigingseffect” zal pas goed merkbaar worden, als de diameter van de buis groot is in verhouding tot de lengte van de grenszône tussen geconcentreerde oplossing en verdunde vloeistof. Voor het radiale transport zullen dan in vergelijking met het transport in de lengterichting door het centrum veel meer aequipotentiaalvlakken „nodig” zijn, hetgeen meebrengt, dat er minder overblijven voor het trans-

port in de lengterichting, terwijl deze overblijvenden een sterke doorbuiging zullen vertonen. In zeer wijde buizen zal dit effect zó sterk zijn, dat practisch geen potentiaalverval in de lengterichting overblijft. Het capillaireffect is dan verdwenen. De stroomkring bestaat nog wel, maar oefent geen invloed uit buiten een relatief klein gebied bij de wand*).

Wij willen nu nog nagaan, hoe de dubbellaagpotentiaal gepoold moet zijn om een zodanig capillaireffect op te leveren, dat dit bij de meting van suspensieeffecten een zuur of alkalisch effect zou geven. Wij zagen, dat een zuur effect overeenkwam met een positieve pool in de verdunde oplossing en een negatieve pool in de geconcentreerde oplossing. Dit vereist, dat de dubbellaagpotentiaal zijn positieve pool in de verdunde vloeistof, zijn negatieve pool aan de wand moet hebben. Indien deze dubbellaagpotentiaal identiek is met de ζ -potentiaal, hetgeen ik in de aanvang verondersteld heb, dan wil dit zeggen, dat deze negatief moet zijn om een zuur suspensieeffect op te leveren. Voor een alkalisch suspensieeffect is een positieve ζ -potentiaal vereist. Dit is in tegenspraak met de resultaten van WIEGNER en PALLMANN (punt 9), zodat ik tot de voorlopige conclusie moet komen, dat de E.M.K., die de suspensie- en capillaireffecten te voorschijn roept, niet identiek met de ζ -potentiaal is; maar, daar het mij vrijwel onmogelijk lijkt om het suspensieeffect op een essentieel andere wijze te verklaren en het mij bovendien bij enige kwalitatieve voorproeven bleek, dat enige door mij gebruikte suspensies, die negatief geladen waren, ook in alkalisch milieu een zuur suspensieeffect vertoonden, leek het mij het beste aan de gegeven verklaring vast te houden met het voorbehoud, dat de werkzame dubbellaagpotentiaal niet de ζ -potentiaal is, maar een ander deel van de totale dubbellaagpotentiaal omvat.

Verder dient er op gewezen te worden, dat ook op andere plaatsen in de stroomkring nog potentiaalverschillen kunnen optreden, die tot het capillaireffect zouden kunnen bijdragen. In de eerste plaats kan dit de diffusiepotentiaal tussen geconcentreerde oplossing en verdunde oplossing zijn. Deze potentiaal wordt echter automatisch geëlimineerd, daar het capillaireffect steeds bepaald moet worden als het verschil van twee E.M.K.-metingen, namelijk een, waarbij het grensvlak der twee oplossingen zich in een capillair bevindt en een tweede, waarbij dit grensvlak zich in een practisch oneindig wijde buis bevindt. In beide metingen zal de diffusiepotentiaal een deel van de gemeten E.M.K. vertegenwoordigen, zodat in het verschil, het capillaireffect, deze potentiaal niet meer aanwezig zal zijn. Een ander potentiaalverschil kan optreden op het grensvlak van de geconcentreerde oplossing en de ionenlagen vlak aan de wand, die de stroom verder transporteren.

*) Aan Dr J. Th. G. OVERBEEK en Dr E. J. W. VERWEY, met wie ik over dit laatste punt een uitvoerige discussie mocht hebben, betuig ik op deze plaats mijn hartelijke dank.

Dit potentiaalverschil, dat samen zal werken met het werkzame deel van de dubbellaagpotentiaal en waarvan de grootte moeilijk te schatten valt, kan een bron zijn van complicaties. Het bestaan van dit potentiaalverschil verandert verder niets aan het wezen van bovenstaande gedachtengang omtrent het ontstaan van het capillaireffect. Wij zullen alleen bij een eventuele interpretatie van gegevens omtrent het totale werkzame potentiaalverschil, dat het capillaireffect veroorzaakt, ermee rekening dienen te houden, dat deze oppervlakte „diffusiepotentiaal” er deel van uit zal maken en eventueel de oorzaak kan zijn van de gevonden tegenstelling van de gemeten en de op grond van de ζ -potentiaal voorspelde capillair- en suspensieeffecten.

4. Quantitatieve verklaring van het capillaireffect

Gezien de moeilijkheden, die het oplevert om het capillaireffect kwalitatief te verklaren, lijkt het bijna niet mogelijk om dit probleem kwantitatief aan te vatten. De enige mogelijkheid bestond mijns inziens hierin om door een vèrgaande schematisering van het geval dit dusdanig te vereenvoudigen, dat een kwantitatieve behandeling mogelijk werd. Uit de eventuele overeenstemming van experiment en berekening zal dan later moeten blijken, in hoeverre de schematisering geoorloofd was. In figuur 5 ziet men, hoe deze schematisering van de stroomkring, waarvan in de vorige paragraaf steeds sprake was, is uitgevoerd. De richting van de elektrische stroom is met pijlen aangegeven. Er is dus aangenomen, dat de enige stroomleverende potentiaal de dubbellaagpotentiaal is, waarvoor hier kortheidshalve ζ is geschreven, maar waarvoor natuurlijk alle voorbehouden gelden, die hierboven zijn gemaakt. Deze E.M.K. is kortgesloten via de weerstanden R_1 en R_2 . De weerstand R_1 is de weerstand van de gehele vloeistofkolom in de capillair, voor zover geen invloed van de dubbellaag te bemerken is. Meestal zal men hiervoor de weerstand van de gehele capillairinhoud kunnen nemen, want, gezien het feit, dat een dubbellaag een dikte heeft van ten hoogste 10^{-5} cm, behoeft men zich practisch niet om het door deze ingenomen volumen te bekommeren. R_2 is de weerstand van de ionenlagen vlak aan de wand. Ondanks het geringe volumen hebben deze lagen toch een merkbaar geleidingsvermogen door de sterke ionenophoping aldaar. Onder de reciproke waarde van R_2 is dus hetzelfde te verstaan als het oppervlakteleidingsvermogen, dat bij de berekening van ζ uit stromingspotentialen een rol speelt (BIKERMANN (7), RUTGERS (8)). Men zal zich afvragen, of deze schematisering wel geoorloofd is, daar alle overgangen tussen de volledige dubbellaagpotentiaal en de volledig kortgesloten dubbellaag weggelaten zijn. Men kan zich echter een model voor dit geval denken in de vorm van een aantal batterijen met afdalende E.M.K., waarvan de positieve polen onderling verbonden zijn via weerstanden (te vergelijken met R_1) en de negatieve polen eveneens via weerstanden (te vergelijken met R_2). Door een eenvoudige berekening kan men het potentiaalverschil tussen de positieve pool

van de batterij met de hoogste en die met de laagste E.M.K. uitrekenen. Het blijkt dan, dat de E.M.K. van alle tussengelegen batterijen volmaakt onverschillig is voor het eindresultaat, waarin alleen de E.M.K. van de beide eerstgenoemde batterijen voorkomt. Wij mogen dus trachten het capillaireffect uit de getekende stroomkring te berekenen. Het zal nu zonder meer wel duidelijk zijn, dat voor het capil-

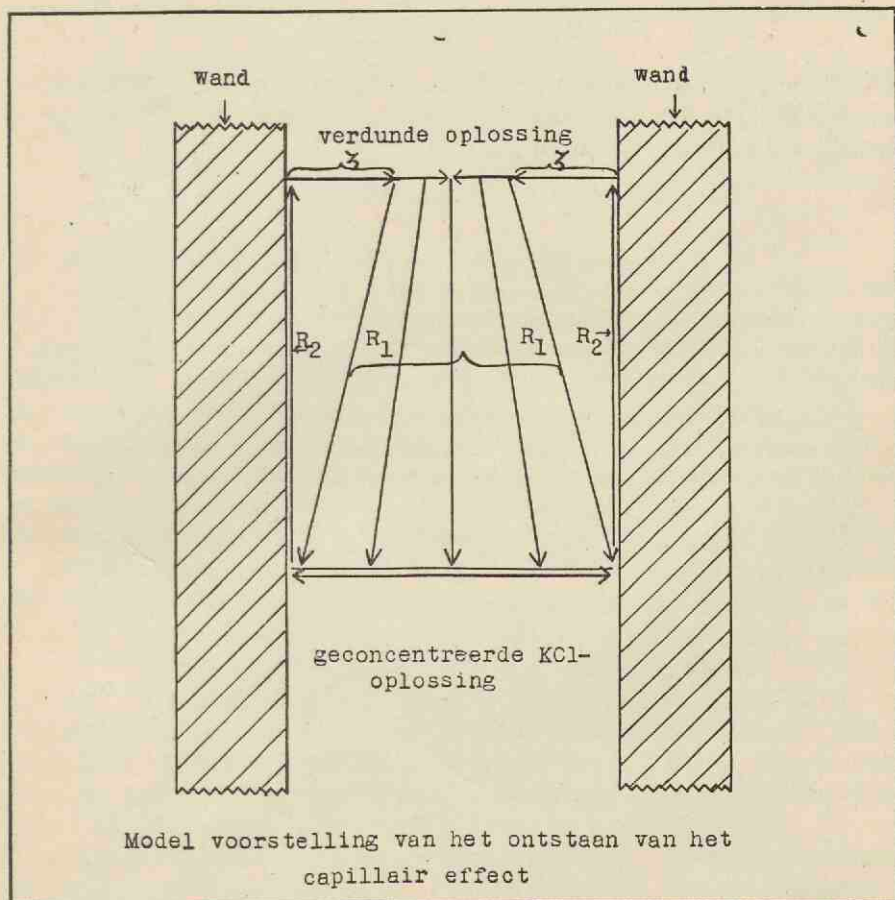


FIG. 5

laireffect, dus het potentiaalverval langs R_1 , de volgende formule geldt:

$$\text{capillaireffect} = \zeta \times \frac{R_1}{R_1 + R_2} \quad (\text{I})$$

In verband met het in de voorafgaande paragraaf medegedeelde is het juister om voor het werkzame potentiaalverschil niet ζ te schrijven.

Om ons nu geheel los te maken van elk vooroordeel omtrent de potentiaal, die het capillaireffect opwekt, wil ik hiervoor een nieuw symbool invoeren en de werkzame potentiaal ω noemen. In deze ω -potentiaal kan dus eventueel ook een „oppervlakediffusiepotentiaal” verwerkt zijn. Het capillaireffect wil ik in verband hiermee ω' noemen. De formule I wordt dan:

$$\omega' = \omega \times \frac{R_1}{R_1 + R_2} \quad (\text{II})$$

Hiermede is een, weliswaar wankel, basis gelegd voor een quantitative behandeling van capillair- en suspensieeffect. De waarde van het bovenstaande zal aan experimenten getoetst dienen te worden.

LITERATUURVERWIJZINGEN

- (1) PALLMANN, H., Kolloidchem. Beihefte 30, 334 (1930).
 - (2) BOLAM, T. R. Kolloidchem. Beihefte 39, 139 (1934).
 - (3) WIEGNER, G., en PALLMANN, H., Z. Pflanzenern., Düng. u. Bodenkunde 164, 1 (1930).
 - (4) WIEGNER, G., Kolloid-Z. 51, 49 (1930).
 - (5) RABINOVICH, A. I., en KARGIN, V. A., Trans. Far. Soc. 31, 55 (1935).
 - (6) DU RIETZ, C., Über das Ionenbindungsvermögen fester Stoffe, diss. Stockholm, 1938, blz. 98 e.v.
 - (7) BIKERMAN, J. J., Trans. Far. Soc. 36, 154 (1940).
 - (8) RUTGERS, A. J., Trans. Far. Soc. 36, 69 (1940).
-

HOOFDSTUK II

HET CAPILLAIREFFECT

A. ALGEMENE OPMERKINGEN

1. Redenen voor dit deel van het onderzoek

In het vorige hoofdstuk hebben wij gezien, dat het op grond van het bestaan van het suspensieeffect en van de wijze, waarop dit verklaard moet worden, te verwachten is, dat er ook een capillaireffect zal bestaan. Ik achtte het noodzakelijk om in de eerste plaats te trachten het bestaan van een potentiaalverschil tussen twee oplossingen, waarvan de een verdund, de ander geconcentreerd is en die elkaar in een capillair ontmoeten, aan te tonen. In de tweede plaats kon dan nagegaan worden, of de afgeleide wetmatigheden voor dit eventuele potentiaalverschil inderdaad bestonden. In de derde plaats zou het van belang zijn te weten te komen, welk potentiaalverschil eigenlijk het capillaireffect opwekte. Dit zou afgeleid kunnen worden uit de afhankelijkheid van ω' , en dus ook van ω , van uitwendige factoren, zoals pH en electrolytconcentratie.

Zoals wij later zullen zien, kan men deze gegevens ook uit suspensie-effecten afleiden en was het dus in principe niet noodzakelijk om na het aantonen van het bestaan van het capillaireffect dit aan een verder onderzoek te onderwerpen. Toch lag het voor de hand om, toen ik eenmaal de apparatuur voor het aantonen van het capillaireffect geconstrueerd had, de onderzoekingen hiermede voort te zetten, omdat:

1. een groot aantal metingen aan verschillende verdunde electrolytoplossingen in vergelijkenderwijs korte tijd konden worden uitgevoerd;
2. geen hinder ondervonden werd van een eventuele opheffing van de colloïde stabiliteit, zoals dat bij toepassing van hoogwaardige en sterk geadsorbeerde ionen in suspensies zou kunnen geschieden;

3. de apparatuur de mogelijkheid bood om practisch ter zelfder tijd in dezelfde oplossing en met dezelfde capillair metingen van de stromingspotentiaal uit te voeren, waaruit de ζ -potentiaal van de capillairwand kan worden berekend. Bij suspensies moet men voor de meting van de ζ -potentiaal een aparte apparatuur (electrophoresemeting) gebruiken.

Naast deze voordelen staan natuurlijk ook voordelen van de meting

van suspensieeffecten. Deze zal ik in het desbetreffende hoofdstuk behandelen.

2. Meting van het capillaireffect

De bouw van het toestel om capillaireffecten te meten zal in hoofdstuk V, A-4, beschreven worden. Tevens zal men daar kunnen zien, hoe uit de gemeten potentiaalverschillen het capillaireffect en de ζ -potentiaal berekend werden. Op deze plaats wil ik slechts op enige belangrijke punten aangaande de metingen wijzen.

Het capillaireffect werd bepaald als het verschil van de E.M.K. van de twee volgende elementen:

1. Glaselectrode/verdunde oplossing/verdunde oplossing in de capillair/geconcentreerde oplossing (KCl) (*niet* in de capillair!)/calomelelectrode.
2. Glaselectrode/verdunde oplossing/verdunde oplossing in de capillair/geconcentreerde oplossing (KCl) in de capillair/geconcentreerde oplossing (KCl)/calomelelectrode.

Asymmetriepotentiaalen van de capillair zijn in beide E.M.K. aanwezig en vallen dus in het verschil van 1 en 2 weg. Hetzelfde geldt voor de normale diffusiepotentiaal tussen de verdunde oplossing en de geconcentreerde oplossing. Technisch was het mogelijk om het element 1 continu in element 2 te laten overgaan, waardoor het optreden van het capillaireffect *ad oculos* was te demonstreren.

3. Meting van de ζ -potentiaal

Over de metingen van de stromingspotentiaal kan worden opgemerkt, dat deze werden uitgevoerd door gebruik te maken van bovenstaand element 1 en hierin de capillairinhoud door middel van drukverschil te laten stromen. Natuurlijk kon deze stroming alleen in de richting van de verdunde oplossing naar de geconcentreerde oplossing plaats vinden.

Uit de gevonden E.M.K. werd $\frac{dE}{dP}$ grafisch bepaald (E = gemeten E.M.K.,

P = gemeten drukverschil). Hieruit werd de ζ -potentiaal berekend volgens de klassieke formule van HELMHOLTZ. Aangezien het in het onderhavige geval ging om grove verschillen in de ζ -potentiaal en bovendien de gebruikte oplossingen niet al te verdund waren (ten hoogste $10^{-4}n$), is het gebruik van deze formule, welke geen rekening houdt met het oppervlaktegeleidingsvermogen (1,2) verantwoord. Verderop in dit hoofdstuk zullen wij zien, hoe groot de gemaakte fout waarschijnlijk is. Het was namelijk mogelijk om op een hier nog niet verder te vermelden wijze het oppervlaktegeleidingsvermogen bij benadering te bepalen, waardoor de volgens de klassieke formule berekende waarden gecorrigeerd konden worden.

Zowel voor de berekening van de ζ -potentiaal uit de stromingspotentialen, als in verband met het veronderstelde verband van het capillaireffect en de weerstand van de verdunde oplossing (R_1), werd van alle verdunde oplossingen de specifieke weerstand op de gebruikelijke wijze bepaald.

4. Meting van de pH

Van alle gebruikte oplossingen, zowel verdunde als geconcentreerde, werd de pH gemeten. Voor de verdunde oplossingen geschiedde dit met dezelfde apparatuur, die voor de metingen van het capillaireffect en de stromingspotentiaal reeds gebruikt was. De capillair werd dan volgeperst met geconcentreerde KCl-oplossing, waardoor de bovengenoemde elementen 1 en 2 overgaan in de normale opstelling voor de pH-meting van vloeistoffen: glaselectrode/verdunde oplossing/geconcentreerde KCl-oplossing/calomelelectrode. Het voordeel van deze wijze van meten was, dat nu alle bepalingen (van capillaireffect, stromingspotentiaal, pH), behalve die van de specifieke weerstand, practisch in dezelfde hoeveelheid oplossing werden uitgevoerd, zodat kleine veranderingen van de samenstelling, die vooral bij verdunde oplossingen gemakkelijk kunnen voorkomen (b.v. door CO_2 -absorptie), geen hinder kunnen veroorzaken.

5. Gebruikte capillairen

De capillairen, waarmee de capillaireffecten bepaald werden, bestonden uit Corning 015 glas. Deze glassoort (3), die zeer veel voor het maken van glaselectroden gebruikt wordt, heeft het voordeel, dat hiervan bekend is, dat deze zich over een uitgestrekt pH-traject (1—10) practisch als een ideale H-electrode gedraagt (6). Dit wil zeggen, dat in het genoemde traject de transversale ϵ -potentiaal slechts door H-ionen bepaald wordt. Nu bestond de mogelijkheid, dat de ϵ -potentiaal verantwoordelijk was voor het ontstaan van het capillaireffect, aangezien deze (ϵ) een van de potentiaalverschillen van de elektrische dubbellaag is. Daarom leek het mij goed toe om een glassoort te gebruiken, waarvan de ϵ -potentiaal op een overzichtelijke wijze met een bekende grootheid (pH) samenhangt. Het was oorspronkelijk ook met deze bedoeling, dat de pH van alle verdunde oplossingen gemeten werd. Achteraf bleken deze pH-metingen weliswaar van het grootste belang, echter om een geheel andere reden.

Het grootste deel van alle metingen werd uitgevoerd met dezelfde capillair (No I, diameter = 2.6×10^{-2} cm). Ook met een wijdere capillair (No III, diameter = 5.9×10^{-2} cm) werden nog enige metingen gedaan. Deze waren echter technisch moeilijker en minder nauwkeurig, terwijl ze bovendien weinig nieuwe gezichtspunten opleverden, zodat hiervan slechts een beperkt aantal uitgevoerd werden.

6. Practische toepassing van formule II

Een punt, waaraan ik nog enige aandacht wil besteden alvorens over te gaan tot een bespreking der uitgevoerde proeven, is de vraag, hoe formule II practisch op capillaireffecten toegepast moet worden.

Allereerst wil ik de grootheden R_1 en R_2 nader bepalen.

Indien de afmetingen van de dubbellaag klein zijn in verhouding tot die van de capillair, zal men voor de weerstand R_1 die van de gehele capillairinhoud kunnen schrijven, dus:

$$R_1 = \frac{4\kappa_0}{\pi d^2} \times l \quad (\text{III})$$

Hierin is d de diameter van de capillair, κ_0 de specifieke weerstand van de capillairinhoud en l de lengte van het stuk capillair, waarin de stroomkring rondloopt, Voor R_2 kunnen wij schrijven:

$$R_2 = \frac{\kappa_w}{\pi d} \times l \quad (\text{IV})$$

Hierin betekent κ_w de specifieke oppervlakteweerstand.

Daar, zowel R_1 als R_2 recht evenredig met l is, zal l in de formule voor het capillaireffect (II) wegvallen; de lengte van het stuk capillair, waar het capillaireffect ontstaat, zal dus niets ter zake doen. Bij constante diameter van de capillair, en, zoals men weet, werden bijna alle metingen met één capillair uitgevoerd, zullen R_1 en R_2 recht evenredig zijn respectievelijk met κ_0 en κ_w . Gemakshalve is daarom bij de hierna-volgende beschrijving de specifieke weerstand van de capillairinhoud met R_1 betiteld. Daar de evenredigheidsfactor in beide gevallen niet dezelfde is, zal R_2 in dit geval gelijk zijn aan $\frac{d\kappa_w}{4} (\text{IVa})$.

Formule II blijft dus ongewijzigd, slechts is de betekenis van de R_1 en R_2 iets veranderd.

Het blijft natuurlijk een voorlopig onbeantwoorde vraag, of men de specifieke weerstand van de vulling van de capillair (dus R_1) mag gelijkstellen aan de specifieke weerstand van de gebruikte verdunde oplossing. Neemt men een scherp grensvlak tussen verdunde en geconcentreerde oplossing aan, dan mag men dit natuurlijk wel doen. In de practijk zal het grensvlak niet geheel scherp zijn, maar in dit geval zal het belangrijkste deel van het capillaireffect toch optreden op die plaatsen, waar nog onvermengde verdunde oplossing is, aangezien, daar ter plaatse de oplossing de grootste weerstand heeft en aldaar ook het grootste potentiaalverval zal ontstaan. Dezelfde overwegingen gelden natuurlijk ook voor eventuele gelijkheid van R_2 en $\frac{d\kappa_w}{4}$.

B. BESPREKING VAN DE PROEFRESULTATEN

Het lijkt mij het beste om de genomen proeven en hun resultaten in historische volgorde te behandelen, daar op deze wijze de reden van de keuze van de verschillende verdunde en geconcentreerde oplossingen duidelijk zal zijn, terwijl deze bij een andere besprekingswijze vrij willekeurig zou schijnen.

1. Verband tussen capillaireffect en specifieke weerstand van de verdunde oplossing

De eerste reeks uitgevoerde proeven had tot doel na te gaan, of het

volgens formule II (met de bovenbesproken interne wijziging) vereiste verband tussen het capillaireffect en de specifieke weerstand van de verdunde oplossing inderdaad bestond. Om de invloed van deze factor te kunnen beoordelen was het noodzakelijk de andere veranderlijken zo goed mogelijk constant te houden gedurende een proefserie, waarbij men de specifieke weerstand liet veranderen. Gezien het veronderstelde verband van ω' met een of andere dubbellaagpotentiala, werd getracht ζ en ϵ constant te houden. Door het gebruik van een verdunde bufferoplossing (10^{-4} m NaK — PO_4^*) met pH 7.0 — 7.3) was ϵ constant. Door aan de bufferoplossing KCl toe te voegen werd de specifieke weerstand van de verdunde oplossing veranderd, terwijl de ζ -potentiala zich zo min mogelijk wijzigt (K is een éénwaardig ion). Het is natuurlijk onmogelijk om ζ geheel constant te houden. Nu zouden wij ook de oppervlakteweerstand constant dienen te houden, maar ook dit is niet goed mogelijk, daar deze een functie van de electrolytconcentratie is. Wij zullen uit de proefresultaten zien, in hoeverre dit hinder veroorzaakte. In tabel 1 zijn de resultaten weergegeven. Allereerst blijkt hieruit, dat het capillaireffect inderdaad bestaat. Hierbij moet tevens vermeld worden, dat de positieve pool van de potentiala aan de kant van de verdunde oplossing lag. Dit capillaireffect komt dus overeen met een zuur suspensieeffect (zie hoofdstuk I, B-2). Daar dit overeenkomt met een negatieve dubbellaagpotentiala, die het capillaireffect zou veroorzaken, heb ik dit capillaireffect een negatief teken gegeven. Verder kunnen wij zien, dat ζ , althans volgens de „klassieke” berekening constant blijft. Daartegenover vertoont het capillaireffect in overeenstemming met de specifieke weerstand een aanvankelijk scherpe, later langzamer daling bij stijgende KCl-concentraties. De reproduceerbaarheid van de metingen laat nogal wat te wensen over; onderlinge afwijkingen van duplicaatmetingen van 30% waren geen uitzondering. Onze conclusie uit deze meetresultaten mag dus voorlopig slechts zijn, dat capillaireffect en specifieke weerstand bij vrijwel constante pH een duidelijke samenhang vertonen.

2. Verband tussen capillaireffect en ζ -potentiala

Het volgende, wat ik hierna onderzoeken wilde, was, of er misschien samenhang was tussen ζ -potentiala en capillaireffect. Hiertoe moest ζ sterk gewijzigd worden, terwijl de specifieke weerstand zo goed mogelijk constant moest worden gehouden. Het was natuurlijk aangewezen om voor de verdunde oplossing er een te gebruiken met een hoogwaardig kation erin. Hiervoor werd La^{+++} gekozen, dat zijn eenvoudige structuur (in tegenstelling met complexe ionen) en de geringe hydrolyseerbaarheid van zijn zouten als voordelen heeft. Daar het niet mogelijk was om La^{+++}

*) Verdunning van een natriumkaliumphosfaatbufferoplossing (verder bij afkorting aangeduid met NaK- PO_4), die in een concentratie 0.05 m een pH van 8.0 moet bezitten (7).

tezamen met de eerder gebruikte bufferoplossing toe te passen (onoplosbaarheid van LaPO_4), werd besloten om een zuivere $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing toe te passen. Deze bezit in de gebruikte concentraties een redelijk constante pH (5.4 — 5.6, uitgezonderd de hoogste concentratie), zodat ϵ wel als constant mag worden aangenomen. Uit tabel 1 is af te lezen, dat de La-oplossing de ζ -potentiaal tot op 1/5 van de waarde, die deze in de NaK-PO_4 -oplossing bezat drukte. Van een overeenkomstige daling van het capillaireffect is echter niets waar te nemen. Integendeel, de effecten zijn bij overeenkomstige specifieke weerstanden in de La-oplossingen steeds hoger, dan die in de vorige serie proeven. De conclusie moet dus zijn, dat de ζ -potentiaal geen duidelijke invloed op het capillaireffect bezit. Deze metingen konden nog aangevuld worden met een nog sterker voorbeeld. Het betreft hier een tweetal metingen met de wijdere capillair. Door het gebruik van een hexolnitraatoplossing *) ($4 \times 10^{-4} \text{ n}$) werd deze omgeladen (zie tabel 2). Des ondanks vertoonde de capillair in deze oplossing capillaireffecten, die de normale richting (—, dus zuur suspensie-effect) uitgingen.

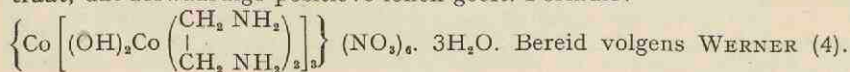
Dit alles stemt dus geheel overeen met de bevindingen van WIEGNER en PALLMANN met suspensieeffecten (zie hoofdstuk I, A-2, punt 9).

3. Verband tussen capillaireffect en pH

Uit het niet overeenstemmen van de capillaireffecten, bij overeenkomstige specifieke weerstand, van de beide series metingen, moeten wij concluderen, dat er nog een andere factor moet zijn, die het capillaireffect sterk beïnvloed. Het ligt voor de hand hierbij aan de pH te denken, daar deze in beide series aanmerkelijk verschild. Ter bevestiging van dit inzicht werden enige proeven met oplossingen van pH 4.0 en 4.8 uitgevoerd. Deze lieten zien, dat de capillaireffecten bij deze pH's en bij overeenkomstige weerstanden aanzienlijk hoger zijn, dan de effecten van de beide vorige series (zie tabel 1).

Om een duidelijk overzicht te verkrijgen van alle met capillair I uitgevoerde proeven werden alle waargenomen capillaireffecten als functie van de specifieke weerstand van de verdunde oplossing uitgezet (figuur 6). Eerlijkheidshalve zijn hierbij ook een aantal resultaten weergegeven van voorproeven bij $\text{pH} \pm 7$. Bij elk punt is de bijbehorende pH aangegeven. De invloed van de pH is duidelijk te zien. Om het overzicht te vergemakkelijken zijn lijnen van constante pH in de figuur getrokken; deze lijnen dienen slechts ter oriëntering. De vraag rijst nu, welke variabele in de formule II van de pH afhankelijk is. Zoals bekend is, was het oorspronkelijk doel van de pH-contrôle hiermede een eventuele invloed van

*) Een verkorte benaming voor hexa-aethyleendiamino-hexoltetracobaltnitraat, dat zeswaardige positieve ionen geeft. Formule:



TABEL 1

Proeven met de capillair, waarvan $d = 2.6 \times 10^{-2}$ cm

Samenstelling van verdunde oplossing	ω' gevonden, in mV	ω' bere- kend, in mV	Spec. weerst. R_1 in Ohm cm $\times 10^{-4}$	pH	ζ klassiek berekend, in mV	ζ modern berekend, in mV	$\frac{R_1}{\omega'}$ in $\frac{\text{Ohm cm}}{\text{mV}}$, absoluut
NaK-PO ₄ 10^{-4} m	— 59.5	— 57	5.62	7.0	— 101	— 144	950
id. id.	— 56.0	— 57	5.62	7.2	— 109	— 156	1010
id. id.	— 54.5	— 57	5.62	7.1	— 102	— 146	1030
id. id.	— 58.5	— 57	5.62	7.1	— 105	— 150	960
id. id. + KCl 5×10^{-4} n	— 13.5	— 14.5	1.10	7.0	— 94	— 102	820
id. id. + id. id.	— 14.0	— 14.5	1.10	7.0	— 96	— 104	780
id. id. + id. id.	— 17.5	— 14.5	1.10	6.9	— 89	— 96	630
id. id. + id. 1×10^{-3} n	— 8.5	— 8.5	0.61	7.8	— 114	— 120	—
id. id. + id. id.	— 6.5	— 8.5	0.61	7.2	— 94	— 99	—
id. id. + id. id.	— 6.5	— 8.5	0.61	7.4	— 116	— 122	—
id. id. + id. 2×10^{-3} n	— 3.5	— 4.5	0.33	7.3	— 101	— 104	—
id. id. + id. id.	— 3	— 4.5	0.33	7.3	— 113	— 116	—
id. id. + id. id.	— 4	— 4.5	0.33	7.3	— 101	— 104	—
id. id. + id. id.	— 6.5(?)	— 4.5	0.33	7.0	— 94	— 97	—
La(NO ₃) ₃ 1×10^{-4} n	— 94.5	— 90	6.37	5.7	— 26	— 59	680
id. id.	— 69(?)	— 90	6.37	5.7	— 13(?)	— 30(?)	930(?)
id. id.	— 92.5	— 90	6.37	5.7	— 24	— 55	690
id. id.	— 93	— 90	6.37	5.7	— 23	— 52	690
id. 2×10^{-4} n	— 56	— 64	3.30	5.6	— 24	— 40	590
id. id.	— 59.5	— 64	3.30	5.6	— 24	— 40	560
id. id.	— 66.5	— 64	3.30	5.6	— 26	— 43	500
id. 4×10^{-4} n	— 40.5	— 41	1.72	5.6	— 21	— 28	430
id. id.	— 37.5	— 41	1.72	5.6	— 23	— 31	460
id. id.	— 42.5	— 41	1.72	5.6	— 21	— 28	410
id. 1×10^{-3} n	— 20	— 20	0.72	5.4	— 18	— 21	360
id. id.	— 21.5	— 20	0.72	5.4	— 18	— 21	340
id. id.	— 20.5	— 20	0.72	5.4	— 11	— 13	350
id. 2×10^{-3} n	— 12.5	— 11	0.37	5.4	— 14	— 15	300
id. id.	— 13.5	— 11	0.37	5.4	— 10	— 11	280
id. id.	— 11	— 11	0.37	5.4	— 14	— 15	340
id. 1×10^{-2} n	— 3.5	— 2.5	0.084	5.0	— < 2	—	—
HCl 10^{-4} n	— 95	— 103	2.31	4.0	— 50	— 98	250
id. id.	— 101.5	— 103	2.31	4.0	— 41	— 80	230
id. id.	— 115	— 101	2.22	4.0	— 57	— 109	190
id. id.	— 111.5	— 101	2.22	4.0	— 55	— 105	200
id. id. + KCl 2×10^{-4} n	— 85	— 75.5	1.34	4.0	— 54	— 84	160
id. id. + id. id.	— 77.5	— 75.5	1.34	4.0	— 72	— 112	180
id. id. + id. 4×10^{-4} n	— 56.5	— 59	0.94	4.0	— 73	— 102	170
id. id. + id. id.	— 55	— 59	0.94	4.0	— 73	— 102	170
NaOH 10^{-4} n	+ 37	+ 39.5	4.78	9.4	— 80	— 380	1290
id. id.	+ 42	+ 39.5	4.78	9.2	— 105	— 490	1140
id. id. + NaCl 2×10^{-4} n	+ 33	+ 30.5	2.02	9.4	— 100	— 260	610
id. id. + id. id.	+ 32	+ 30.5	2.02	9.3	— 102	— 260	630
id. id. + NaCl 5×10^{-4} n	+ 23	+ 20	1.21	9.4	— 45	— 90	530
id. id. + id. id.	+ 20.5	+ 20	1.21	9.4	— 61	— 120	590
KH-phthalaat 10^{-4} m	— 133	—	5.85	4.8	— 43	—	—
id. id.	— 117	—	5.85	4.8	— 44	—	—
id. id.	— 127	—	5.85	4.8	— 43	—	—
id. id.	— 118.5	—	5.85	4.8	— 38	—	—
NaK-PO ₄ 10^{-4} m	— 18	—	5.62	7.3	— 113	—	—
id. id.	— 10	—	5.62	7.8	— 29(?)	—	—
id. id.	— 30.5	—	5.62	7.2	— 85	—	—
id. id.	— 42	—	5.62	7.5	— 96	—	—
id. id.	— 24.5	—	5.49	7.8	— 98	—	—
id. id.	— 33.5	—	5.49	7.6	— 106	—	—
id. id. + La(NO ₃) ₃ 10^{-5} n	— 33	—	5.32	7.5	— 99	—	—

TABEL 2

Proeven met de capillair, waarvan $d = 5.9 \times 10^{-2}$ cm

Samenstelling van de verdunde oplossing		ω' gevonden, in mV	specifie- ke weer- stand R_1 in Ohm cm $\times 10^{-4}$	pH	ζ klassiek berekend, in mV
KH-phthalaat $10^{-4}m$		— 57	5.71	4.8	— 57
id.	id.	— 41.5	5.71	4.8	— 84
id.	id. + KCl $2 \times 10^{-4}n$	— 19.5	2.02	4.8	— 76
id.	id. + id. id.	— 13	2.02	4.8	— 138
NaK- PO_4 $10^{-4}m$		— 12	5.69	7.0	— 49(?)
id.	id.	— 27.5	6.00	7.7	— 34(?)
id.	id.	— 16.5	6.00	7.3	— 100
id.	id. + KCl $2 \times 10^{-4}n$	— 5	2.09	7.8	— 97
id.	id. + id. id.	— 3.5	2.09	7.7	— 115
KH-phthalaat $10^{-4}m$		— 35	5.83	4.8	—
id.	id.	— 37.5	5.83	4.9	—
id.	id.	— 38	5.83	4.9	—
id.	id.	— 39.5	5.83	4.9	—
Hexolnitraat $4 \times 10^{-4}n$		— 11	1.88	5.5	+ 54
id.	id.	— 13.5	1.88	5.5	+ 95

de ε -potentiaal na te gaan. Het is echter onmogelijk, dat ε een dergelijke invloed, als hierboven is waargenomen, op het capillaireffect bezit, want met afnemende pH zal ε van een negatief geladen glaswand afnemen, terwijl de waargenomen capillaireffecten juist toenemen. Ook ζ neemt af bij afnemende pH, zodat ook deze hiervoor niet verantwoordelijk kan worden gesteld. Vervolgens is er nog de mogelijkheid, dat de pH van invloed zou zijn op de „oppervlaktediffusiepotentiaal”, doch ook dit is onwaarschijnlijk, want bij afnemende pH zullen steeds meer H-ionen aan de wand opgehoopt worden, waardoor deze diffusiepotentiaal bij lage pH bepaald zal worden door de diffusie der H-ionen. Deze zullen een potentiaal veroorzaken met een positieve pool aan de zijde, waar de H-ionen heen diffunderen, d.i. de geconcentreerde KCl-oplossing. Hierdoor zou echter het capillaireffect verminderd worden bij afnemende pH.

Er blijft nu nog de mogelijkheid over, dat de pH van invloed is op de oppervlakteweerstand, R_2 . Dit is zeer waarschijnlijk. Naarmate meer H-ionen en minder metaalkationen in de dubbellaag aanwezig zullen zijn, dus bij afnemende pH, zal de geleiding langs de wand door de relatief

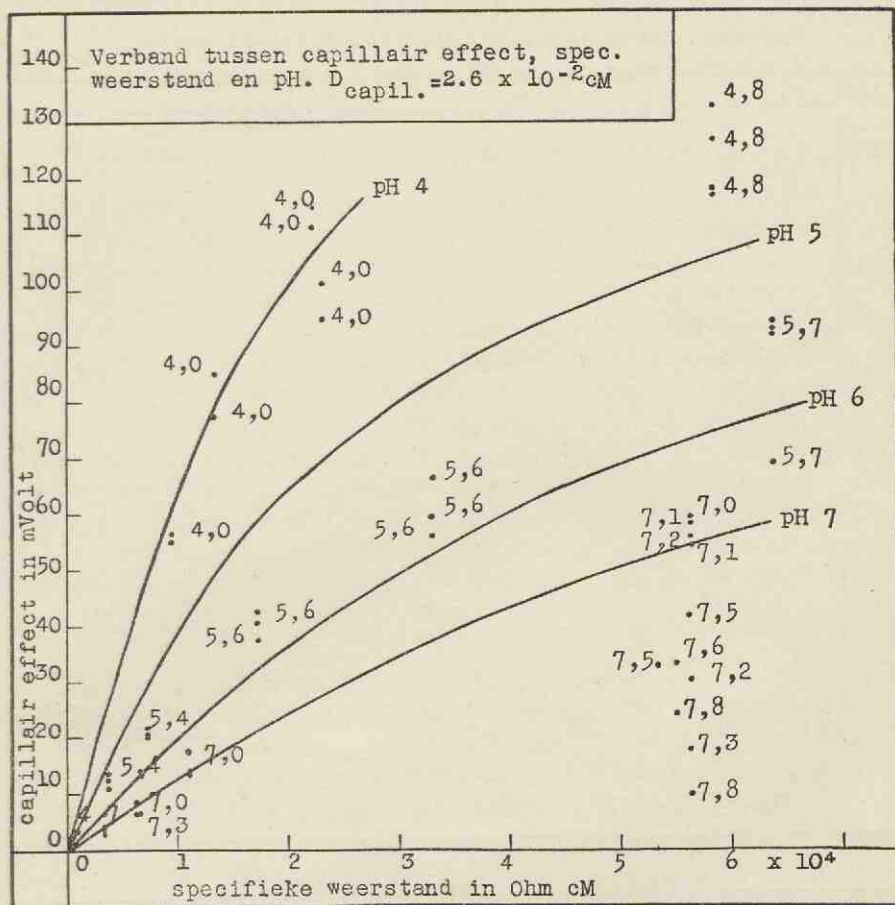


FIG. 6

grotere loopsnelheid van het H-ion steeds beter worden; de oppervlakte-weerstand daalt. Weliswaar zal dit effect enigszins tegengewerkt worden door het afnemen van de potentiaal en het daarmee gepaard gaande verminderen van het aantal geadsorbeerde ionen, doch wij kunnen aannemen, dat deze vermindering althans bij niet te lage pH klein is in verhouding tot de toename van het percentage H-ionen in de dubbellaag. Hierbij dienen wij in aanmerking te nemen, dat de vermindering van het totaal aantal tegenionen ongeveer recht evenredig met de pH zal zijn (H-ion is potentiaal-bepalend), terwijl de toeneming van het percentage H-ionen recht evenredig zal zijn met 10^{-pH} . Hierdoor is de kans, dat het tweede proces bij dalende pH aanvankelijk zal overheersen vrij groot; of het zal overheersen, zal in laatste instantie van de grootte der evenredigheidsfactoren afhangen, dus van het materiaal van de wand en de andere ionen,

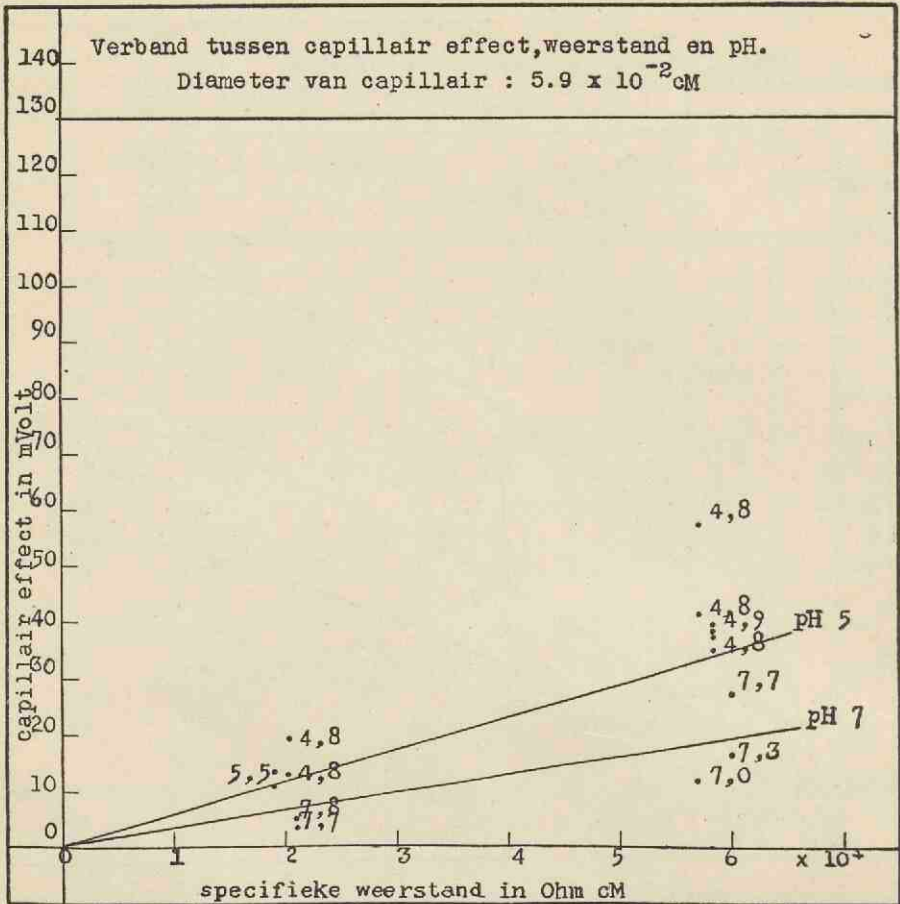


FIG. 7

die in de oplossing aanwezig zijn. Op deze wijze is dus kwalitatief de invloed van de pH op R_2 duidelijk te maken.

4. Berekening van het verband tussen capillaireffect en pH

Wij kunnen echter ook een poging wagen om bij benadering de oppervlakteweerstanden te berekenen. Op deze wijze kan men ook aantonen, dat R_2 een functie van de pH is. Wij gaan hiertoe de oorspronkelijke formule II enigszins omwerken:

$$\omega' = \omega \frac{R_1}{R_1 + R_2} \quad (\text{II})$$

$$\frac{\omega'}{R_1} = \frac{\omega}{R_1 + R_2}$$

$$\frac{R_1}{\omega'} = \frac{R_1}{\omega} + \frac{R_2}{\omega} \quad (\text{V})$$

Deze laatste formule geeft aan, dat er tussen R_1 en $\frac{R_1}{\omega'}$ een rechte evenredigheid moet bestaan, mits R_2 en ω constant zijn. Uit de richtingscoëfficiënt van de rechte lijn, die deze functie weergeeft en het stuk, dat deze lijn van de as, waarop $\frac{R_1}{\omega'}$ is uitgezet, afsnijdt, zijn respectievelijk $\frac{1}{\omega}$ en $\frac{R_2}{\omega}$ af te lezen, zodat beide constanten berekend kunnen worden. Uit het al of niet recht zijn van de verbindingslijn van de uit experimentele resultaten berekende punten, is af te leiden, in hoeverre formule I de werkelijkheid juist weergeeft en of het geoorloofd was R_2 en ω als constant aan te nemen. Dit laatste is namelijk zeker niet absoluut juist, want ik merkte reeds eerder op, dat R_2 een functie van de electrolytconcentratie van de verdunde oplossing moet zijn, terwijl ook een zekere variabiliteit van ω met de electrolytconcentratie te verwachten is. Wij kunnen dus slechts hopen, dat de veranderingen in beide „constanten” gering zijn in verhouding tot de veranderingen van de variabelen.

Als pH's, waarvoor de berekeningen uitgevoerd zouden worden, koos ik 7.0 — 7.3 (met één waarneming bij pH 6.9), 5.4 — 5.7 en 4.0, omdat van deze series de meeste metingen uitgevoerd waren. In figuur 8 zijn voor deze pH's R_1 en $\frac{R_1}{\omega'}$ tegen elkaar uitgezet. Slechts de serie waarnemingen voor pH 5.4 — 5.7 is uitgebreid genoeg om een oordeel te vellen over de rechtheid van de verbindingslijn. De punten liggen zeer zeker niet op een rechte lijn, wat eigenlijk strookt met de verwachtingen. Trekken wij nu toch zo goed mogelijk een rechte lijn door de punten, dan zullen de ω en R_2 een zekere gemiddelde waarde vertegenwoordigen. De punten voor pH 7.0 — 7.3 voor $R_1 < 11000$ Ohm cm zijn wegens te grote onbetrouwbaarheid weggelaten (te kleine ω' -potentialen). Door de punten van de pH's 7.0 — 7.3 en 4.0 is zo goed mogelijk een rechte lijn getrokken, zonder dat uit de ligging van deze punten met enige zekerheid is af te leiden, dat de verbindingslijn werkelijk recht moet zijn. Men ziet nu in de figuur, dat de getrokken lijnen vrijwel evenwijdig lopen. Dit wijst erop, dat de waarden van ω , de reciproke van de richtingscoëfficiënt, van dezelfde grootte moeten zijn. Voor pH 7.0 — 7.3, 5.4 — 5.7 en 4.0 zijn de ω -potentialen respectievelijk 190, 160 en 210 mV. Uit het onmiskenbare hoogteverschil van de drie lijnen volgt dan direct, dat de waarden van R_2 sterk uiteen moeten lopen. Deze zijn voor pH 7.0 — 7.3, 5.4 — 5.7 en 4.0 respectievelijk 1.3, 0.5 en 0.2×10^5 Ohm cm. Wij kunnen R_2 omrekenen op het specifiek oppervlaktegeleidingsvermogen. Hiertoe moet $\frac{1}{R_2}$

vermenigvuldigd worden met de factor $\frac{d}{4}$ i.c. $\frac{2.6 \times 10^{-2}}{4}$.

Het specifieke oppervlaktegeleidingsvermogen voor de pH 7.0 — 7.3, 5.4 — 5.7 en 4.0 is, zo berekend, respectievelijk 0.5, 1.3 en 2.7×10^{-7} Ohm⁻¹.

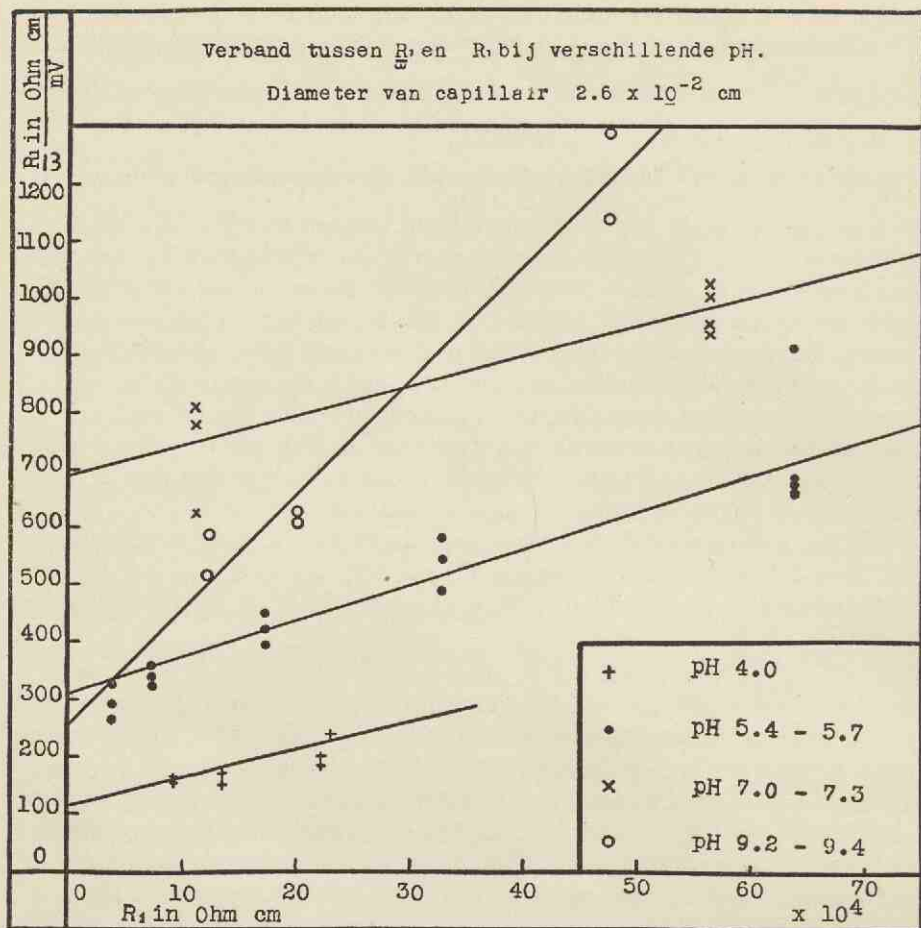


FIG. 8

Deze laatste waarde (voor pH 4.0) kon vergeleken worden met een overeenkomstige, welke RUTGERS en VERLENDE (1,5) uit metingen van stromingspotentialen berekend hebben. Voor $10^{-4}n$ HCl vinden deze auteurs namelijk $0.5 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1}$. Deze geheel verschillende methoden geven dus resultaten, welke slechts een factor 5 verschillen. Afgezien van de onzekerheid, die in de door mij gevonden waarde aanwezig is, kan dit verschil ook zeer goed verklaard worden uit het gebruik van verschillende glassoorten. Het door RUTGERS en VERLENDE gebruikte Jena 16^{III} glas is veel resistenter tegen hydrolyse dan het Corning 015 glas. Dit laatste bezit dus een veel dikkere oppervlaktelaag en daarom bestaat de mogelijkheid, dat ook het oppervlaktegeleidingsvermogen groter is dan bij Jena 16^{III} glas.

Met behulp van de berekende R_2 - en ω -waarden werden de ω' -poten-

tialen voor de gebruikte waarden van R_1 uitgerekend. Men zal zien (tabel 1), dat de overeenstemming met de gemeten ω' behoorlijk is, waaruit volgt, dat de proefresultaten door formule II beschreven kunnen worden.

5. Berekening van ware ζ -potentialen

Uitgaande van de veronderstelling, dat de door mij berekende oppervlakte geleidingsvermogens juist waren, was het ook mogelijk om door middel van de formule:

$$\zeta = \zeta' \left(1 + \frac{4\sigma_w}{d\sigma_0} \right) \quad (\text{VI})$$

de volgens moderne opvattingen juiste waarde van de ζ -potentiala uit de op „klassieke” wijze gevondene te berekenen (1). In deze formule betekent ζ de ware elektrokinetische potentiala, ζ' de volgens HELMHOLTZ berekende elektrokinetische potentiala, σ_w het specifiek wandgeleidingsvermogen, σ_0 het specifieke geleidingsvermogen van de vloeistof, die ver van de dubbellaag verwijderd is, en d de diameter van de capillair. In tabel 1 is, voor zover dit mogelijk was, naast de „klassiek” berekende waarde, ook de „modern” berekende waarde voor de ζ -potentiala aangegeven. Men zal zien, dat de correcties niet gering zijn, doch de getrokken conclusies omtrent het niet bestaande verband tussen ζ en capillaireffect behoeven geenszins gewijzigd te worden.

6. Proeven met de wijde capillair

Na de proeven met één capillair van een bepaalde doorsnede was het volledigheidshalve aan te bevelen om een aantal metingen uit te voeren met een capillair van andere afmetingen, enerzijds om de algemene geldigheid van de hiervoor behandelde resultaten aan te tonen, anderzijds om het verband tussen capillaireffect en capillairdiameter te demonstreren. Voor deze metingen gebruikte ik een capillair, die ongeveer $2 \times$ zo wijd was (5.9×10^{-2} cm), als die van de vorige series metingen. Doordat de capillaireffecten veel lager uitvallen (R_2 neemt toe bij toenemende d), doch de afwijkingen tussen twee duplicaatmetingen in absolute zin dezelfde bleven, waren deze metingen relatief veel minder nauwkeurig, dan die met de nauwe capillair. Hierbij kwam nog, dat door de grotere doorsnede de vloeistofstroom door de capillair bij gelijke onder- of overdruk veel groter was, dan die door de nauwe capillair. Hierdoor was het veel moeilijker de bewegingen van de vloeistof in de capillair nauwkeurig te beheersen. Ook om deze reden zijn de resultaten minder nauwkeurig, dan die van de nauwe capillair.

In figuur 7 en tabel 2 zijn de resultaten van de metingen te zien. Hieruit zijn de volgende conclusies te trekken:

1. Het capillaireffect bestaat bij deze capillair eveneens. Het potentialaverschil is op dezelfde wijze gepoold als dat van de nauwe capillair (zuur suspensieeffect).

2. De effecten zijn bij overeenkomstige pH en specifieke weerstand ongeveer de helft van die, welke met de nauwe capillair gevonden zijn. Dit is ook te verwachten volgens formule II. Want, indien $R_1 \ll R_2$ is, zal ω' omgekeerd evenredig met R_2 zijn. R_2 is op zijn beurt recht-evenredig met d (formule IVa), dus zal ω' omgekeerd evenredig met d zijn.

3. Er bestaat een duidelijke invloed van pH en specifieke weerstand van de verdunde oplossing op het capillaireffect. Deze invloed is kwalitatief gelijk aan die, welke met de nauwe capillair gevonden is.

Kromming in de lijnen van constante pH is niet aantoonbaar. Er is in dit geval aan de voorwaarde, dat $R_1 \ll R_2$, voldaan en nu is ω' recht evenredig met R_1 . Dit is ook het geval bij het linker deel van de curven in figuur 6. Indien wij dus in het geval van de wijde capillair meer verdunde oplossingen hadden gebruikt, hadden wij ongetwijfeld de kromming van de lijnen ook gevonden. Door het ontbreken van enige kromming in de lijnen van constante pH was het niet mogelijk om ω en R_2 op de eerder aangegeven wijze te berekenen. Het zal immers niet mogelijk zijn uit een deel van een tweede-graduscurve (het verband tussen ω' en R_1), dat practisch een rechte lijn is, de beide constanten, die het verloop van genoemde tweede-graduscurve bepalen (ω en R_2), vast te stellen.

Om dezelfde redenen is het berekenen van ω en κ_w uit het verband tussen ω' en d niet mogelijk; wij beschikken slechts over een zó klein deel van de tweede-graduscurve, dat dit nog op een rechte lijkt. Het was jammer, dat deze wijze van berekenen niet kon worden toegepast, aangezien we hierbij geen onderstellingen aangaande de constantheid van ω en κ_w , die eigenlijk niet juist zijn, behoeven te doen; het is toch niet te verwachten, dat deze grootheden een functie van de d zullen zijn.

7. Invloed van de pH van de geconcentreerde oplossing

Het was, gezien de grote invloed, die de pH op het capillaireffect bleek te hebben, noodzakelijk om niet alleen de pH van de verdunde vloeistof te laten variëren, maar om ook eens na te gaan, welke invloed de pH van de geconcentreerde KCl-oplossing op het capillaireffect had. Hiertoe werd aan de geconcentreerde KCl-oplossing (3.5 n) een zekere hoeveelheid van een bufferoplossing toegevoegd. Nu werden bij verschillende pH van de geconcentreerde oplossing en verschillende pH van de verdunde oplossing en bovendien bij beide capillairen nagegaan, welke capillaireffecten optraden. In tabel 3 zijn de resultaten weergegeven. Hieruit is te zien, dat de invloed van de pH van de geconcentreerde oplossing nihil is. Het was daarom niet nodig om bij verdere proeven aan deze pH aandacht te schenken.

Er kan echter nog een andere conclusie uit deze proeven getrokken worden. De bufferoplossing, die in de geconcentreerde KCl-oplossing aanwezig was, is dus blijkbaar niet aanwezig op de plaats, waar het capillaireffect ontstaat. Dit is ook eigenlijk niet waarschijnlijk, want door

TABEL 3

Proeven over de invloed van de pH van de geconcentreerde oplossing

Capil- lair No	Samenstelling van verdunde oplossing		Samenstelling van geconcentreerde oplossing		pH van ver- dunde opl.	pH van ge- conc. opl.	ω'
I	KH-phthalaat	$10^{-4}m$	KCl 3.5n + KH-phthalaat	$8 \times 10^{-3}m$	4.8	3.6	— 35
I	id.	id.	id. id. + id.	id.	4.9	3.6	— 37.5
I	id.	id.	id. id. + NaK-PO ₄	$8 \times 10^{-3}m$	4.9	8.5	— 38
I	id.	id.	id. id. + id.	id.	4.9	8.5	— 39.5
III	KH-phthalaat	$10^{-4}m$	KCl 3.5n + KH-phthalaat	$8 \times 10^{-3}m$	4.8	3.6	— 133
III	id.	id.	id. id. + id.	id.	4.8	3.6	— 117
III	id.	id.	id. id. + NaK-PO ₄	$8 \times 10^{-3}m$	4.8	8.7	— 127
III	id.	id.	id. id. + id.	id.	4.8	8.7	— 118.5
III	NaK-PO ₄	$10^{-4}m$	KCl 3.5 + KH-phthalaat	$8 \times 10^{-3}m$	7.1	3.6	— 54.5
III	id.	id.	id. id. + id.	id.	7.1	3.6	— 58.5
III	id.	id.	id. id. + NaK-PO ₄	$8 \times 10^{-3}m$	7.0	7.2	— 59.5
III	id.	id.	id. id. + id.	id.	7.2	7.2	— 56.0

het grote verschil in concentratie tussen de 3.5 n KCl-oplossing en de $8 \times 10^{-3}m$ bufferoplossingen zal bij de diffusie, die aan het grensvlak van de verdunde en geconcentreerde oplossing optreedt, de KCl, als het ware, vooruitdiffunderen, d.w.z., de KCl zal reeds in meetbare concentraties op een punt in de vloeistof aanwezig zijn, terwijl dit met de buffer nog niet het geval is. Dit wettigt het vermoeden, dat het capillaireffect veroorzaakt wordt door een kortsluiting van de dubbellaag ten gevolge van deze „KCl-voorhoede”, welke dus een veel geringere concentratie heeft dan 3.5 n. Ik deed nu enkele proeven met minder geconcentreerde KCl-oplossing als „geconcentreerde” oplossing, nl. 10^{-2} en $10^{-3}n$ KCl. Uit tabel 4 is te zien, dat ook deze oplossingen capillaireffecten van dezelfde grootte als die bij de 3.5 n KCl-oplossingen te weeg brengen.

TABEL 4

Capil- lair No	Samenstelling van verdunde oplossing		Samenstelling van „geconcentreerde” oplossing	pH van verdunde oplossing	ω'
I	KH-phthalaat	$10^{-4}m$	KCl $10^{-2}n$	4.8	— 49 *)
I	id.	id.	id. id.	4.8	— 37.5 *)
I	KH-phthalaat	$10^{-4}m$	KCl $10^{-3}n$	4.8	— 52.5 *)
I	id.	id.	id. id.	4.8	— 40.5 *)

*) Vergelijk de ω' -potentialen in tabel 3, eerste serie.

8. Capillaireffecten met verdunde oplossingen van hoge pH

Ten slotte was het van belang om na te gaan, welke de invloed van pH's boven 7 op het capillaireffect was. Hiertoe werd een serie metingen met verdunde NaOH-oplossingen uitgevoerd. Het geleidingsvermogen werd gevarieerd door het toevoegen van NaCl. De resultaten zijn in tabel 1 weergegeven. Het belangrijkste resultaat is, dat het capillaireffect blijkt te zijn omgepoold bij pH 9.2 — 9.4. Dit betekent, dat het suspensieeffect in de alkalische richting zou moeten zijn. Een verdere verwerking van de cijfers, zoals deze hierboven (B-4) beschreven is, laat zien (figuur 8), dat de ω -potentiaal laag moet zijn, 50 mV. R_s is zeer laag, 0.13×10^5 Ohm cm, en dienovereenkomstig het specifieke oppervlaktegeleidingsvermogen zeer hoog, 5.0×10^{-7} Ohm $^{-1}$ ($d = 2.6 \times 10^{-2}$ cm). De consequenties van dit hoge oppervlaktegeleidingsvermogen zijn eigenaardig. De correcties op de „klassiek” berekende ζ -potentiaal worden hierdoor zeer hoog ($\pm 5 \times$). De „modern” berekende ζ -potentialen zijn dan ook, vooral voor 10^{-4} n NaOH-oplossing, buitengewoon hoog (400—500 mV). De bepalingen van de stromingspotentialen is in dit geval niet nauwkeurig geschiedt, daar het alleen mijn bedoeling was om te zien, of de ζ negatief was en het mij ten tijde van de metingen niet bekend was, dat er zulke interessante resultaten uit voort konden komen.

Deze proeven bevestigen dus de waarneming van WIEGNER en PALLMANN, dat in alkalisch milieu het suspensieeffect omkeert. Het is echter wel duidelijk, dat de grens, waar deze omkering plaats grijpt, niet precies pH 7 is, doch dat deze meer naar de alkalische kant ligt.

9. Samenvatting van de resultaten der berekeningen van ω en σ_w

Bekijken wij nu alle resultaten tezamen, dan zien wij, dat de ω -potentiaal van pH 4—7 ongeveer constant is. Boven pH 7 moet een scherpe daling van ω volgen (vandaar waarschijnlijk de groote spreiding van de punten met pH > 7 in figuur 6), want bij pH 9 is deze van teken omgekeerd en bezit een waarde van +50 mV. Het verloop van het specifieke oppervlaktegeleidingsvermogen als functie van de pH is als volgt: bij stijgende pH, van 4 naar 7, neemt het specifieke oppervlaktegeleidingsvermogen gestadig af, maar het bezit bij pH 9 weer een hoge waarde, zodat bij pH 7—8 een minimum in het oppervlaktegeleidingsvermogen moet optreden.

10. Overgang op het suspensieeffect

De hierboven beschreven proeven en de daarbij behorende berekeningen van ω -potentialen en specifieke oppervlaktegeleidingsvermogens hebben een licht geworpen op het verband van deze grootheden met het capillaireffect. Toch was het niet mogelijk om een volkomen exacte berekening van deze grootheden uit te voeren, zoals in paragraaf B-4 uiteen is gezet. Exact zou de berekening slechts mogelijk zijn door het uitvoeren van metingen met nauwere capillairen, dan de hier gebruikte (vergelijk para-

graaf B-6). Er zij hier vermeld, dat ik ook inderdaad pogingen deed om met nauwere capillairen metingen uit te voeren, doch om vooralsnog onbekende redenen waren, noch metingen van stromingspotentialen, noch bepalingen van capillaireffecten mogelijk.

Nu heeft men juist bij metingen van suspensieeffecten de mogelijkheid om de diameter van de capillairen naar willekeur te veranderen (verandering van suspensieconcentratie) en daarom leek het mij het beste om verdere proeven, die tot doel hadden om de juiste betekenis na te gaan van de beide constanten, die voor het suspensie- en capillaireffect zo belangrijk zijn, ω -potentiaal en specifieke oppervlakteweerstand, met suspensies uit te voeren.

LITERATUURVERWIJZINGEN

- (1) RUTGERS, A. J., Trans. Far. Soc. 36, 69 (1940).
 - (2) BIKERMAN, J. J., Trans. Far. Soc. 36, 154 (1940).
 - (3) MACINNES, D. A., en DOLE, M., J. Am. Chem. Soc. 52, 29 (1930).
 - (4) WERNER, A., Ber. 40, 2119, 2121 (1907).
 - (5) VERLENDE, E., Stromingspotentialen en Oppervlaktegeleidingsvermogen, diss. Gent, 1939(?).
 - (6) MACINNES, D. A., en BELCHER, D., J. Am. Chem. Soc. 53, 3315 (1931).
 - (7) CLARK, W. M., The Determination of Hydrogen Ions, Baltimore, 3de druk, 1928, blz. 200.
-

HOOFDSTUK III

HET SUSPENSIEEFFECT

A. ALGEMENE OPMERKINGEN

1. Redenen voor dit deel van het onderzoek

Er waren verscheidene redenen aan te voeren om na het onderzoek van de capillaireffecten tot dat van de suspensieeffecten over te gaan. In de eerste plaats was het gehele onderzoek ten slotte begonnen om het suspensieeffect op te helderen. Er moest dus getracht worden om ook voor het suspensieeffect een quantitatieve formulering te vinden. In de tweede plaats kon ik nagaan, of het mogelijk was om door middel van deze quantitatieve formulering te komen tot ω -potentialen en specifieke oppervlaktegeleidingsvermogens voor de gebruikte materialen onder verschillende omstandigheden, zoals dit ook in het vorige hoofdstuk voor glas gedaan is. Er is daar ter plaatse reeds op gewezen, dat de wijze, waarop dit voor glas geschiedde, verre van ideaal was. Het beste zou zijn om een capillairsysteem voor de berekeningen te gebruiken, waarvan de diameter van de capillairen gemakkelijk gewisseld kon worden. Deze mogelijkheid biedt een suspensie: door concentratieverandering verandert men de diameter van de capillairen tussen de deeltjes. In de derde plaats was het van belang om eens voor verschillende materialen de ω -potentialen en specifieke oppervlaktegeleidingsvermogens te bepalen. Het was de vraag, in hoeverre deze grootheden van de aard van het gebruikte suspensiemateriaal afhingen. Ook voor deze kant van het onderzoek bieden suspensies grote voordelen boven capillairen. Men kan immers gemakkelijker een stof in de vorm van een suspensie brengen, dan in die van een capillair. Uit al deze gegevens zouden wij dan misschien een duidelijker beeld omtrent de aard van de ω -potentiaal en het oppervlaktegeleidingsvermogen kunnen verkrijgen.

2. Voorwaarden tot het meten van een juist suspensieeffect

Voordat ik overga tot een poging om het suspensieeffect quantitatief te formuleren, wil ik eerst bespreken, welke de voorwaarden zijn, waaronder een juist, d.w.z., een met het capillaireffect vergelijkbaar en voor berekeningen bruikbaar suspensieeffect gemeten moet worden.

Daar het suspensieeffect steeds gemeten wordt als het verschil van de pH-metingen bij ten minste twee suspensieconcentraties (meestal is de ene concentratie 0), moet men zeker weten, dat in beide gevallen de intermicellaire vloeistof van identieke samenstelling is. Immers, zou dit niet het geval zijn, dan vertoonden de pH's van beide vloeistoffen reeds uit dien hoofde een verschil, dat op het eigenlijke suspensieeffect gesuperponeerd zou worden.

Meestal maakt men een serie van verschillende concentraties van één suspensie door een geconcentreerde suspensie te verdunnen met zijn intermicellaire vloeistof. De bereiding van deze laatste vloeistof geschiedt dan door affiltreren, decanteren, centrifugeren of dialyseren van de geconcentreerde suspensie, waarbij men aanneemt, dat de zo bereide vloeistof identiek is met de ware intermicellaire vloeistof. Verderop zal besproken worden, in hoeverre deze veronderstelling geoorloofd is. Mochten de verdunningsvloeistof en de intermicellaire vloeistof niet identiek zijn of gebruikt men als verdunningsvloeistof de een of andere „synthetische” oplossing, dan zal in de verdunde suspensies het suspensiemateriaal niet langer in evenwicht zijn met de intermicellaire vloeistof en zal hiermede reageren. Niet alleen krijgen we in dit geval dus een intermicellaire vloeistof, die, wat zijn eigenschappen betreft, een functie is van de suspensieconcentratie, maar ook de structuur van de dubbellaag zal bij de verdunde suspensies anders zijn, als bij de oorspronkelijke. Ook uit dezen hoofde zijn „suspensieeffecten” te verwachten, die een theoretische verklaring van het normale suspensieeffect slechts bemoeilijken. Als voorbeeld hiervan moge een proef dienen, die door mij aan het begin van dit onderzoek uitgevoerd werd. Een schoongedialyseerde bentoniet-suspensie (intermicellaire vloeistof is practisch schoon water) werd verdund met water, zodat verschillende suspensieconcentraties ontstonden. Aan alle suspensies werd zóveel NaCl toegevoegd, dat de eindconcentratie hiervan overal gelijk was (10^{-4} n). Ogenschoonlijk is dit een zeer overzichtelijke proef. In de hoogste suspensieconcentraties is echter door het bijna totaal uitwisselen van Na tegen H (van het bentoniet) de intermicellaire vloeistof vrijwel 10^{-4} n HCl, dus pH 4. Bij concentratie = 0 heeft men echter schoon water met NaCl. Dit heeft een pH van ongeveer 6. De pH's van de intermicellaire vloeistoffen zullen dus variëren van 4 tot 6. De gemeten „suspensieeffecten” waren in dit eenvoudige geval dus deels echt, deels een gevolg van de NaCl-toevoeging.

Het zal in sommige gevallen om theoretische redenen uitgesloten zijn om twee suspensies met een identieke intermicellaire vloeistof te bereiden. Dit is het geval, indien de dubbellaagen een dergelijk deel van het gehele suspensievolumen innemen, dat er van een vloeistof, waar geen invloed van de dubbellaagen bemerkbaar is, geen sprake is. Om dit geval te verwezenlijken heeft men suspensies nodig, die een zeer uitgestrekte dubbellaag bezitten (zeer goed gezuiverd), zeer geconcentreerd en/of zeer fijn dispers zijn (dit laatste geval zal bij suspensies

uiteraard niet voorkomen, maar wel b.v. bij lyophiele colloïden). Om de invloed van dit „overlappen” der dubbellagen goed te kunnen overzien, moeten wij ons afvragen, wat het eigenlijk inhoudt. VERWEY (1) heeft aangetoond, dat, indien men twee wanden, elk met een diffuse dubbellaag, elkaar dicht laat naderen, de totale potentiaalsprong van de diffuse dubbellaag niet gehandhaafd blijft, maar een sterke vermindering ondergaat. Dit is ook zeer begrijpelijk: de diffuse dubbellaag is het product van de wisselwerking van de diffusie en electrostatische krachten. Door het in elkaar dringen van twee dubbellagen zal de diffusie verminderen. Het door deze diffusie opgewekte potentiaalverschil in de diffuse dubbellaag zal dan ook verminderen, m.a.w., beide dubbellagen „drukken elkaar in”. Men denke zich nu een systeem, dat bestaat uit een geconcentreerde suspensie, waarvan de dubbellagen elkaar „overlappen” en een suspensievrije oplossing, die zich in evenwicht bevindt met de suspensie, terwijl deze twee bovendien met elkaar in contact zijn door middel van een membraan, dat alleen als zeef voor suspensiedeeltjes werkt. In de suspensie zal dan tussen de wand en de plaatsen, die er het verst van verwijderd zijn, nog een klein deel van de oorspronkelijke dubbellaag-potentiaal aanwezig zijn. Komt men echter op de grens van de suspensie en de heldere oplossing, dan zullen de deeltjes, die daar aanwezig zijn de volledige dubbellaagpotentiaal bezitten tussen hun wand en de heldere oplossing. Ook tussen de plaatsen *in* de suspensie, die het verst van de wand verwijderd zijn, en de heldere oplossing moet een potentiaalverschil aanwezig zijn en wel het verschil tussen de gehele onbelemmerde dubbellaagpotentiaal en het restant, dat er nog *in* de suspensie van over was. Brengen wij nu in bovenstaand systeem een omkeerbare electrode, gevoelig voor een willekeurig aanwezig ion, dan zal het, zoals in hoofdstuk I op thermodynamische gronden betoogd is, er niets toe doen, of deze electrode *in* of *buiten* de suspensie geplaatst wordt: het potentiaalniveau van deze zal overal hetzelfde zijn. Plaatst men echter een hevel met geconcentreerde KCl-oplossing *in* en *buiten* de suspensie, dan vertoont het potentiaalniveau hiervan in beide gevallen een verschil. Dit verschil is nu in twee delen te scheiden, enerzijds zal ten gevolge van de eerder uitvoerig besproken kortsluiting van de dubbellaag een potentiaalverschil bestaan tussen de genoemde KCl-hevel en die delen van de intermicellaire vloeistof, welke het verst van de wanden der suspensiedeeltjes verwijderd zijn; anderzijds zullen deze genoemde delen zich op een potentiaalverschil ten opzichte van de suspensiemateriaalvrije oplossing bevinden. Beide potentiaalverschillen samen leveren in dit geval het suspensieeffect. Het laatstgenoemde van de twee delen van het suspensieeffect is, zoals wij reeds zagen, niets anders dan een deel van de totale diffuse-dubbellaagpotentiaal, zoals de suspensiedeeltjes deze zouden bezitten, indien ze elkaar niet zouden hinderen. Dit is dus een zuiver thermodynamisch potentiaalverschil, dat niet kortgesloten is, dat dus geen stroom levert en waarbij het geleidingsvermogen van grenslaag en intermicellaire vloeistof

geen directe rol speelt. Is dus „overlapping” in het spel, dan zal bij concentratieverhoging een steeds toenemend deel van de dubbellaagpotentiaal zich aan de kortsluiting onttrekken. Daar deze kortsluiting altijd een vermindering van het meetbare deel van het potentiaalverschil zal meebrengen, betekent het onttrekken van een deel daarvan aan dit proces, dat het suspensieeffect als functie van de suspensieconcentratie, in vergelijking met de verwachtingen volgens mijn werkhypothese, abnormaal sterk of langzaam zal stijgen. Het hangt van het teken van ω en ζ af, welke van deze twee mogelijkheden zich voordoet; bij overeenkomstige tekens zal de stijging abnormaal sterk zijn. De uiteindelijk bij zeer hoge suspensieconcentraties bereikbare ω -potentiaal zal hierdoor niet worden beïnvloed, want, of nu bij zeer hoge concentraties een deel van het potentiaalverschil zich aan de kortsluiting onttrekt, dan wel of deze kortsluiting geen merkbare invloed meer heeft, (mijn werkhypothese) maakt op het resultaat niets uit.

De reden, dat ik hier op dit probleem ben ingegaan, is deze: hier is de grens van de toepasbaarheid van mijn werkhypothese gelegen. Bij stoffen, die zo fijn dispers zijn, dat ze reeds bij lage concentraties „overlapping” geven, kunnen wij dus verwachten, dat de door mij opgestelde formule II niet opgaat. Deze formule is alleen toepasbaar, zolang de afmetingen van de capillairen van het gemeten systeem groot zijn in verhouding tot de afmetingen van de dubbellaag. Ten gevolge hiervan kunnen wij een zekere tegenstelling verwachten tussen de „suspensieeffecten” bij suspensies, enerzijds, en die bij fijn disperse (b.v. lyophiele) colloïden anderzijds.

3. Practische toepassing van formule II op het suspensieeffect

Voor een praktische toepassing van formule II op het suspensieeffect was het noodzakelijk deze in een zodanige vorm te brengen, dat in de formule direct meetbare grootheden als variabelen verschijnen.

Daartoe gaan wij de formule op de hiernavolgende wijze omwerken:

$$\omega' = \omega \frac{R_1}{R_1 + R_2} \quad (\text{II})$$

Hierin hebben R_1 en R_2 de oorspronkelijke betekenis, die er in hoofdstuk I, B—4, aan toegekend was.

Voor deze formule schrijven we:

$$\omega' = \omega \frac{1}{1 + \frac{R_2}{R_1}} \quad (\text{VII})$$

Het gaat er dus om de verhouding van R_1 en R_2 te bepalen. Deze is het omgekeerde van de verhouding van de geleidingsvermogens (met het oog op het toepassen van de formule is het gemakkelijker van weerstanden over te gaan op geleidingsvermogens). Wij mogen voor het bepalen van deze verhouding der geleidingsvermogens natuurlijk een willekeurig

volumen beschouwen; nemen wij eenvoudigheidshalve een volumen van $1 \times 1 \times 1$ cm. Hierin is het geleidingsvermogen van de vloeistof, waar geen dubbellen aanwezig zijn:

$$(1 - Vc_s)\sigma_0 \quad (\text{VIII})$$

In deze formule betekent V de fractie van het volumen, die bij $c_s = 1$ door de suspensiedeeltjes en hun diffuse dubbellen wordt ingenomen, c_s de concentratie van de suspensie en σ_0 het specifiek geleidingsvermogen van deze „vrije” vloeistof.

In ditzelfde volumen is het oppervlaktegeleidingsvermogen:

$$c_s\sigma_s \quad (\text{IX})$$

Hierin betekent σ_s het geleidingsvermogen van de grenslagen der suspensiedeeltjes in 1 cm^2 bij $c_s = 1$. Het is natuurlijk de vraag, of het gehele geleidingsvermogen van de grenslagen der suspensiedeeltjes bij het tot stand komen van het suspensieeffect medewerkt. We moeten dus met de mogelijkheid rekening houden, dat wij voor formule IX bij het invullen in VII nog een zekere constante factor moeten plaatsen. Substitueren wij nu VIII en IX in VII:

$$\omega' = \frac{\omega}{1 + \frac{(1 - Vc_s)\sigma_0}{c_s\sigma_s}} = \frac{\omega}{1 + \frac{\sigma_0}{c_s\sigma_s} - \frac{V\sigma_0}{\sigma_s}} = \frac{\omega c_s}{c_s(1 - VK) + K} \quad (\text{X})$$

In X is:

$$K = \frac{\sigma_0}{\sigma_s} \quad (\text{Xa})$$

Voor een bepaalde suspensie is deze verhouding constant. K zal dus een voor een bepaalde suspensie een karakteristieke grootte zijn.

Formule X kan uitgewerkt worden tot:

$$\omega'c_s(1 - VK) + \omega'K - \omega c_s = 0 \quad (\text{XI})$$

Deze formule is die van een rechthoekige hyperbool, waarvan de asymptoten evenwijdig aan de coördinaatassen lopen, terwijl deze bovendien door het nulpunt gaat (voor $c_s = 0$, $\omega' = 0$). De algemene formule van een dergelijke hyperbool luidt:

$$(x + a)(y + b) = ab \text{ of } xy + ay + bx = 0$$

Stellen wij nu $x = c_s$ en $y = \omega'$ dan is:

$$a = \frac{K}{1 - VK} \text{ en } b = -\frac{\omega}{1 - VK}$$

Voor formule XI kan dus geschreven worden:

$$\left(\omega' - \frac{\omega}{1 - VK}\right)\left(c_s + \frac{K}{1 - VK}\right) = -\frac{\omega K}{(1 - VK)^2} \quad (\text{XII})$$

Wij zien dus, dat het verloop van de hyperbool hoofdzakelijk bepaald

wordt door de constanten ω en K ; de factor $\frac{1}{1 - VK}$ is slechts een correctiefactor, die, zoals later zal blijken, in de onderzochte gevallen slechts weinig van 1 verschilt. Daar $K = \frac{\sigma_0}{\sigma_s}$, zal deze laatste verhouding voor een groot deel het verloop van de (ω', c_s) -curve bepalen.

Daar in de practijk niet ω' , maar de E.M.K. van een element bij verschillende c_s bepaald wordt, is het gemakkelijker de formule zó te wijzigen, dat in deze direct E.M.K. (E) ingevuld kunnen worden. Bij elke E zal worden aangegeven, welke de concentratie van de suspensie is, waarvoor deze geldt. Bedenken wij, dat

$$\omega' = E_{c_s = 0} - E_{c_s} \text{ en } \frac{\omega}{1 - VK} = E_{c_s = 0} - E_{c_s \rightarrow \infty},$$

dan wordt XII:

$$(E_{c_s = 0} - E_{c_s} - E_{c_s = 0} + E_{c_s \rightarrow \infty}) \left(c_s + \frac{K}{1 - VK} \right) = - \frac{(E_{c_s = 0} - E_{c_s \rightarrow \infty}) K}{1 - VK} \quad (\text{XIII})$$

of, indien wij $\frac{K}{1 - VK} = K'$ stellen:

$$(E_{c_s} - E_{c_s \rightarrow \infty}) (c_s + K') = (E_{c_s = 0} - E_{c_s \rightarrow \infty}) K' \quad (\text{XIV})$$

Het is ook gemakkelijk over een formule te beschikken, waarin direct pH-cijfers kunnen worden ingevuld. Wij weten, dat voor het verband tussen pH en E geldt:

$$E = A \text{ pH} + B, \quad (\text{XV})$$

waarin A en B constanten zijn. Substitueert men dit in XIV:

$$(\text{pH}_{c_s} - \text{pH}_{c_s \rightarrow \infty}) (c_s + K') = (\text{pH}_{c_s = 0} - \text{pH}_{c_s \rightarrow \infty}) K' \quad (\text{XVI})$$

Met deze formules (XIV en XVI) moet het dus, althans volgens mijn werkhypothese, mogelijk zijn het suspensieeffect quantitatief te beschrijven. In bovenstaande formules komen nu twee constanten voor, die voorlopig niet voor directe meting vatbaar zijn en die dus uit een aantal metingen van suspensieeffecten zullen moeten worden berekend. Op een wijze analoog aan die, welke eerder is toegepast voor de berekening van R_2 en ω uit de gemeten capillaireffecten, (hoofdstuk II, B-4), waren ook hier uit de hyperboolformules de volgende eerste-graadsfuncties af te leiden:

$$\frac{c_s}{E_{c_s = 0} - E_{c_s}} = \frac{c_s}{E_{c_s = 0} - E_{c_s \rightarrow \infty}} + \frac{K'}{E_{c_s = 0} - E_{c_s \rightarrow \infty}} \quad (\text{XVII})$$

$$\frac{c_s}{\text{pH}_{c_s = 0} - \text{pH}_{c_s}} = \frac{c_s}{\text{pH}_{c_s = 0} - \text{pH}_{c_s \rightarrow \infty}} + \frac{K'}{\text{pH}_{c_s = 0} - \text{pH}_{c_s \rightarrow \infty}} \quad (\text{XVIII})$$

Hieruit volgt, dat, indien men het quotient, dat links van het gelijk-

teken staat in een grafiek uitzet tegen de c_s , uit de richtingscoëfficiënt van de door de uitgezette punten getrokken rechte lijn en het stuk, wat deze van de a_s , waarop het quotient is uitgezet, afsnijdt, de beide constanten berekend kunnen worden. Uit het al of niet recht zijn van de verbindingslijn van de uitgezette punten kunnen wij conclusies trekken omtrent de geldigheid van de formules XIV en XVI, waardoor dan tevens waarschijnlijk is gemaakt, dat de basis, waarop de afleiding van deze formules geschiedde, juist was. Men dient erop te letten, dat bij de bovenstaande afleiding geen veronderstellingen noodzakelijk zijn geweest, die zeker een kern van onwaarheid bevatten, zoals dit bij de afleiding in hoofdstuk II wel het geval is geweest.

B. BEWERKING VAN LITERATUURGEGEVENS

1. Inleiding

De toepassing van bovenstaande formules leek op het eerste gezicht niet veel kans op slagen te hebben. Hadden niet WIEGNER en PALLMANN (3) gevonden, dat de concentratie der H-ionen rechtverredig met de suspensieconcentratie was en scheen dit niet in tegenspraak met het gepostuleerde hyperbolische verband, dat tussen de pH en de suspensieconcentratie moest bestaan? Toch is deze tegenspraak niet zo ernstig, als op het eerste gezicht lijkt. Het door WIEGNER en PALLMANN gevonden verband wil immers zeggen, dat er tussen pH en suspensieconcentratie een logaritmisch verband moet bestaan. Nu is het verschil tussen een hyperbool en een logaritmische lijn niet buitengewoon groot; duidelijk wordt dit verschil pas, op het traject, waar de hyperbool naar zijn maximum loopt, de logaritmische lijn echter nog steeds blijft doorstijgen. In dit verband was het interessant, dat door genoemde auteurs drie gevallen beschreven worden, waarin het rechtlijnige verband tussen H-ionenconcentratie en suspensieconcentratie niet opgaat. De richting van de afwijkingen tussen berekende en gevonden waarden en het feit, dat deze juist bij hoge concentraties gevonden werden, deed vermoeden, dat hier de juistheid van het hyperbolische verband en de onjuistheid van het logaritmische verband afdoende bewezen kon worden. Het is daarom, dat ik deze drie gevallen heb uitgekozen voor een proef op de som, want komt het in deze uit, dan zullen ook alle andere gevallen, waarin wegens het feit, dat ze niet bij hoge concentraties bestudeerd werden, geen afwijkingen van het rechtlijnig verband tussen suspensieconcentratie en H-ionenconcentratie zijn waargenomen, zeker ook met een hyperbolisch verband tussen pH en suspensieconcentratie te verklaren zijn.

2. Kleisuspensie

De verwerking van de gegevens van de kleisuspensie, waarvan de metingen door PALLMANN (3) zijn uitgevoerd, geschiedt als voorbeeld een weinig uitgebreid. De andere voorbeelden kunnen dan slechts in het kort behandeld worden.

Allereerst dienen wij na te gaan, of bij deze suspensies voldaan is aan de voorwaarden, die vermeld zijn in A—2 van dit hoofdstuk. De verschillende concentraties zijn gemaakt door middel van een verdunning met ultrafiltraat van een geconcentreerde suspensie. Nu wordt het wel eens in twijfel getrokken, of het ultrafiltraat identiek is in samenstelling met de intermicellaire vloeistof (McBAIN en McCLATCHIE (11) en WINTGEN c.s. (4) vinden b.v., dat de samenstelling van het ultrafiltraat een functie is van de filtratiesnelheid; PALLMANN (3) laat echter zien, dat de pH van het ultrafiltraat onafhankelijk is van de suspensieconcentratie). Over het algemeen is het wel waarschijnlijk, dat bij ultrafiltratie veranderingen van de intermicellaire vloeistof moeten optreden door adsorptie aan het filtermateriaal en door zeefeffecten. Dit alles is echter niet zo ernstig, als het wel lijkt. Klei is een materiaal met een groot adsorptievermogen voor kationen (ongeveer 0.5 mg_{aeq} per g) en het ultrafiltraat zal, gezien de bereidingswijze van de suspensie (electrodialyse), een zeer verdunde electrolytoplossing zijn. Bij verdunning van een geconcentreerde suspensie met een ultrafiltraat, dat er eigenlijk niet „bijhoort”, zal het suspensiemateriaal, althans voor de kationen, de concentraties bijregelen, waardoor in alle verdunningen van eenzelfde suspensie toch weer dezelfde intermicellaire vloeistof ontstaat.

Uit de door PALLMANN vermelde gegevens werden allereerst de pH's berekend. De pH van het ultrafiltraat is berekend door het verband tussen H-ionen- en suspensieconcentratie naar 0 te extrapoleren. Weliswaar geeft hij ook de direct gemeten pH daarvan, maar deze lijkt mij twijfelachtig, gezien de bovenstaande beschouwing over de identiteit van ultrafiltraat en intermicellaire vloeistof. Uit de door PALLMANN gegeven formule volgt voor suspensieconcentratie (c_s) = 0 $c_H = 1.35 \times 10^{-6}$. Uit de gevonden pH-waarden en suspensieconcentraties werd vervolgens het

quotient $\frac{c_s}{(\text{pH})_{c_s=0} - (\text{pH})_{c_s}}$ berekend (zie tabel 5). In figuur 9 is dit tegen c_s uitgezet. Zoals te zien is, liggen de berekende punten zeer fraai op een rechte lijn, waarmee dus bewezen is, dat tussen pH en suspensieconcentratie een hyperbolisch verband bestaat. Dit gaat op tot in de hoogste concentraties (volgens PALLMANN: „Paste”). Van duidelijke afwijkingen van het hyperbolische verband ten gevolge van „overlapping” der dubbellagen is niets te bemerken. Uit de ligging van de rechte lijn is af te leiden, dat de reciproke waarde van de richtingscoëfficiënt

$$(\text{pH})_{c_s=0} - (\text{pH})_{c \rightarrow \infty} = \frac{2000}{970 - 21} = 2.13. \text{ Hieruit volgt voor}$$

$\text{pH}_{c_s \rightarrow \infty} 3.74$. Uit deze gegevens blijkt, dat de ω -potentiaal voor dit systeem $2.13 \times 58 = (-)124$ (1 — VK) mV moet bedragen. Hierbij is aangenomen, dat de temperatuur, waarbij de metingen verricht zijn, 20° C. was; daarom is met 58 mV vermenigvuldigd. De K' is $2.13 \times 21 = 45$. Dus $K = 45$ (1 — VK).

TABEL 5
Waterstofkleisuspensie volgens PALLMANN

c_s relatief	pH ge- meten	$(\text{pH})_{c_s=0} - (\text{pH})_{c_s}$	$\frac{c_s}{(\text{pH})_{c_s=0} - (\text{pH})_{c_s}}$	pH volgens eigen bere- kening	pH volgens berekening van PALL- MANN
0	5.87	0	—	5.87	5.87
50	4.72	1.15	43.5	4.75	4.74
100	4.47	1.40	71.5	4.40	4.46
200	4.16	1.71	117	4.13	4.17
400	3.96	1.91	209	3.96	3.87
800	3.84	2.03	394	3.85	3.57
2730	3.82	2.05	1331	3.77	3.04
(∞)	—	(2.13)	—	3.74	($-\infty$)

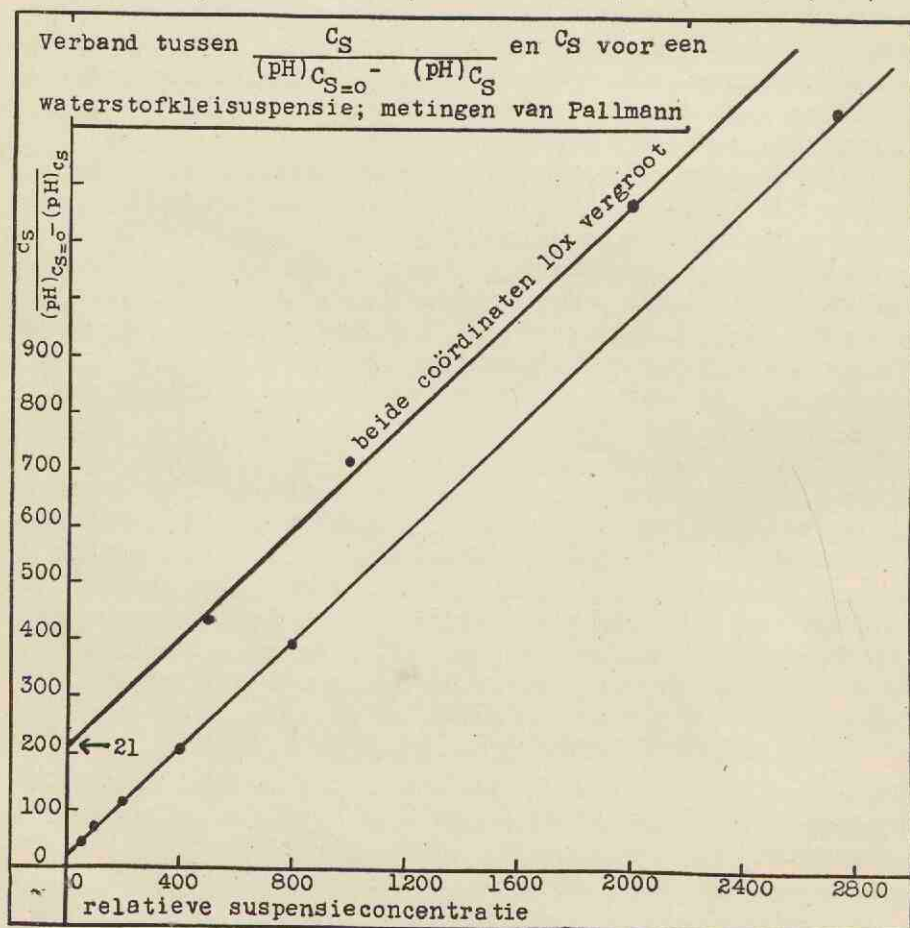


FIG. 9

Hoe groot is nu deze factor $(1 - VK)$? Wij kunnen er een schatting van maken. V is, zoals bekend, de fractie van het totale volumen, die ingenomen wordt door het suspensiemateriaal en zijn dubbellaag bij een concentratie 1. Nu is gegeven, dat $c_s = 100$ gelijkstaat met 0.218 g klei per 100 cm³ suspensie, dus $c_s = 1$ staat gelijk met 2.18×10^{-3} g per 100 cm³. Nemen wij een s.g. van 2.5 voor de klei aan, dan is het volumen $\frac{2.18}{2.5} \times 10^{-3}$ cm³ per 100 cm³ = 8.7×10^{-6} cm³/cm³.

Het volumen van de dubbellagen van klei is moeilijk te bepalen, daar wij de dispersiteitsgraad van de klei niet kennen. Wel geeft PALLMANN

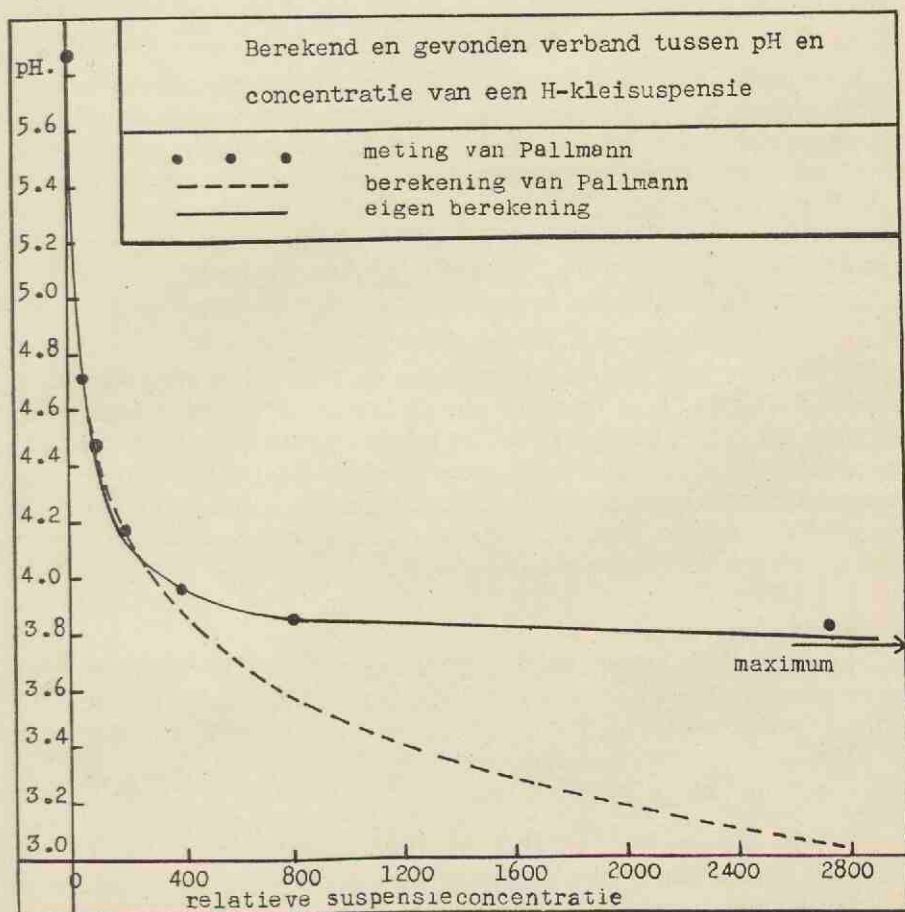


FIG. 10

de maximale diameter der deeltjes op, maar dit geeft ons geen inlichtingen omtrent de fractieverdeling. Men kan echter wel enigszins schatten, hoe groot het gehele oppervlak van 1 g klei zou moeten

zijn (zie b.v. ROBORGH (5) en BÄR (6)). Naar aanleiding hiervan zullen wij een oppervlak van 100 m^2 per g klei aannemen. De dikte van de hierop aanwezige dubbellaag willen wij 10^{-5} cm schatten, wat, gezien de berekeningen van DE BRUYN voor de dubbellaag van een zeer zuiver Ag J-sol ($5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}$), zeker aan de hoge kant is. Voor het door de dubbellagen ingenomen volumen berekenen wij dan: $100 \times 10^4 \times 10^{-5} = 10 \text{ cm}^3$ per g klei. Voor $2.18 \times 10^{-5} \text{ g}$ klei per cm^3 dus: $2.18 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Het totale volumen, dat door de klei en zijn dubbellagen wordt ingenomen, is $2.27 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

Hieruit volgt:

$$K = \frac{45}{1 + (45 \times 2.27 \times 10^{-4})} = 45 \text{ (afgerond)}.$$

De correctie op K' blijkt van de orde van 1% te zijn, waarbij in aanmerking dient te worden genomen, dat, zowel dikte van de dubbellaag als oppervlak ruim zijn geschat, zodat dit percentage, nauwkeurig berekend, eerder lager dan hoger zal zijn. Gezien het feit, dat de waarde van de correctiefactor zo weinig van 1 verschilt en dus geen essentiële veranderingen in de waarden van ω en K zal brengen, heb ik in het hiernavolgende deel deze correctiefactor verder verwaarloosd.

De gevonden constanten leveren ons de volgende hyperboolformule:

$$[(\text{pH}_{c_s}) - 3.74] (c_s + 45) = 45 \times 2.13 = 96.$$

Met deze formule zijn de pH-waarden voor de gebruikte c_s -waarden berekend. In tabel 5 en figuur 10 zijn de berekende cijfers weergegeven. Men kan uit grafiek en tabel aflezen, hoe berekende en gevonden cijfers overeenstemmen. Tevens vindt men de door PALLMANN volgens een logaritmisch verband berekende cijfers. Duidelijk is te zien, dat juist in het gebied, waar het logaritmische verband volkomen faalt, de hyperbool de werkelijkheid zeer goed beschrijft.

3. Palmitinezuursuspensie

De metingen zijn uitgevoerd door PALLMANN (3). Alle berekeningen zijn op overeenkomstige wijze, als bij de kleisuspensie, uitgevoerd. In figuur 11 zijn de gevonden en door PALLMANN en mijzelf berekende waarden voor de pH van de suspensie weergegeven.

De formule van de hyperbool is:

$$[(\text{pH}_{c_s}) - 4.01] (c_s + 61) = 61 \times 1.86 = 113.$$

Dus met verwaarlozing van de correctiefactor:

$$K = 61 \text{ en } \omega = 1.86 \times 58 = (-) 108 \text{ mV.}$$

Wederom blijken de gemeten punten zeer goed op een hyperbool te liggen, terwijl de logaritmische lijn bij hoge concentraties in het geheel niet met de werkelijkheid overeenstemt.

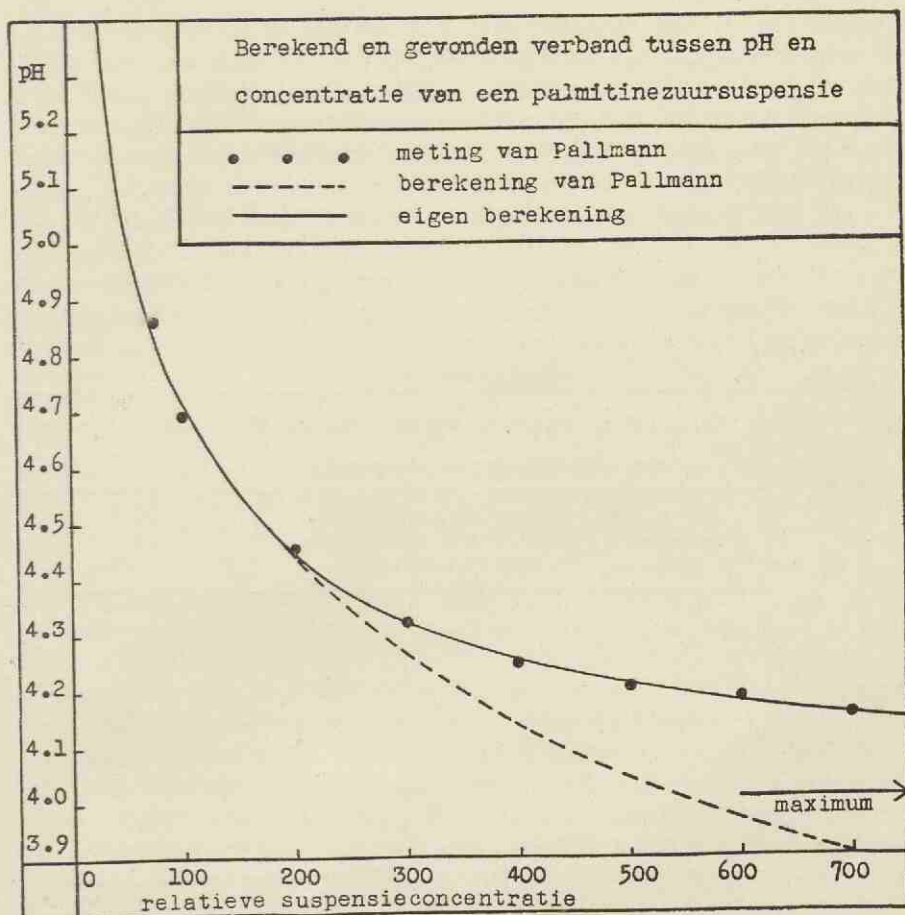


FIG. 11

4. Bentonietsuspensie.

De laatste der drie suspensies, die PALLMANN beschrijft, is er een van „Amerikaanse colloïdklei”, waarmee bentoniet bedoeld wordt. De metingen van de pH's zijn door BRADFIELD (2) uitgevoerd. Een moeilijkheid, die zich bij de berekening voordoet, is, dat BRADFIELD vermeldt, dat hij de geconcentreerde bentonietsuspensie verdunde met gedestilleerd water van pH 7.45 om de verschillende concentraties te verkrijgen. Naar alle waarschijnlijkheid zijn dus intermicellaire vloeistof en verdunningsvloeistof niet identiek. Zoals echter reeds in B—2 van dit hoofdstuk betoogd werd, zal een stof met een hoog adsorptievermogen, als bentoniet, een zeer verdunde electrolytoplossing als gedestilleerd water gemakkelijk op dezelfde concentraties als de intermicellaire vloeistof „bufferen”. We behoeven dus alleen voor afwijkingen te vrezen in het gebied, waar c_s zeer klein is. Wij zien dan ook, dat PALLMANN's berekeningen in dit gebied volkomen falen,

weshalve hij al deze pH-metingen, behalve één, weggelaten heeft. De pH-waarde van 7.45 is natuurlijk niet als pH van de intermicellaire vloeistof te gebruiken. Ook extrapolatie met PALLMANN's formule naar $c_s = 0$ geeft een negatieve, dus onbruikbare, waarde van de c_H . Daarom heb ik als pH voor de intermicellaire vloeistof dezelfde waarde aangenomen als die, welke voor de kleisuspensie van PALLMANN is gebruikt. Dit is een vrij willekeurige onderstelling, maar, daar de curve, die het (pH, c_s)-verband weergeeft bij $c_s = 0$ steil verloopt, doet een fout in de aangenomen pH van de intermicellaire vloeistof weinig ter zake. Dit alles vermindert natuurlijk de bewijskracht van dit voorbeeld, doch volledigheidshalve wilde ik dit er ook bijvoegen.

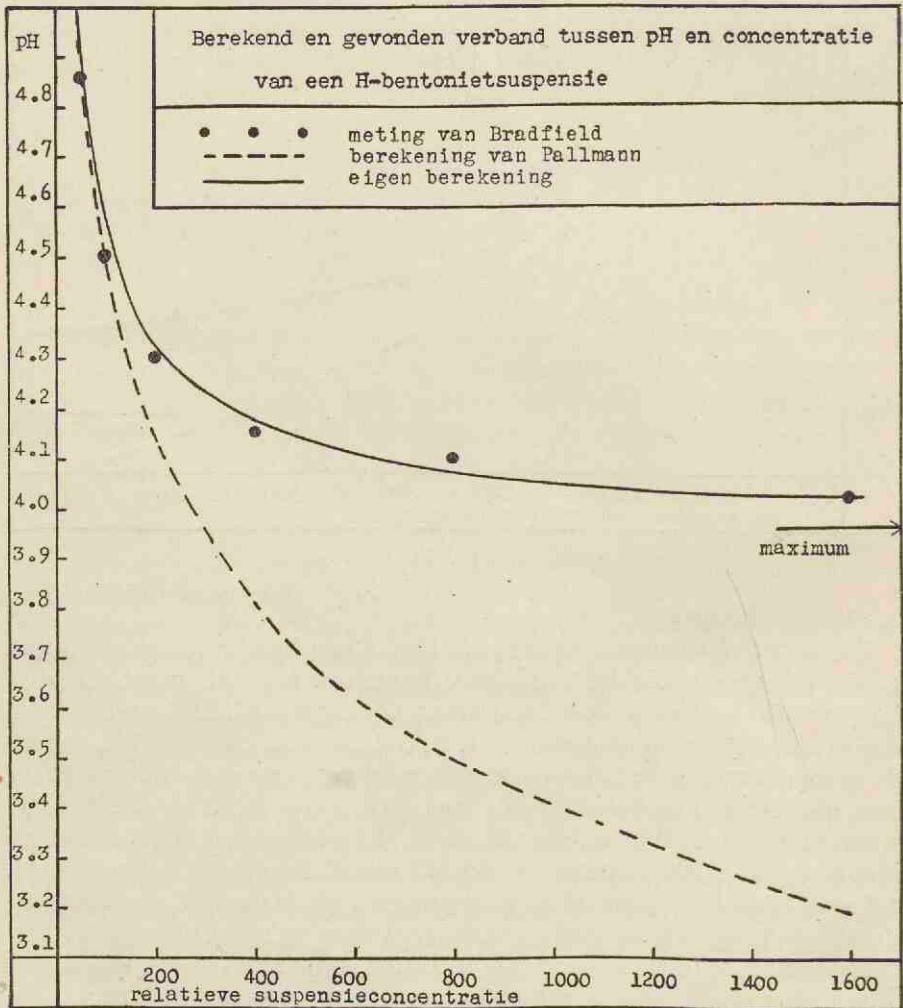


FIG. 12

De formule van de hyperbool is:

$$[(\text{pH}_{c_s}) - 3.96] (c_s + 48) = 48 \times 1.91 = 92$$

Indien de correctiefactor verwaarloosd wordt, volgt hieruit: $K = 48$ en $\omega = 1.91 \times 58 = (-)107$ mV. Ondanks alles is de overeenstemming tussen theoretische en experimentele gegevens goed.

C. BEWERKING VAN EIGEN PROEFRESULTATEN

1. Proeftechniek

In tegenstelling met het systeem, dat overal elders in dit proefschrift gevolgd is, zal hier eerst een uiteenzetting gegeven worden van de wijze, waarop de suspensieeffecten gemeten werden. De door mij gevolgde methode is namelijk een directe consequentie van het in het voorafgaande besprokene. Bij de bespreking van de literatuurgegevens is erop gewezen, dat het maken van een aantal verdunningen van een bepaalde geconcentreerde suspensie door toevoeging van het ultrafiltraat een bron van fouten kan zijn. Hetzelfde, wat voor ultrafiltreren geldt, is ook van toepassing op decanteren en centrifugeren. Bij al deze methoden, waarbij men door het toepassen van een zekere kracht de suspensiedeeltjes uit de intermicellaire vloeistof verwijderd, kan men verwachten, dat ten gevolge van deze kracht het oorspronkelijke, tussen deeltjes en vloeistof bestaande, evenwicht verbroken wordt. Geheel anders staan de zaken, indien men door dialyse een suspensie met een suspensiemateriaalvrije vloeistof in evenwicht laat komen. Weliswaar kan een membraan de loopsnelheid van verschillende ionensoorten verschillend beïnvloeden, doch dit zal op de evenwichtstoestand geen invloed uitoefenen. Er is dus geen reden om aan te nemen, dat de intermicellaire vloeistof en de suspensiemateriaalvrije vloeistof in de evenwichtstoestand in samenstelling zullen verschillen. Om nu een serie suspensies te verkrijgen, die alle dezelfde intermicellaire vloeistof bezaten, werd de volgende weg ingeslagen: uitgaande van eenzelfde geconcentreerde suspensie werden een tiental suspensies van verschillende concentratie gemaakt. De verdunning geschiedde met gedestilleerd water. Deze suspensies deed ik in cellophaanzakjes, die gemaakt waren door een stuk van ± 20 cm z.g. dialyseslang aan beide einden met geparaffineerd touw dicht te binden. Het dialyseslang had tevoren enige tijd in gedestilleerd water doorgebracht, zodat men kan aannemen, dat geen belangrijke hoeveelheden electrolyt hierdoor afgegeven kunnen worden. De aldus gemaakte cellophaanzakjes met suspensie werden in een wijdmondsstopfles (uitgestoomd), met een inhoud van 1 l, gedaan; vervolgens werd de stopfles met de een of ander electrolytoplossing of gedestilleerd water gevuld tot op ongeveer 10 cm^3 na. Daarna werd de fles gedurende enige dagen in een kantelmachine geroteerd. Door de aanwezige luchtbel en door die, welke in de zakjes aanwezig waren, werden zowel de heldere oplossing als de suspensies voortdurend in beweging gehouden. Een bezwaar van deze

methode is, dat somtijds de kwaliteit van de dialyseslang wat te wensen overlaat, waardoor lekken in een of meer zakjes ontstaan. Doordat de heldere oplossing dan met suspensie verontreinigd wordt, is deze als zodanig niet meer te gebruiken. Toch is een dergelijke proef nog wel voor berekeningen bruikbaar. Blijkt na enige tijd roteren, dat de heldere oplossing niet die samenstelling heeft, welke men gaarne zou zien, dan wordt deze vervangen door een andere electrolytoplossing of eventueel gedestilleerd water, waarna weer geroteerd wordt. Men gaat hiermede door, totdat na het bereiken van de evenwichtstoestand de heldere oplossing de gewenste samenstelling heeft. Op deze wijze werden de meeste hierna te beschrijven suspensieseries bereid.

Hoe is nu te constateren, of het systeem suspensies-heldere oplossing werkelijk in evenwicht is? In de eerste plaats kan men op verschillende tijdstippen een typerende eigenschap van de heldere oplossing quantitatief bepalen (b.v. pH) en aannemen, dat het evenwicht bereikt is, indien deze grootheid constant blijft. Niet-gepubliceerde proeven van Dr A. C. SCHUFFELEN en schrijver dezes toonden aan, dat, op deze wijze bepaald, het evenwicht na twee dagen bereikt is. Beter is het echter de evenwichtstoestand direct te constateren. Dit deed ik op dezelfde wijze, als die, welke reeds in hoofdstuk I, B—1, beschreven is. Uit het constant blijven van de E.M.K. ondanks vervanging van de heldere oplossing door een suspensie als milieu voor de H-electrode, werd geconcludeerd, dat de evenwichtstoestand was ingetreden. Er deed zich hierbij een complicatie voor, want het bleek, dat, op deze wijze bepaald, in de meeste alkalische suspensies geen evenwicht zou bestaan. Toen ondanks dagenlang roteren de afwijking van de E.M.K. bleef bestaan, stelde ik een onderzoek in naar de oorzaak hiervan. Hierbij bleek mij, dat het verschil der E.M.K. verdween (althans < 3 mV werd), indien de twee volgende ketens vergeleken werden:

1. Glaselectrode/heldere oplossing/verzadigde KCl-oplossing/calomel-electrode.
2. Glaselectrode/suspensie/cellophaanmembraan/heldere oplossing/KCl-oplossing/calomelelectrode.

Het verschil met de vroeger beschreven meting is dus, dat thans een cellophaanmembraan is aangebracht, dat trouwens ook bij het tot stand komen van het evenwicht aanwezig was. Het wegnemen hiervan verstoorde blijkbaar het evenwicht. Vermoedelijk is dit te wijten aan de betere peptisatie van suspensiedeeltjes, die over het algemeen in alkalische milieu's optreedt (in vergelijking met zure milieu's), waardoor zeer fijne deeltjes bij het wegnemen van het membraan de kans krijgen de heldere oplossing in te diffunderen en zodoende een diffusiepotentiaal te veroorzaken. Na deze ervaring werd steeds voor het constateren van de evenwichtstoestand de E.M.K. van de twee bovenstaande ketens vergeleken. Experimenteel werd dit verwezenlijkt door na het meten van keten 1 in de heldere oplossing een aan een zijde dichtgebonden stukje

dialyseslang te plaatsen (meestal een stuk, dat van bovengenoemde zakjes was afgesneden); in dit zakje werd de suspensie gegoten en hierin werd de glaselectrode geplaatst. Overigens werd de gewone apparatuur voor pH-metingen gebruikt.

2. Keuze van de suspensiematerialen

Het lag, gezien de ene aanleiding tot dit onderzoek (zie de Inleiding), voor de hand om als suspensiematerialen stoffen te kiezen, die bij de plantenvoeding een rol spelen, namelijk de bodemcolloïden. Van deze werden de behoorlijk gedefinieerde mineralen montmorilloniet en kaolinite uitgekozen. Beide zijn in de natuur in een tamelijk zuivere toestand verkrijgbaar, respectievelijk als bentoniet en als kaolien. Oorspronkelijk was het mijn bedoeling om de zuivere mineralen uit deze stoffen te isoleren. Proeven om dit door gefractioneerde electrophorese te bewerkstelligen zijn echter gestrand op het feit, dat kleimineralen onderling blijken te coaguleren, waardoor een scheiding onmogelijk gemaakt wordt. Kortgeleden is er een methode door BATSON en TRUOG (8) gepubliceerd, die wellicht meer toekomst heeft (scheiding door verschil in soortelijk gewicht na voorbehandeling met Mn^{++}). Daar verwacht mag worden, dat de onzuivere stoffen, die ten minste 90% van het zuivere mineraal bevatten (zie hoofdstuk V, C—2 en 3), zich in grote trekken wel als het zuivere mineraal zullen gedragen, werd besloten de proeven uit te voeren met het ongezuiverde materiaal met dien verstande, dat alle deeltjes $> 2\mu$ en organische verontreinigingen verwijderd werden.

Naast deze twee kleimineralen koos ik nog een geheel ander materiaal. Dit was „Dusarit”, een stof, die bereid wordt door steenkoolpoeder te behandelen met geconcentreerd zwavelzuur (6). Hierdoor ontstaat een product, dat een zeer hoog uitwisselingsvermogen voor kationen bezit en dat daarom dan ook bij de waterontharding gebruikt wordt. Er waren twee redenen om deze stof aan een nader onderzoek te onderwerpen: a. bij andere proeven met dit materiaal was gebleken, dat het buitengewoon grote suspensieeffecten bezit (9); b. deze stof was gedurende een aantal jaren in het laboratorium, waar dit onderzoek werd uitgevoerd (Laboratorium voor Landbouwscheikunde te Wageningen) reeds gebruikt als kunstmatig bodemcolloïd bij proeven over de plantenvoeding. Hierom was het gewenst om het naast de andere bodemcolloïden in mijn onderzoek te betrekken. Om het materiaal voor suspenderen geschikter te maken werd het fijn gepoederd. Voor details betreffende de zuivering enz. zie men hoofdstuk V, C—1.

3. Keuze van de omstandigheden

Onder omstandigheden worden in dit verband verstaan de pH en het electrolytgehalte van de intermicellaire vloeistof. Daar bij de proeven omtrent capillaireffecten gebleken was, dat de pH een zeer belangrijke rol speelt bij het suspensieeffect door zijn invloed op oppervlaktegeleiding en

ω -potential, besloot ik van elk materiaal bij enige ver uiteenlopende pH's het suspensieeffect te bepalen. Aangezien een invloed van het neutralelectrolytgehalte op oppervlaktegeleiding en ω -potential niet uitgesloten mocht worden geacht, werd deze factor zoveel mogelijk constant gehouden. In enkele gevallen is dit niet gelukt.

Onder het hoofd „omstandigheden” kunnen wij ook nog de temperatuur, waarbij de proeven uitgevoerd werden, rangschikken. Het lag in de bedoeling alle metingen bij 25°C uit te voeren. Daar het echter onmogelijk was ook het roteren bij 25°C te laten verlopen en de grote temperatuursverandering, welke optrad, wanneer de flessen met de zakjes van de kamertemperatuur (5—10°C) naar 25°C overgebracht werden, een verstoring van het evenwicht veroorzaakte (aantoonbaar), ging ik er toe over ook de metingen bij kamertemperatuur uit te voeren. Deze temperatuur lag echter steeds iets hoger, dan die, waarbij gerooteerd werd.

4. Uitgevoerde metingen

Allereerst werd natuurlijk aan alle suspensies een E.M.K.-meting uitgevoerd door ze te plaatsen in een keten: glaselectrode/suspensie/geconcentreerde KCl-oplossing/calomelelectrode. Deze E.M.K. werden, zonder verdere omrekening op pH, verwerkt met de formule XVII, waaruit de juiste vorm voor formule XIV werd afgeleid. Voor deze berekeningen was het noodzakelijk de concentraties van de suspensies in de verschillende zakjes te kennen. Hiertoe werd een deel van deze suspensies in een van te voren gewogen kolfje gedaan. Hierna woog ik het kolfje in gevulde toestand (afgedekt met stanniol). Vervolgens werd de inhoud gedroogd tot constant gewicht bij ongeveer 105°C. Uit de bepaalde gewichten was de verhouding suspensiemateriaal-water te berekenen en deze verhouding werd als maat voor de concentratie gebruikt.

Bovendien werden van bijna alle suspensies en daarmee in evenwicht zijnde heldere oplossingen de specifieke geleidingsvermogens bepaald. In de eerste plaats was het hierdoor mogelijk uit K een waarde voor σ_s te berekenen. In de tweede plaats kon door het specifieke geleidingsvermogen van een suspensie te verminderen met het specifieke geleidingsvermogen van de intermicellaire vloeistof een, althans benaderde, waarde voor het specifieke oppervlaktegeleidingsvermogen bij de gebruikte concentratie verkregen worden, die weer door delen door de suspensieconcentratie tot een met σ_s te vergelijken waarde was om te rekenen. De zo gevonden waarde voor σ_s is slechts een benadering, omdat bij de aftrekking van de geleidingsvermogens geen rekening is gehouden met het eigen volumen van deeltjes en dubbellen en bovendien bij de meting van het geleidingsvermogen van een suspensie een onvermijdelijke fout optreedt, doordat het elektrisch veld ten gevolge van het verschil in geleidingsvermogen van de intermicellaire vloeistof en de dubbellen

niet meer homogeen is. Hierdoor zal de bijdrage van de intermicellaire vloeistof tot het totale geleidingsvermogen verminderen *).

Om althans een ruwe aanwijzing te hebben voor het teken en de grootte van de diffuse-dubbellaagpotentiaal werd soms aan een geconcentreerde suspensie een hoeveelheid verzadigde KCl-oplossing toegevoegd. Daar wij mogen aannemen, dat de H-ionen potentiaalbepalend voor de gebruikte stoffen waren (6, 9, 12), kunnen wij volgens de methode van DE BRUYN (7) op deze wijze de ξ -potentiaal bepalen. Ik paste echter een wijziging toe. Deze bestond hierin, dat ik niet het verschil nam van de E.M.K. van een keten, waarin de suspensie zonder, en een andere, waarin de suspensie met KCl aanwezig was, maar de ξ -potentiaal bepaalde als het verschil van de E.M.K. van een keten met de suspensie plus KCl en één met alleen de intermicellaire vloeistof. In hoofdstuk IV zal nog blijken, waarom dit juist is.

Ten slotte werd de intermicellaire vloeistof spectrografisch quantitatief op de aanwezige kationen geanalyseerd (10) **) om deze oplossing, scherper nog dan door middel van de pH en het specifiek geleidingsvermogen alleen, te karakteriseren.

De op deze wijze uitgevoerde metingen hebben niet geheel en al aan de verwachtingen voldaan. Hoewel het (pH, c_s)-verband van alle series door een hyperbool beschreven kon worden, vertoonden de gemeten punten toch vrij grote en blijkbaar willekeurige afwijkingen van de berekende. De vermoedelijke oorzaak is, dat de suspensies, waarmede de zakjes gevuld waren, niet uit identiek materiaal (b.v. ongelijke fractionele samenstelling) bestonden; hierdoor zijn de bepaalde suspensieconcentraties niet voor vergelijking vatbaar. Daarom en om het feit, dat een aantal series niet tot genoegzaam hoge concentraties zijn voortgezet, dragen zij een voorlopig karakter. De gelegenheid ontbrak mij om precies na te gaan, op welke wijze ik tot betere experimentele resultaten zou kunnen geraken.

5. Bentoniesuspensies

a. Zuur. Een volledig kationenvrij gedialyseerde bentoniet (d.w.z., er zijn dan alleen H-ionen in geadsorbeerde toestand) werd op de bovengeschreven wijze in zakjes gedaan. Aan de heldere oplossing werd zoveel NaCl toegevoegd, dat de eindconcentratie ongeveer $10^{-4}n$ werd. In tabel 6 zijn de verschillende bepaalde en berekende grootheden voor deze zure bentoniesuspensie weergegeven. Dezelfde gegevens zijn in figuur 13 (bentoniet zuur) verwerkt.

Bij de berekening van de waarde voor ω en K is de correctiefactor $\frac{1}{1 - VK}$

*) Dr J. TH. G. OVERBEEK heeft mij op deze moeilijkheid opmerkzaam gemaakt.

**) Dr A. C. SCHUFFELEN wil ik op deze plaats hartelijk danken voor het laten uitvoeren van de spectrografische analyses.

TABEL 6
Bentoniet-zuur

Formule: $(E - 42.5)(c_s + 21.9 \times 10^{-3}) = 75.5 \times 21.9 \times 10^{-3} = 1.65$		$\omega = -75.5 \text{ mV}$	$\xi = \text{ong.} - 65 \text{ mV}$
$K = 21.9 \times 10^{-3}$	$\sigma_s (\text{uit K ber.}) = 0.77 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\sigma_s (\text{uit gel. vermog. met.}) = 0.97 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$T = \pm 10^\circ \text{ C.}$
Dialysaat: $\text{pH} = 3.4$; $\sigma_0 = 16.9 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $0.2 \times 10^{-4} \text{ nNa}$; geen Ca			
$c_s \text{ in } \frac{\text{g bentoniet}}{\text{g water}} \times 10^3$	E, gemeten, in mV	E, berekend, in mV	spec. gel. verm. van susp. in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 10^5$
0	118	(118)	16.9
4.35	104.5	108	19.8
7.35	98	99	23.5
12.0	92.5	91.5	27.5
14.5	89.5	88	30.2
19.0	84	83	34.7
24.3	78	78.5	41.2
25.5	76.5	77.5	43.0
31.5	75.5	73.5	50.6
35.7	70	71	56.4
39.9	64.5	69.5	61.4

verwaarloosd. ω - en ξ -potentialaal blijken in dit geval van dezelfde grootte en hetzelfde teken te zijn. Met behulp van formule Xa is uit K de waarde voor σ_s uitgerekend. σ_s (gevonden uit gel. verm. met.) is bepaald als de richtingscoëfficiënt van de lijn, die het verband aangeeft tussen specifiek geleidingsvermogen en c_s . De overeenstemming is, gezien alle onzekerheden bij de bepaling, goed te noemen.

De spectrografische analyse en de pH-meting van de intermicellaire vloeistof laten zien, dat het grootste deel van de toegevoegde Na-ionen geadsorbeerd is en ingewisseld tegen H-ionen. Tevens is uit deze spectrografische analyse te zien, dat de dialyse (zie hoofdstuk V) effectief is geweest. Er zijn geen Ca-ionen meer aan te tonen.

b. Zuur. Deze serie pH-metingen zijn uitgevoerd aan suspensies, die niet geheel en al op de eerder beschreven wijze bereid waren. Er was namelijk één hoeveelheid geconcentreerde suspensie gemaakt met het daarmee in evenwicht zijnde dialysaat. Door deze twee vloeistoffen in verschillende verhoudingen te mengen werden een aantal suspensies gemaakt. Deze methode is niet geheel verantwoord; het is mogelijk, dat bij verdunning van een geconcentreerde suspensie een eventuele „overlap-

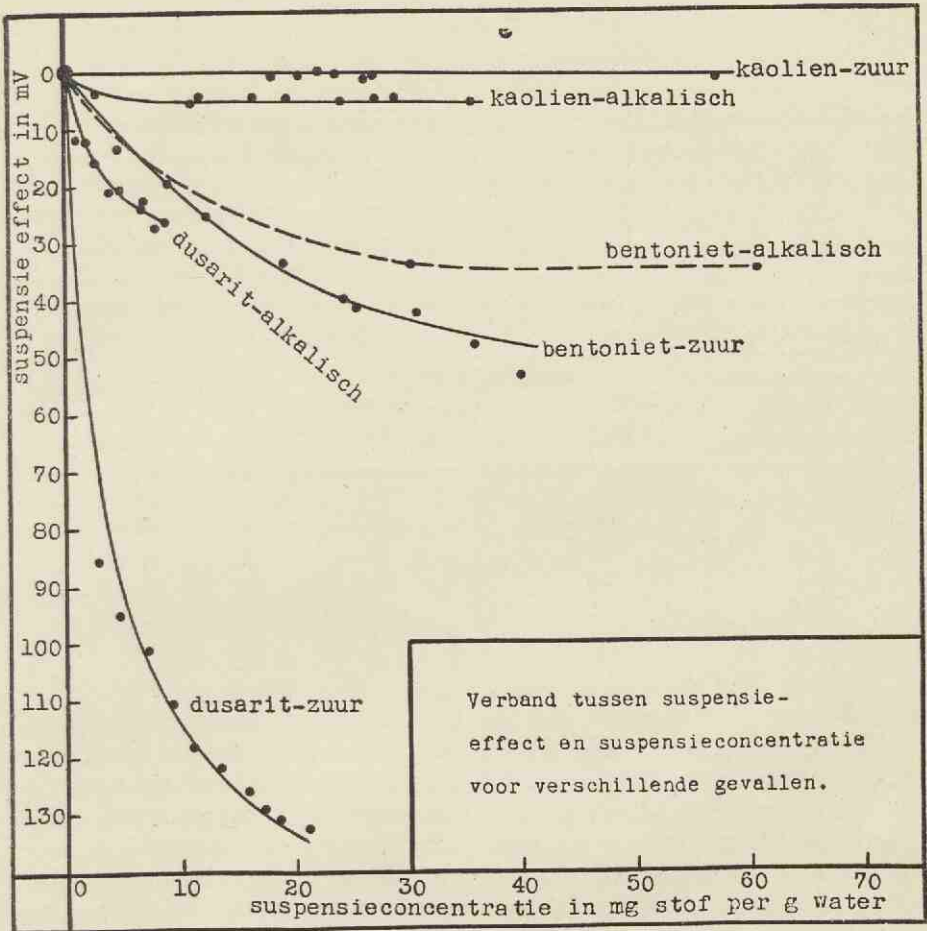


FIG. 13

ping" van de dubbellagen wordt opgeheven, waardoor een enigszins anders samengestelde dubbellaag zal moeten ontstaan. Hiertoe zal het noodzakelijk zijn, dat ionen geadsorbeerd of gedesorbeerd worden. Dit zal ten koste van de samenstelling van de intermicellaire vloeistof gaan en aan de voorwaarde, dat alle suspensies een gelijke intermicellaire vloeistof bezitten, zal dus niet worden voldaan. In tabel 7 zijn de gegevens omtrent deze metingen weergegeven. Ondanks de bovengenoemde onvolkomenheid, die overigens ook in de metingen van PALLMANN aanwezig was, kloppen experimenteel en theoretisch bepaalde cijfers goed.

Een spectrografische analyse van het dialysaat is niet gedaan, maar, daar deze metingen werden uitgevoerd met een suspensie, die niet geheel vrij van kationen (Ca) gedialyseerd was, bevatte het dialysaat zeker Cationen, terwijl door de toevoeging van NaCl ook Na-ionen aanwezig moesten zijn. Aan de pH van de intermicellaire vloeistof is dan ook te zien,

TABEL 7

Bentoniet-zuur

Formule: (E - 93.5) ($c_s + 55.5 \times 10^{-3}$) = 5.0		$\omega = -90$ mV	$\xi =$ onbekend — negatief
$K = 55.5 \times 10^{-3}$	σ_s (uit K ber.) = 0.059×10^{-2} $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	σ_s (uit gel. verm. met.) = $0.084 \times$ $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	
Dialysaat: pH 4.5; $\sigma_0 = 3.27 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$			$T = \pm 25^\circ \text{ C.}$
c_s in $\frac{\text{g bentoniet}}{\text{g water}} \times 10^3$	E, gemeten, in mV	E, berekend, in mV	spec. gel. verm. van susp. in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^6$
0	183.5	(183.5)	3.27
15.6	163.5	163.5	4.50
31.2	152	151	5.60
62.4	135.5	136	8.88
∞	(93.5)	93.5	—

dat deze minder zuur is, dan die van de vorige bentonietsuspensie.

Hierbij kan nog vermeld worden, dat een serie metingen, die onder slechter gecontroleerde omstandigheden werd uitgevoerd en waarvan de uitvoerige vermelding daarom achterwege blijft, maar die bij praktisch dezelfde pH van de intermicellaire vloeistof met een gelijke soort bentoniet werd uitgevoerd, een ω -potentiaal van -88 mV en een K van 39×10^{-3} bleek te bezitten, hetgeen dus in een goede overeenstemming met de bovenstaande metingen is.

c. Alkalisch. Ook over deze metingen kunnen wij kort zijn, hoewel ze wel een interessante kant hebben. De serie suspensies werd bereid op dezelfde wijze als die onder b. genoemd. Aan de heldere oplossing werd echter zoveel NaOH toegevoegd, dat de pH in de evenwichtstoestand 10.4 bedroeg. De suspensie, waarvan uit werd gegaan, was een, die slechts Ca- en H-ionen in geadsorbeerde toestand bevatte.

De gegevens omtrent deze suspensie waren:

$T = 25^\circ \text{C.}$ $\omega = > 33.5$ mV. ξ is onbekend, maar zeker negatief. K is niet te berekenen. $\sigma_0 = 20.2 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. $\sigma_s = 3.4 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (gevonden uit geleidingsvermogenmetingen).

Dezelfde gegevens zijn verwerkt in figuur 13 (bentoniet alkalisch). Wegens de onzekerheid is de lijn door de meetpunten gebroken getekend. De belangrijkste uitkomst van deze metingen is, dat ondanks de hoge pH de ω -potentiaal negatief is. Er is dus geen sprake van een alkalisch suspensieeffect in alkalisch milieu.

6. Kaoliensuspensies

a. Zuur. Geëlectrodialyseerde kaoliensuspensies werden op de gebruikelijke wijze in cellophaanzakjes gedaan en tezamen met een HCl-oplossing geroteerd, totdat in de evenwichtstoestand de vereiste pH bereikt was. Bij de metingen, die hierna volgden, deed ik de ontdekking, dat deze suspensies totaal geen suspensieeffect vertoonden. De gegevens omtrent deze suspensies waren:

$T = \pm 12^\circ\text{C}$. ω is niet te bepalen. ξ is ongeveer -1.5 mV . K is niet te bepalen. $\sigma_0 = 7.02 \times 10^{-5}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. $\sigma_s = 0.03 \times 10^{-2}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (berekend uit geleidingsvermogenmetingen). pH van het dialysaat = 3.9. Spectrografische analyse van het dialysaat: geen Na, $0.3 \times 10^{-4}\text{ n Ca}$. Daar, zoals te zien is, σ_s een geringe waarde heeft, is het niet uit te maken, of de waarde van ω 0 of toch nog gering is. In ieder geval zijn wij hier dicht bij het isoelectrische punt van kaolien en zijn vermoedelijk in verband daarmee suspensieeffecten afwezig.

b. Neutraal. De suspensies werden op de gebruikelijke wijze uit een geëlectrodialyseerde kaoliensuspensie door toevoeging van NaOH en een weinig NaCl bereid. De eindconcentratie van het dialysaat was ongeveer 10^{-4} n .

Ook hier deed zich het verschijnsel voor, dat suspensieeffecten ontbraken. De gegevens omtrent deze suspensies zijn:

$T = \pm 25^\circ\text{C}$. ω is niet te bepalen. ξ is ongeveer 134 mV . K is niet te bepalen. $\sigma_0 = 2.65 \times 10^{-5}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. $\sigma_s = 0.04 \times 10^{-2}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (berekend uit geleidingsvermogenmetingen). pH = 7.0. Spectrografische analyse van het dialysaat: $1.42 \times 10^{-4}\text{ nNa}$, geen Ca.

De hoogste gemeten concentratie bedroeg 40.4×10^{-3} .

ω moet gering zijn geweest, daar anders bij de gegeven σ_0 en σ_s een waarneembaar suspensieeffect had moeten optreden.

c. Alkalisch. De suspensies werden op de gebruikelijke wijze uit een geëlectrodialyseerde kaoliensuspensie bereid door toevoegen van zoveel NaOH, dat de gewenste pH bereikt werd.

De gegevens omtrent deze suspensies zijn hieronder vermeld en bovendien in figuur 13 weergegeven (kaolien alkalisch).

$T = \pm 11^\circ\text{C}$. $\omega = -5.5\text{ mV}$. $\xi =$ ongeveer -46 mV . $K = 1.1 \times 10^{-3}$ (slecht te bepalen). $\sigma_0 = 34.9 \times 10^{-5}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. σ_s (uit K berekend) $= 32 \times 10^{-2}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. σ_s (berekend uit geleidingsvermogenmetingen) $< 2 \times 10^{-2}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. pH = 11.5. Spectrografische analyse van het dialysaat: $18.1 \times 10^{-4}\text{ n Na}$ en $1.4 \times 10^{-4}\text{ n Ca}$.

Uit de gegevens is het volgende te zien: bij deze hoge pH begint kaolien een negatieve ω -potentiaal te vertonen, m.a.w., ook bij de kaoliensuspensies wordt geen alkalisch suspensieeffect gevonden. De waarde van de ω -potentiaal is veel kleiner, dan die van de ξ -potentiaal. De hoge waarde van σ_s (berekend uit K) is waarschijnlijk te verklaren door het feit, dat de waarde voor K zelf niet juist is. Aan de andere kant is door het ongewenst hoge geleidingsvermogen van de intermicellaire vloeistof een directe be-

paling van het waarschijnlijk geringe oppervlaktegeleidingsvermogen niet mogelijk.

7. Dusaritsuspensies

a. Zuur. De met zoutzuur gereinigde dusaritsuspensies werden op de gebruikelijke wijze in de cellophaanzakjes gedaan. Als heldere vloeistof werd gedestilleerd water genomen, daar bekend was, dat „Dusarit”, als gevolg van zijn bereidingswijze, zwavelzuur bevat, dat zeer moeilijk geheel is te verwijderen, zodat aangenomen moest worden, dat hiervan een zekere hoeveelheid in de intermicellaire vloeistof zou geraken. Deze hoeveelheid bleek zo groot te zijn, dat het dialysaat enige malen ververst moest worden, voordat in de evenwichtstoestand slechts een geringe hoeveelheid zwavelzuur aanwezig was en dus het geleidingsvermogen van het dialysaat genoegzaam laag was. In tabel 8 zijn alle gegevens over deze suspensie bijeen gebracht; tevens zijn deze in figuur 13 (dusarit zuur) verwerkt.

TABEL 8
Dusarit-zuur

Formule: (E - 24) ($c_s + 3.45 \times 10^{-3}$) = 0.54		$\omega = -157 \text{ mV}$	$\xi = \text{onbekend} - \text{negatief}$
$K = 3.45 \times 10^{-3}$	$\sigma_s \text{ (uit K ber.)} = 0.71 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_s \text{ (uit gel. verm. met.)} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$T = \pm 25^\circ\text{C.}$
Dialysaat: pH 4.4; $\sigma_0 = 2.46 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $0.05 \times 10^{-4} \text{ nNa}$; geen Ca			
$c_s \text{ in } \frac{\text{g dusarit}}{\text{g water}} \times 10^3$	E, gemeten, in mV	E, berekend, in mV	spec. gel. verm. van susp. in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^5$
0	181	(181)	2.46
2.82	95.5	110.5	11.7
4.56	86	92	10.3
6.93	80	76	15.6
8.39	70.5	70	14.3
10.9	62.5	62	21.4
13.2	59	56.5	17.5
15.7	55	52.5	25.5
17.0	51.5	50.5	—
18.6	49	48.5	—
21.0	48	46	—
∞	(23)	23	—

Direct valt de hoge waarde van ω op. Het is jammer, dat van deze suspensie geen ξ -potentiaal bepaald is, doch op grond van andere proeven met zure dusariten kan medegedeeld worden (9), dat deze ξ -potentiaal naar alle waarschijnlijkheid van dezelfde grootte als ω zal zijn geweest. De overeenstemming tussen de beide berekende waarden voor σ_s is niet fraai, hoewel dit verschil, alle omstandigheden in aanmerking genomen, nu ook weer niet ernstig is.

b. Alkalisch. De gereinigde dusaritsuspensies werden op de gebruikelijke wijze in de cellophaanzakjes gedaan. Aan suspensie en heldere oplossing werd zoveel NaOH toegevoegd, dat het dialysaat alkalisch reageerde. De gegevens omtrent deze suspensies zijn in tabel 9 samengevat en bovendien in figuur 13 verwerkt.

TABEL 9
Dusarit-alkalisch

Formule: $(E - 492) (c_s + 3.52 \times 10^{-3}) = 0.129$			$\omega = -36.5$ mV	$\xi = \text{ong.}$ — 171 mV
$K = 3.52 \times 10^{-3}$	σ_s (uit K ber.) = 2.8×10^{-2} Ohm ⁻¹ cm ⁻¹	σ_s (uit gel. verm. met.) = 2.8×10^{-2} Ohm ⁻¹ cm ⁻¹	$T = \pm 15^\circ \text{ C.}$	
Dialysaat: pH 10.6; $\sigma_0 = 9.78 \times 10^{-5}$ Ohm ⁻¹ cm ⁻¹ ; 6.58×10^{-4} nNa; 0.65×10^{-4} nCa				
c_s in $\frac{\text{g dusarit}}{\text{g water}} \times 10^3$	E, gemeten, in mV	E, berekend, in mV	spec. gel. verm. van susp. in Ohm ⁻¹ cm ⁻¹ $\times 10^5$	
0	528.5	(528.5)	9.78	
1.08	517	520	12.4	
1.75	516.5	516.5	15.4	
2.62	513	513	17.8	
3.99	508	509	22.5	
4.67	508	508	23.1	
6.46	504.5	505	28.4	
6.77	506	504.5	27.0	
7.96	501	503.5	32.7	
8.63	502	502.5	31.4	
∞	(492)	492	—	

Ook in dit geval blijkt in het sterk alkalische milieu de ω -potentiaal negatief te zijn gebleven. Van een alkalisch suspensieeffect is niets te bemerken. De ω -potentiaal is klein in verhouding tot de ξ -potentiaal. De overeenstemming tussen de beide berekende σ_s is zeer goed.

TABEL 10
Overzicht der resultaten

soort suspensie	ω in mV	ξ ongeveer, in mV	K $\times 10^3$	σ_0 in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^5$	σ_s uit K in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^5$	σ_s uit gel. verm. met. in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^5$	pH dialy- saat
Bentoniet-zuur .	— 75.5	—65	21.9	16.9	0.77	0.97	3.4
Bentoniet-zuur .	— 90	—	55.5	3.27	0.059	0.084	4.5
Bentoniet-alka- lisch	— > 33.5	—	—	20.2	—	3.4	10.4
Kaolien-zuur . .	?	—1.5	—	7.02	—	0.03	3.9
Kaolien-neutraal.	?	—134	—	2.65	—	0.04	7.0
Kaolien-alkalisch.	— 5.5	—46	1.1?	34.9	32?	<2	11.5
Dusarit-zuur . .	—157	—	3.85	2.46	0.64	1.6	4.4
Dusarit-alkalisch.	— 36.5	—171	3.52	9.78	2.8	2.8	10.7

8. Overzicht der resultaten

In tabel 10 en figuur 13 zijn de belangrijkste gegevens omtrent de onderzochte suspensies samengevat. In de eerste plaats valt het feit op, dat bij de drie gebruikte materialen en bij alle pH's het suspensieeffect negatief (in enkele gevallen niet aanwezig) was. In de grafiek blijkt zeer duidelijk het verschil in karakter, dat er bestaat tussen de onderscheidene materialen. De grootte van het effect neemt af in de volgorde: „Dusarit” — bentoniet — kaolien. Doch voor elk materiaal afzonderlijk neemt de grootte van het suspensieeffect af, als de pH van de intermicellaire vloeistof zich beweegt van zuur naar alkalisch. Het oppervlaktegeleidingsvermogen neemt af in de volgorde: „Dusarit” — bentoniet — kaolien. Het vertoont bij „Dusarit” een stijging bij verandering van de pH van de intermicellaire vloeistof van zuur naar alkalisch. Bij bentoniet is bij deze zelfde verandering een minimum in het oppervlaktegeleidingsvermogen waar te nemen. Bij kaolien is geen duidelijk verloop te zien. Over het algemeen blijkt dus, dat het suspensieeffect en de daaruit af te leiden grootheden karakteristiek zijn voor het gebruikte suspensiemateriaal, zodat het omgekeerd ook mogelijk moet zijn om door middel van het effect suspensiematerialen te identificeren. In het volgende hoofdstuk zal nog besproken worden, hoe de veranderingen in de ω -potentialaalen het oppervlaktegeleidingsvermogen, vooral bij alkalische pH van de intermicellaire vloeistof, verklaard kunnen worden.

LITERATUURVERWIJZINGEN

- (1) VERWEY, E. J. W., *Trans. Far. Soc.* 36, 192 (1940).
 - (2) BRADFIELD, R., *J. Phys. Chem.* 28, 170 (1924).
 - (3) PALLMANN, H., *Kolloidchem. Beihefte* 30, 334 (1930).
 - (4) WINTGEN, R., c.s., *Kolloid-Z.* 93, 257 (1940).
 - (5) ROBORGH, R. H. J., *A Study on the Nature of Clay*, diss. Wageningen, 1935, blz. 92.
 - (6) BÄR, A. L. S., *Over de systematische veranderingen in de uitwisselingscapaciteit van klei*, diss. Wageningen, 1936, blz. 99.
 - (7) BRUYN, H. DE, *Electrostatica der Phasengrens*, diss. Utrecht, 1938, blz. 71; *Zeitschr. physik. Chem. A* 186, 282 (1940).
 - (8) BATSON, D. M., en TRUOG, E., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 4, 104 (1939).
 - (9) Ongepubliceerd onderzoek van het Laboratorium voor Landbouwscheikunde der Landbouwhoogeschool te Wageningen.
 - (10) SCHUFFELEN, A. C., *De quantitatieve analyse met vlamspectra en hare nauwkeurigheid*, diss. Utrecht, 1940.
 - (11) MCBAIN, J. W., en McCLATCHIE, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1315 (1933).
 - (12) BÄR, A. L. S., en TENDELOO, H. J. C., *Kolloidchem. Beihefte* 44, 97 (1936).
-

HOOFDSTUK IV

SAMENVATTENDE BESCHOUWING DER VERKREGEN RESULTATEN; CONCLUSIES

A. BESPREKING DER RESULTATEN, VERMELD IN DE VORIGE HOOFDSTUKKEN

In hoofdstuk I, B-4, hebben wij gezien, dat de door mij opgestelde werkhypothese vereiste, dat suspensie- en capillaireffect zouden afhangen van drie grootheden: de ω -potentiaal, de weerstand van de intermicellaire vloeistof en de oppervlakteweerstand. Laten wij thans nagaan, in hoeverre de uitgesproken verwachtingen zijn bewaarheid.

In de eerste plaats blijkt uit alle proeven zonder uitzondering, dat capillair- en suspensieeffect zeer nauw met de specifieke weerstand van de intermicellaire vloeistof samenhangen. Ook quantitatief is deze samenhang volgens de verwachtingen (zie b.v. de capillaireffecten).

Moeilijker was het natuurlijk om het verband van capillair- en suspensieeffect met de oppervlakteweerstand of het oppervlaktegeleidingsvermogen te bewijzen, omdat deze grootheden voor directe meting minder gemakkelijk toegankelijk zijn. Toch vormen de feiten, dat bij het capillaireffect een overeenstemming, althans wat de grootteorde betreft, verkregen werd tussen de door mij berekende waarden en die, welke RUTGERS en VERLENDE (1,4) uit hun proeven berekend hebben, en dat bij suspensieeffecten ook een, in sommige gevallen zelfs goede, overeenstemming tussen berekende en gevonden waarden bleek, een sterk argument voor de juistheid van dit onderdeel van de werkhypothese.

De meeste moeilijkheden levert eigenlijk het bewijs voor de samenhang met de ω -potentiaal op. Voorop zij gesteld, dat, daar gebleken is, dat deze potentiaal *niet* met een van de ons bekende dubbellaagpotentialen identiek of althans evenredig is, een contrôle op de juistheid van de berekende ω -potentialen onmogelijk was. Slechts het feit, dat, uitgaande van één waarde voor ω een aantal onafhankelijk bepaalde ω' -potentialen in goede benadering berekend konden worden, pleit sterk voor de realiteit van deze potentiaal. Het is jammer, dat ons niet een groter aantal metingen van suspensieeffecten ter beschikking staan, daar een groter feiten-

materiaal een verklaring van ω en zijn gedragingen zeer zeker gemakkelijker zou maken. Desalniettemin wil ik pogen om uit het voorhanden materiaal zo veel mogelijk conclusies te trekken.

Wij stellen allereerst vast, dat het algemeen karakter van de ω -potentiaal aldus was: negatief en even groot of groter dan ζ en ξ in zure milieu's (zuur suspensieeffect); negatief, maar lager dan ζ of ξ , of positief (bij glas) in alkalische milieu's (dit laatste is het alkalische suspensieeffect). Dit is over het algemeen in overeenstemming met de resultaten van WIEGNER en PALLMANN (2), hoewel deze vinden, dat in alkalisch milieu altijd een alkalisch suspensieeffect optreedt. De invloed van neutrale zouten op ω is klein (zelfs omlading van de wand is niet merkbaar).

In zure milieu's is er dus eigenlijk niets tegen om ω met een deel der dubbellaagpotentiaal identiek te verklaren, zij het, dat dit een groter deel moet zijn, dan ζ of ξ omvat, daar de invloed van neutrale zouten klein is. Nu is het op zichzelf niet zo verwonderlijk, als een dubbellaagpotentiaal in sommige gevallen een waarde of zelfs een teken bezit, die afwijken van die van een andere dubbellaagpotentiaal, zoals dat hier in alkalisch milieu geschiedt. Wij behoeven slechts aan de omlading van de ζ -potentiaal bij gelijkblijvende ε -potentiaal te denken, terwijl de proeven van KLOMPÉ (3) laten zien, dat zelfs ζ en ξ onderling sterk kunnen afwijken. Wij behoeven er dus niet voor terug te schrikken om, gezien het bovenstaande, ω toch als een deel van de gehele dubbellaagpotentiaal te willen verklaren.

Wij moeten echter ook met een andere mogelijkheid, die reeds in hoofdstuk I, B-3, geopperd is, rekening houden. Deze houdt in, dat ω ook de zoogenaamde oppervlaktediffusiepotentiaal omvat. De moeilijkheden, die het biedt om een „normale” diffusiepotentiaal te berekenen, doen mij ervan afzien te trachten dit probleem quantitatief aan te vatten.

Uit het gedrag van ω zouden wij moeten opmaken, dat, indien deze oppervlaktediffusiepotentiaal een rol speelde, in zuur milieu zijn aandeel in ω gering moet zijn, gezien het feit, dat ω hier van een grootte en teken is, die men van een dubbellaagpotentiaal zou kunnen verwachten. In alkalisch milieu is dit niet het geval en hier zou dus een belangrijke oppervlaktediffusiepotentiaal kunnen optreden. Deze zou dan zó gepoold moeten zijn, dat de positieve pool aan de zijde van de geconcentreerde KCl-oplossing lag, daar dit potentiaalverschil juist tegen de dubbellaagpotentiaal in zou moeten werken; immers, het vormt met deze, in serie geschakeld, de totale ω -potentiaal. Dit zou willen zeggen, dat in alkalisch milieu langs de wand een sterke diffusie van, hetzij positieve ionen in de richting van de geconcentreerde KCl-oplossing, hetzij negatieve (Cl')-ionen in de richting van de onverstoorde suspensie bestond. De eerste mogelijkheid bezit enige waarschijnlijkheid, omdat in een alkalisch milieu de wand sterk is opgeladen (bij de door mij gebruikte materialen) en dus een groter aantal positieve ionen aan de wand aanwezig is, dan in zuur milieu. Dit zal in zuur milieu echter gecompenseerd worden door de H-ionen

met hun grote loopsnelheid. Zonder verder in allerlei speculaties te vervallen biedt de oppervlaktediffusie dus geen mogelijkheden tot verklaring van het gedrag van ω .

Thans willen wij nagaan, welke mogelijkheden de verklaring van ω als dubbellaagpotentialiaal biedt. Wij keren hiertoe even tot de werkhypothese terug. Feitelijk vereist deze niets anders, dan dat zich aan de wand van een of ander stof een laag bevindt, die de elektrische stroom goed geleidt (dus ionen) en zich bovendien op een zekere potentiaal (ω) ten opzichte van de verdunde oplossing, die de capillair(en) van het systeem vult, bevindt. Bezien wij de gegevens, die wij omtrent ω bezitten in dit licht, dan kunnen wij zeggen, dat in zuur milieu de geleidende laag zich op een negatieve potentiaal ten opzichte van de „vrije”, d.w.z., niet tot de dubbellaagen behorende, vloeistof bevindt. Hiermede zijn de ionen van de ons bekende, al of niet diffuse, dubbellaag beschreven. In alkalisch milieu echter zal de geleidende laag zich op een potentiaal bevinden, die slechts gering is in vergelijking met de ons bekende dubbellaagpotentialen en zelfs een ander teken als deze kan aannemen. Daar de laag een opeenhoping van vrij-bewegelijke ionen moet zijn (electrisch geleidingsvermogen), wijst dit erop, dat deze laag dan uit positieve en negatieve ionen moet bestaan. Dit is niet in strijd met de negatieve potentiaal van de diffuse dubbellaag in deze gevallen, want deze geeft slechts aan, dat er positieve ionen *in overmaat* aanwezig moeten zijn.

Het verdient hier vermeld te worden, dat VERLENDE (4) in zijn dissertatie uit het niet overeenstemmen van op grond van ζ -potentialen en de uit stromingspotentialen berekende oppervlaktegeleidingsvermogens (de eerste zijn soms $40 \times$ kleiner dan de laatste) tot volkomen dezelfde conclusie komt: aan de wand moeten naast positieve ook negatieve ionen opgehoopt zijn, waaruit hij weer concludeert, dat deze negatieve met de daarbij behorende positieve ionen zich op een potentiaal van ongeveer 0 ten opzichte van de „vrije” vloeistof moeten bevinden. Het merkwaardige is, dat ik deze potentiaal van 0, althans van een lage waarde, werkelijk vindt en hieruit tot een dergelijke constructie van de dubbellaag als die, welke VERLENDE aangeeft, moet besluiten. Het feit, dat bij mijn proeven dit effect slechts duidelijk wordt in alkalische milieu's, is gemakkelijk te verklaren uit de grote loopsnelheden van de H- en OH-ionen. Hierdoor is in zuur milieu de diffuse dubbellaag van tegenionen, die dan voor een groot deel H-ionen zijn, tevens de geleidende laag. In alkalisch milieu zullen echter de opgehoopte negatieve ionen hoofdzakelijk OH-ionen zijn, die dan door hun grote loopsnelheid juist op de ophoping van negatieve ionen aan de wand de nadruk zullen leggen, doordat de geleiding juist hoofdzakelijk door middel van deze ionen plaats vindt. Uiteraard bevinden deze zich op plaatsen met een positieve potentiaal. Een positieve ω -potentiaal kan hiervan het gevolg zijn. Dit hangt van de verhouding van de hoeveelheden en loopsnelheden van positieve en negatieve ionen af. Het is in dit licht begrijpelijk, dat ω

voor elke stof zich in alkalisch milieu anders gedraagt. Tevens is het duidelijk, waarom het oppervlaktegeleidingsvermogen steeds in alkalisch milieu zo hoog was; de ophoping van veel positieve ionen en bovendien snel lopende OH-ionen *moet* een goede geleiding geven.

Een verklaring voor deze ophoping van negatieve ionen aan een overwegend negatieve wand is vooralsnog niet te geven. Diegene, welke VERLENDE geeft, namelijk, dat de ionen door specifieke krachten nog buiten de diffuse dubbellaag zouden worden vastgehouden, lijkt mij zeer onwaarschijnlijk; want welke krachten zouden een dergelijke afstandswerking moeten bezitten?

In ieder geval kunnen wij concluderen, dat de ω -potentiala, die een specifieke grootheid is voor de gebruikte materialen, ons de mogelijkheid biedt om de structuur van de dubbellaag op een geheel van andere onderzoekingsmethoden onafhankelijke wijze na te gaan. Een volledige verklaring van de ω -potentiala zou waarschijnlijk ook een grote opheldering van de dubbellaagstructuur betekenen.

B. CONCLUSIES

1. Betekenis van de pH-meting in suspensies

Het vraagstuk, dat eigenlijk opgelost diende te worden, was: wat is de betekenis van de electrometrische pH-meting in suspensies? Naar aanleiding van het in de vorige paragraaf behandelde kan ik hierover het volgende opmerken.

In hoofdstuk I, B-1, zijn wij tot de conclusie gekomen, dat een omkeerbare electrode op elke willekeurige plaats in een suspensie tot eenzelfde potentiaalniveau zal worden opgeladen. Het zal echter van de vergelijkings-electrode afhangen, welke de E.M.K., dus ook de pH, is, die men uiteindelijk in de suspensie zal meten. In de praktijk maakt men dit vergelijkingsniveau door een verzadigde KCl-oplossing met de te meten oplossing in contact te brengen en men bepaalt dan het potentiaalverschil tussen deze en de electrode (eigenlijk wordt ook nog de potentiaalsprong calomelelectrode-verzadigde KCl-oplossing erbij gemeten, maar deze is constant en doet dus verder niet terzake, daar men steeds twee E.M.K.-metingen vergelijkt). Het eenvoudigste geval is nu, dat het vergelijkingsniveau (dus de verzadigde KCl-oplossing) op het potentiaalniveau van de „vrije” vloeistof wordt gebracht. Dit bereikt men door de KCl-oplossing alleen in contact te brengen met genoemde vloeistof en contact met suspensiedeeltjes te vermijden; wij nemen aan, dat de normale diffusie-potentiaal verwaarloosbaar klein is. Het gemeten potentiaalverschil zal nu zó zijn, alsof er geen suspensie aanwezig was. Wij meten in dit geval de pH van de „vrije” intermicellaire vloeistof. Du RIETZ (6) stelde reeds een dergelijke wijze van pH bepalen voor. Hij plaatste de H-electrode in de suspensie en zoog door middel van een glasfilter een weinig suspensievrije vloeistof op en bracht deze met de verzadigde KCl-oplossing in contact. Op deze wijze zal van suspensieeffecten niets te merken

zijn. De gemeten pH is onafhankelijk van de suspensieconcentratie. Deze methode heeft dus voor bepalingen van pH's *in* suspensie geen betekenis (vergelijk pH-meting met indicatoren). Wel is dit, mijns inziens, een juiste wijze om de pH (of pJ) te bepalen, als men de activiteiten van deze ionen wenst te kennen, indien zij potentiaalbepalend zijn voor het suspensiemateriaal. De grootte van de ϵ -potentiaal zal namelijk afhangen van de pH (of pJ) van de geheel „vrije” vloeistofphase, zodat men vooral alle suspensieeffecten dient te vermijden. Het zal nog aanbeveling verdienen na te gaan, of nog storingen bij deze wijze van meten optreden door het opzuigen van de vloeistof door het filter.

Bezien wij nu figuur 1 (hoofdstuk I), dan zal het begrijpelijk zijn, dat, als wij het vergelijkingsniveau gaan verschuiven uit de „vrije” vloeistof in de richting van de wand en wij hierbij aannemen, dat het zich steeds zal bevinden op de potentiaal van de plaats, waar het aangesloten wordt, de pH, die men meet, b.v. bij positie 2, de werkelijke pH is, die daar ter plaatse heerst. Hierbij doet de positie van de omkeerbare electrode weer niets ter zake; deze zou eventueel in de „vrije” vloeistof kunnen staan. Wij meten dus steeds de werkelijke pH van de plaats, op welker potentiaal het vergelijkingsniveau zich bevindt. Ons ideaal zou zijn, dat wij de ware pH's van alle plaatsen in en buiten de dubbellaag zouden kunnen middelen. Dit zou gedaan kunnen worden door het vergelijkingsniveau op de gemiddelde potentiaal van alle plaatsen in en buiten de dubbellaag te brengen. Wij weten echter, dat, als men een groot grensvlak van een verzadigde KCl-oplossing met de suspensie in contact brengt, om zo de potentiaal van al deze plaatsen te middelen, dit tevens een kortsluiting van deze ten gevolge heeft. Toch zou dit niet zo ernstig zijn, indien alle plaatsen een evengroot geleidingsvermogen bezaten. De kortgesloten potentialen zouden dan langs elektrische weg gemiddeld worden. Het ongeluk wil echter, dat het specifieke geleidingsvermogen van de „vrije” vloeistof en de grenslagen (niet te verwarren met specifiek oppervlaktegeleidingsvermogen) sterk uiteen lopen. Dit is het gevolg van de ophoping der tegenionen, eventueel ook van andere ionen (zie vorige paragraaf). Door dit hogere geleidingsvermogen zullen de potentialen, waarop zich de grenslagen bevinden veel sterker in het electrisch gevormde „gemiddelde” tot uiting komen, dan bij een zuiver rekenkundig gemiddelde geoorloofd zou zijn.

Mijn conclusie moet dus luiden, dat de electrometrische pH-bepaling *geen* juist beeld geeft van de gemiddelde pH van een suspensie. In het algemeen zullen de pH's van de grenslagen (dubbellagen) te veel op de voorgrond treden. Een uitzondering moet gemaakt worden voor de gevallen, die in hoofdstuk III, A-2, beschreven zijn, waar „overlapping” der diffuse dubbellagen optreedt. De potentiaalverschillen *in* de suspensie zijn dan slechts gering; de kortsluiting is onbelangrijk. In deze gevallen (geconcentreerde en fijndisperse colloïde oplossingen) zal men dus practisch de juiste pH meten.

Tenslotte is er nog een complicatie, die veelal uit het oog wordt verloren. De electrometrische pH-bepaling zou ons zelfs, indien deze ideaal middelde, slechts een gemiddelde pH geven. Willen wij dit, zoals men meestal doet, omrekenen op c_H of a_H , dan moeten wij goed bedenken, dat, op deze wijze berekend, $\bar{c}_H = \sqrt[n]{c_1 \times c_2 \dots c_n}$, dus het meetkundig gemiddelde van de c_H , terwijl wij het rekenkundig gemiddelde wensen. Het eerstgenoemde valt steeds iets lager uit, dan het tweede. Zoeven hebben wij aangetoond, dat door het elektrische middelen het gemiddelde te hoog of te laag kan worden. Er zal dus, als men c_H of a_H uit een electrometrische pH-bepaling berekent, een compensatie van fouten kunnen optreden, waardoor het mogelijk is, dat in zure suspensies (te hoog electrisch gemiddelde) de berekende c_H of a_H in de buurt van het ware rekenkundige gemiddelde ligt.

Vanzelf komt nu de vraag bij ons op, hoe wij dan wél een gemiddelde pH of c_H zouden kunnen bepalen. Het lijkt mij om de hiervoor genoemde redenen onmogelijk om dit langs elektrische weg uit te voeren; de kortsluiting zal niet te vermijden zijn, tenzij men in plaats van de KCl-oplossing een stof zou kunnen vinden, die een weerstand bezat, die groot was in verhouding met de weerstanden in de suspensie, en die tevens niet te grote diffusiepotentialen veroorzaakte.

2. pH-meting na toevoeging van neutraal electrolyt

Toch kunnen wij langs elektrische weg nog wel een betrouwbare inlichting omtrent de pH krijgen. Ik bedoel de bepaling van de pH na toevoeging van een neutraal electrolyt (b.v. KCl). DE BRUYN (5) heeft pJ's van deze zelfde soort aan AgJ-solen uitvoerig onderzocht en deze thermodynamisch op afdoende wijze verklaard. Voor stoffen, waarvoor het H-ion potentiaalbepalend is, zoals die, welke ik onderzocht, zal natuurlijk voor de pH-verschuiving na toevoeging van neutrale electrolyten een analoge verklaring gelden. Het is dan ook niet nodig deze hier opnieuw te ontwikkelen. Daarentegen wil ik hier een kinetische verklaring van het verschijnsel geven, daar men pogingen hiertoe ook wel in de literatuur aantreft (7), zonder dat deze geheel kloppen met de bovengenoemde thermodynamische (juiste) verklaring van DE BRUYN.

Voegt men aan een suspensie een grote hoeveelheid neutraal electrolyt toe, dan zal, zoals bekend is, het potentiaalverschil van de diffuse elektrische dubbellaag verdwijnen. Dit brengt mede, dat de concentratieverschillen, die oorspronkelijk bestonden tussen de plaatsen vlak bij de wand en die er ver van af, zullen moeten verdwijnen. De wand zelf zal in de meeste gevallen een bepaalde ionensoort als potentiaalbepalend ion bezitten, met andere woorden, in een dissociatieevenwicht, wat betreft dit ion, staan met de omringende vloeistof. Onder omringende vloeistof moet hier verstaan worden dat deel van de intermicellaire vloeistof, dat direct aan de wand grenst, want, kinetisch gezien, behoeft de wand hiermede slechts in evenwicht te verkeren. In de door mij behandelde gevallen is het

potentiaalbepalende ion steeds het H-ion. Wordt nu plotseling het concentratieverschil tussen de laag vlak aan de wand en de „vrije” vloeistof weggenomen, dan wordt het bestaande dissociatieevenwicht van de wand verbroken, want de wand verkeert niet in kinetisch evenwicht met de „vrije” vloeistof. Het evenwicht kan hersteld worden, doordat de wand H-ionen gaat afdissociëren om zodoende de gehele intermicellaire vloeistof op de concentratie te brengen, die het laagje vlak bij de wand bezat. Is er veel „wand”, dus een hoge suspensieconcentratie, dan zal de hoeveelheid H-ionen, die hiervoor nodig is, klein zijn in verhouding met het totale aantal afdissocieerbare H-ionen en na het herstel van het evenwicht zal de toestand van de wand zich niet merkbaar gewijzigd hebben; de gehele intermicellaire vloeistof zal dan een H-ionenconcentratie bezitten, die overeenkomt met die, welke vroeger alleen bij de wand heerste. Wij hebben dus in de pH, na toevoeging van overmaat neutraal electrolyt aan een geconcentreerde suspensie, een middel om de pH vlak bij de wand te leren kennen. Mits het verloop van de potentiaal van de wand naar de „vrije” vloeistof geen maximum of minimum vertoont, kunnen wij dus zeggen, dat door de pH, na toevoeging van overmaat neutraal electrolyt (in bodemkundige literatuur meestal als pH_{KCl} aangeduid), en de pH in de „vrije” vloeistof de beide grenzen gegeven worden, waar-tussen de gemiddelde pH moet liggen.

3. Inversometrische en dergelijke pH-bepalingen in suspensies

Het is ook de moeite waard om nog na te gaan, welke waarde aan de pH- of c_{H} -cijfers toegekend moet worden, die langs inversometrische en dergelijke wegen gevonden worden. DE BRUYN (5) wijst er terecht op, dat de stoffen, die bij deze methoden als indicatoren voor de H-ionenconcentratie moeten dienen (b.v. suikermoleculen), ongeladen zijn, waardoor zij zich niet zullen storen aan eventuele ter plaatse heersende elektrische potentialen. Mits men dus zorgt, dat de suikermoleculen gedurende het uitvoeren der bepaling goed kunnen circuleren (schudeffect van PALLMANN (2)), zal het uiteindelijk resultaat de rekenkundig gemiddelde c_{H} (concentratie, niet activiteit!) van de suspensie weergeven. Een goede circulatie is noodzakelijk, omdat op de plaatsen met een relatief hoge H-ionenconcentratie de suikermoleculen sneller geïnverteerd worden, dan op de plaatsen met een lage H-ionenconcentratie en wij desalniettemin moeten zorgen, dat steeds overal een gelijke suikerconcentratie heerst. Wij vinden in dit geval concentraties, omdat het activiteitsbegrip juist gebaseerd is op het bestaan van elektrische potentiaalverschillen in de oplossing; de suikermoleculen bemerken hiervan, zoals boven gezegd is, niets. Aan de wand, onbewegelijk gebonden, H-ionen zullen hoogstwaarschijnlijk niet worden aangetoond, want ook met de in het water aanwezige potentiële H-ionen gebeurt dit niet. Mijn conclusie is dus, dat deze methoden van H-ionenbepaling inderdaad theoretisch juiste waarden voor de gemiddelde H-ionenconcentratie zullen geven.

Merkwaardig is op te merken, dat de H-ionenconcentratie, die men kan berekenen uit de electrometrisch bepaalde pH in zure suspensies door foutencompensatie in de buurt van de ware gemiddelde H-ionenconcentratie kan komen. Inderdaad is deze overeenstemming door PALLMANN (2) aangetoond; deze zag er een argument in voor de juistheid van zijn verklaring van het suspensieeffect.

4. Verklaring van het solconcentratieeffect

Het is mijn bedoeling om onder het hoofd „Conclusies” ook enige verschijnselen te behandelen, die in de literatuur vermeld staan en waarvan, mijns inziens, de verklaring op basis van het voorafgaande gezocht moet worden.

Zoals reeds in de inleiding medegedeeld is, was het één der aanleidingen tot dit onderzoek een aanvaardbare verklaring te vinden voor het solconcentratieeffect, dat door DE BRUYN (13) bij AgJ-solen geconstateerd is. Voor een uitvoerige beschrijving van het effect verwijs ik naar de desbetreffende publicaties. Op deze plaats zullen slechts enkele der belangrijkste feiten duidelijkheidshalve herhaald worden.

DE BRUYN bepaalde met een normale potentiometrische opstelling de J-ionenpotentiaal in een AgJ-sol (dus bepaling van pJ). Hij vermengde nu een bepaalde hoeveelheid sol met een bepaalde hoeveelheid J-ionenbevattende oplossing van bekende concentratie. Uit de pJ van het sol werd de J-ionenactiviteit, in dit geval gelijkgesteld met de concentratie, berekend. Nu kon door een eenvoudig berekening de resulterende J-ionenconcentratie in het verdunde sol bepaald worden. Tevens kon deze echter electrometrisch vastgesteld worden. Het verschil tussen berekende en gevonden waarde werd aan J-ionen(de-of)adsorptie toegeschreven. Zoals verwacht kon worden, was de geadsorbeerde hoeveelheid J-ionen een functie van de J-ionenconcentratie in het sol. Bovendien was de J-ionenadsorptie per eenheid van solconcentratie een functie van de solconcentratie (hoeveelheid AgJ per volumeneenheid). Het duidelijkste kwam dit solconcentratieeffect tot uiting in het geval, dat de pJ van AgJ-sol en J-ionenbevattende oplossing dezelfde zijn. Men zou dan verwachten, dat de J-ionenpotentiaal in alle mengsels gelijk zou zijn. In werkelijkheid echter (figuur 14-I, overgenomen uit de dissertatie van DE BRUYN) vertonen de lijnen (a), die de ΔE_J (= afwijkingen van de J-ionenpotentiaal) van het mengsel als functie van de solconcentratie aangeven een duidelijk maximum. Dit wil zeggen, dat een minimum in de pJ moet voorkomen, wat overeenkomt met een desorptie van J-ionen bij verdunning van het sol. Vermengt men echter een AgJ-sol met een centrifugaat daarvan, waarin nog slechts AgJ-amicronen aanwezig zijn, dan blijft het bovenbeschreven effect uit en de E_J blijft bij verdunning constant (zie de lijnen b). Het lag nu voor de hand het solconcentratieeffect aan de amicronen toe te schrijven, die in het eerst beschreven geval ook verdund werden, in het tweede geval niet. Het centrifugaat, dus de amicronen,

bleken, op bovenbeschreven wijze bepaald, geen adsorptie van J-ionen te vertonen. Hoewel DE BRUYN ook nog op andere plaatsen het solconcentratieeffect bespreekt (b.v. bij de titratiecurven van AgJ-solen), leek het mij het beste mij te beperken tot een poging om bovenaangehaalde feiten te verklaren, daar anders dit deel van mijn betoog een te grote plaats in het geheel zou gaan innemen.

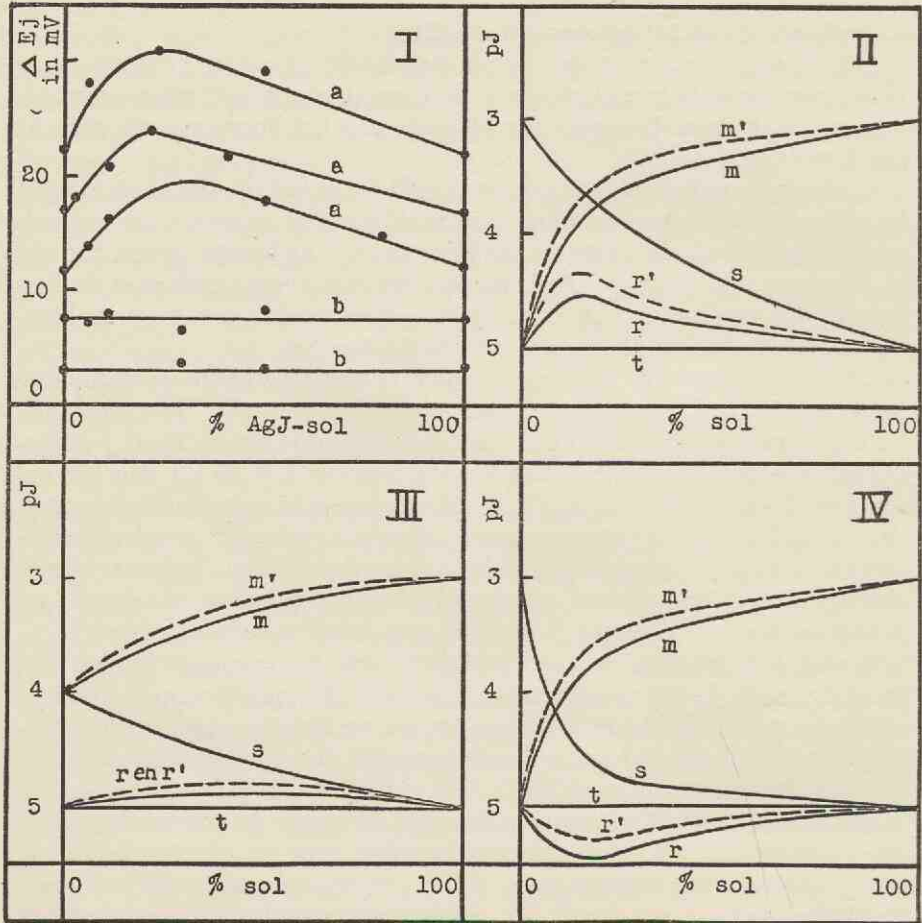


FIG. 14

Het uitgangspunt van mijn verklaring is het feit, dat DE BRUYN terloops vermeldt, dat na het centrifugeren van het AgJ-sol de E_j , dus ook de pJ, van het centrifugaat veranderd was. Hij regelde dit toen met AgNO_3 weer bij, tot de pJ weer de oorspronkelijke waarde bezat. Dit wijst er op, dat ook AgJ-solen een suspensieeffect moeten vertonen, evenals dit in voorafgaande hoofdstukken voor andere stoffen beschreven is. Immers door het wegnemen van een deel der soldeeltjes vermindert dit suspensie-

effect en deze vermindering wordt gemeten. Daar een pJ -verlaging overeenkomt met verhoging der activiteit der J -ionen en dit weer zou corresponderen met een verlaging der H -ionenactiviteit (tegengesteld ladings-teken), zal het AgJ -sol een zuur suspensieeffect vertonen en dus een negatieve ω -potential bezitten. Het AgJ -sol (onverdund) bezat dus een „vrije” intermicellaire vloeistof, die geenszins de pJ had, die er krachtens de E_J -bepaling aan toegeschreven werd. De werkelijke pJ was lager, dan de bepaalde. Bij het vermengen van de intermicellaire vloeistof van dit sol met de oplossingen van bepaalde J -ionenconcentratie werden dus vloeistoffen met geheel ongelijke J -ionenconcentratie vermengd. In dit licht bezien, is het dus niet verbazingwekkend, dat E_J en pJ een functie van de solconcentratie zijn. Hoe is nu het maximum in de E_J -lijn precies te verklaren? Dit is in figuur 14-II aangegeven. De curve s laat zien, hoe de electrometrisch bepaalde pJ zich zou wijzigen als functie van de solconcentratie, als de verdunningsvloeistof dezelfde pJ als de „vrije” intermicellaire vloeistof bezat. Deze curve is een ideale suspensieeffectcurve, zoals wij er in hoofdstuk III een aantal gezien hebben. Deze moet volgens mijn werkhypothese een hyperbool zijn. Nu is in werkelijkheid de samenstelling van de „vrije” oplossing niet constant, omdat de oorspronkelijke „vrije” vloeistof van pJ 3 vermengd wordt met een jodideoplossing van pJ 5, de gemeten pJ in het onverdunde sol (beide cijfers zijn hypothetisch). De pJ van de resulterende „vrije” oplossing wordt door de curve m weergegeven. Dit is een soort logarithmische curve. Er is bij dit alles geen rekening gehouden met eventuele ad- of desorptie, die ten gevolge van de pJ -veranderingen van de „vrije” oplossing kan optreden. Nauwkeurig is het verloop van de m -lijn bij inachtneming van de ad- of desorptie niet te voorspellen; doch vermoedelijk zal de lijn m' de werkelijkheid enigszins nabij komen. Ik heb nu verondersteld, dat het suspensieeffect, dus $pJ_{sol} - pJ_{vrije\ oplossing}$ niet afhankelijk van de pJ van de vrije oplossing zou zijn. Daarom heb ik de suspensieeffecten bij verschillende solconcentraties, die uit de curve s afgelezen kunnen worden en die dus strikt genomen alleen voor pJ 3 gelden, zonder meer opgeteld bij de pJ 's van de „vrije” intermicellaire oplossing, die door menging verkregen was (curven m of m'). Het resultaat is de curve r of r' , terwijl de lijn t aangeeft, wat men zonder solconcentratieeffect zou verwachten. De lijnen r en r' vertonen beide het typische maximum, eigenlijk minimum, dat ook in de curven a te zien is (door het 180° omdraaien van figuur 14-II is deze beter met 14-I vergelijkbaar geworden). Het maximum is weliswaar op een enigszins andere plaats gelegen, maar de plaats hiervan is naar willekeur te wijzigen door de loop van s anders te kiezen. Deze hangt af van het oppervlaktegeleidingsvermogen, dat men aanneemt; is dit groot, dan wordt de hyperbool sterk gebogen, is dit klein, dan verloopt de hyperbool vlak. De curve r is dus het resultaat van de sommering van een hyperbolische en een soort logarithmische functie. In werkelijkheid zullen beide niet geheel zuiver van karakter zijn, maar dit zal het type van de curve

toch niet sterk wijzigen. Het maximum ontstaat door het overheersen van de kromming van de logarithmische lijn en is dus op te vatten als een direct gevolg van het vermengen van twee oplossingen van ongelijke concentratie.

Merkwaardig is het nog te zien, dat volgens DE BRUYN de adsorptie berekend moet worden uit het verschil tussen de lijnen t en r' . De ware adsorptie wordt echter gegeven door het verschil tussen m en m' of r en r' . De adsorptie zou dus in dit geval groter berekend worden, dan ze in werkelijkheid was. In hoofdstuk III, B-1, hebben wij reeds vastgesteld, dat het verloop van een hyperbool en een logarithmische lijn over een niet te grote afstand practisch hetzelfde kan zijn. Het behoeft ons dus niet te verbazen, dat er gevallen zijn, waarin suspensieeffect en „mengeffect” elkaar juist opheffen, waardoor de resulterende gemeten pJ practisch constant zal zijn (de lijnen b in figuur 14-I). Dit geval is in figuur 14-III verduidelijkt. De curve s is berekend volgens dezelfde hyperboolformule als in figuur 14-II, maar aangenomen is, dat het centrifugaat ten gevolge van de amicronen nog een belangrijk deel van het suspensieeffect had overgehouden (1 eenheid). De curve s in 14-III is dus de curve s in 14-II, rechterdeel, vergroot getekend. Verder was de pJ van het centrifugaat door DE BRUYN bijgeregeld, zodat de schijnbare pJ 's van centrifugaat en sol gelijk waren (beide 5). Het centrifugaat bezit nog 1 eenheid suspensie-effect, dus de pJ van de „vrije” intermicellaire vloeistof ervan is van oorspronkelijk 3 naar 4 bijgewerkt om een schijnbare pJ van 5 op te leveren. De verdere redenering is analoog aan die, welke voor de verklaring van figuur 14-II is gehouden, zodat het tot stand komen van r en r' zonder meer duidelijk zal zijn. De afwijkingen van r en r' van t zijn in dit geval onbelangrijk. Dit wordt dus niet veroorzaakt door het feit, dat er bij het verdunnen in het sol niets gebeurt, maar doordat twee effecten elkaar juist opheffen.

In figuur 14-IV is ten slotte een hypothetisch geval geschetst van een sol, dat een sterk suspensieeffect vertoont (door groot oppervlaktegeleidingsvermogen), waarvan de s -curve sterk gekromd is. Daar de curve m niet veranderen zal, gaat nu de kromming van s overheersen. We krijgen dan de geschetste lijnen r en r' . In dit geval zouden wij volgens DE BRUYN een adsorptie van potentiaalbepalende ionen bij verdunning moeten aannemen, terwijl de werkelijkheid is, dat er desorptie optreedt.

Het zou zeker aanbeveling verdienen om de verschillende curven m' , s en r' van een AgJ -sol te bepalen om de boven gegeven verklaring geheel zeker te stellen. Hierbij zou de proeftechniek, die in hoofdstuk III, C-1, beschreven is, goede diensten kunnen bewijzen. Op deze wijze zou ook de ware ad- of desorptie vastgesteld kunnen worden.

5. Membraan(diffusie)potentialen

Als laatste conclusie wil ik hier enige beschouwingen geven over een verschijnsel, dat volgens mij geheel te vergelijken is met de capillair- en

suspensieeffecten: de membraan(diffusie)potentiaal. De meting van deze is het onderwerp van vele onderzoeken geweest wegens de biologische toepassingen. Onder membraan(diffusie)potentialen verstaat men de elektrische potentialen, die optreden, indien twee verschillende electrolytoplossingen door een membraan gescheiden worden. Meestal bepaalt men deze door eerst de twee electrolytoplossingen met elkaar in contact te brengen en door middel van twee erin gestoken elektroden het potentiaalverschil te meten en vervolgens de beide oplossingen door een membraan te scheiden en wederom het potentiaalverschil te meten. Het verschil tussen beide metingen geeft de membraan(diffusie)potentiaal. Het leek mij beter om het woord „diffusie” in te lassen, hoewel dit meestal niet gedaan wordt, omdat men bij membraanpotentialen meer aan DONNAN-, dus evenwichtspotentialen denkt, terwijl hier geen evenwicht heerst.

De verklaring, die alle auteurs (8, 9, 10) op dit gebied van het verschijnsel geven, komt steeds hierop neer, dat het membraan op de diffusie van één der ionensoorten vertragend werkt, waardoor dus een scheiding van positieve en negatieve ionen zou plaats vinden, waardoor een diffusiepotentiaal zou ontstaan. Het zou te ver voeren om de door verschillende onderzoekers geuite theorieën te gaan bespreken en eventueel te kritiseren. Ik wil er slechts op wijzen, dat de omstandigheden, waaronder de membraandiffusiepotentialen ontstaan geheel te vergelijken zijn met die, waaronder capillaireffecten en suspensieeffecten ontstaan: een capillair systeem scheidt twee verschillende electrolytoplossingen. Het is dus te verwachten, dat voor deze membraandiffusiepotentialen dezelfde wetmatigheden zullen gelden als voor capillair- en suspensieeffecten. Ook de verklaring zou dezelfde moeten zijn. Enige experimenteel gevonden feiten geven een aanwijzing, dat er in deze richting mogelijkheden zijn. Zo bestaat er een zogenaamd concentratieeffect, gevonden door MICHAELIS en zijn leerlingen (11, 12). Dit houdt in, dat bij toenemende concentratie bij constante concentratieverhouding der beide electrolytoplossingen de gevonden potentialen afnemen. Dit zou hetzelfde kunnen zijn, als het afnemen van de capillaireffecten door het verhogen van het geleidingsvermogen van de verdunde oplossing. Ook een invloed van de pH is waargenomen (8). Met deze korte bespreking van de verschijnselen wil ik hier volstaan, daar het slechts mijn bedoeling was om voor de volledigheid deze soort potentialen te noemen.

C. MOGELIJKHEDEN TOT VERDER ONDERZOEK

Voor de overzichtelijkheid volgt hier nog een opsomming van de richtingen, waarin een onderzoek gedaan kan worden naar aanleiding van het voorafgaand besprokene.

1. Verbetering van de apparatuur ter bestudering van het capillair-effect, uitbreiding van het gedane onderzoek, vooral wat betreft het

verband tussen capillaireffect en capillairdiameter en het gedrag van verschillende glassoorten.

2. Uitbreiding van het onderzoek van suspensieeffecten, vooral wat betreft de invloed van pH en de aard van het suspensiemateriaal. Uit de gevonden ω -potentialen en oppervlaktegeleidingsvermogens kan men dan conclusies trekken omtrent de structuur van de grenslaag.

3. Een onderzoek van de membraandiffusiepotentialen op dezelfde wijze, als dit door mij met de capillaireffecten is geschied. Eventueel zouden deze onderzoeken ook aan geperste proppen van verschillende materialen uitgevoerd kunnen worden.

4. Daar ω en het specifieke oppervlaktegeleidingsvermogen bij een bepaalde pH en electrolytconcentratie van de „vrije” intermicellaire vloeistof specifiek zijn voor het suspensiemateriaal, zal men omgekeerd het suspensiemateriaal hiermede kunnen identificeren, indien andere methoden (microscopische en röntgenografische) falen of niet toegepast kunnen worden. Het grote verschil in gedrag tussen kaolien en bentoniet wekt de verwachting, dat een onderzoek in deze richting lonend zal zijn.

5. Een onderzoek naar overeenkomst en verschil van de uitkomsten van electrometrische en inversometrische e.d. pH-bepalingen.

6. Een onderzoek om de gegeven verklaring van het solconcentratie-effect te bevestigen.

Deze opsomming laat zien, dat mijn onderzoek zich niet zover heeft kunnen uitstrekken, als nodig zou zijn geweest om mijn werkhypothese tot een volledig gefundeerde theorie te maken. Het is slechts een eerste stap op deze nieuwe en wellicht juiste weg, die leidt naar het volledig begrijpen van de theoretisch en practisch zo belangrijke pH-metingen in suspensies.

LITERATUURVERWIJZINGEN

- (1) RUTGERS, A. J., l.c. (hoofdstuk I).
- (2) WIEGNER, G., en PALLMANN, H., l.c. (hoofdstuk I).
- (3) KLOMPÉ, M. A. M., Solconcentratie en uitvlokking bij het AgJ-sol, diss. Utrecht, 1941, blz. 81.
- (4) VERLENDE, E., l.c. (hoofdstuk II).
- (5) BRUIJN, H. DE, Electrostatica der Phasengrens, diss. Utrecht, 1938.
KRUYT, H. R., en BRUYN, H. DE, *Z. physik. Chem. A* **186**, 282 (1940).
KRUYT, H. R., en OVERBEEK, J. TH. G., *Trans. Far. Soc.* **36**, 110 (1940).
- (6) DU RIETZ, C., l.c. (hoofdstuk I); *Svensk Kem. Tid.* **46**, 136 (1934).
- (7) Zie b.v. ACHAR, N. V., en USHER, F. L., *J. Chem. Soc.* **1927**, 1875.
- (8) MEYER, K. H., *Trans. Far. Soc.* **33**, 1073 (1937).
- (9) TEORELL, T., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **33**, 282 (1935); *Trans. Far. Soc.* **33**, 1054 (1937).
- (10) MARSHALL, C. E., *J. Phys. Chem.* **43**, 1155 (1939).
- (11) MICHAELIS, L., *Colloid Symposium Monograph* **5**, 135 (1927).
- (12) WILLBRANDT, J., *J. Gen. Physiol.* **18**, 933 (1935).
- (13) BRUYN, H. DE, l.c. (inleiding).

HOOFDSTUK V

EXPERIMENTELE METHODIEK

A. APPARATEN

1. Electrometer

In verband met het feit, dat de meeste bepalingen, die aan capillairen en suspensies verricht moesten worden, metingen van elektrische potentiaalverschillen waren, was het voor mij van het grootste belang om te beschikken over een gemakkelijk hanteerbaar apparaat voor het meten van elektrische spanningen. Gezien de zeer hoge elektrische weerstanden, die vooral bij de metingen aan capillairen in het te meten systeem optreden (in sommige gevallen te schatten op 10^9 Ohm), moest dit apparaat met een zeer gering stroomverbruik kunnen werken. In het laboratorium, waar dit onderzoek werd uitgevoerd, was een instrument aanwezig, dat aan deze laatste eis voldeed. Het bestond uit een normale compensatieschakeling volgens POGGENDORFF met als nulinstrument een triode-electrometer, die geheel geconstrueerd was volgens het schema van DE BRUYN (1 *). Dit soort apparaten vertoont enige nadelen. Deze zijn:

1. De toegepaste electrometerlamp (Philips 4060) heeft een vrij grote gloeistroom nodig (± 0.5 A); deze is slechts door het gebruik van een grote accubatterij (960 Ah) voldoende constant te houden; een constante gloeistroom is absoluut noodzakelijk in verband met de vereiste constante plaatstroom.

2. In verband met de grote gloeistroom zijn kleine en uiteraard wisselende contactweerstand in de regelbare weerstand, waarmee de gloeistroom op de juiste waarde ingesteld wordt, zeer hinderlijk; deze zijn enigszins te vermijden door de weerstand telkens te schuren en met paraffineolie in te smeren.

3. Bij een controle van de compensatiestroom moet telkens de potentiometer op het potentiaalverschil van het Westonnormalelement ingesteld worden; daar dit meestal sterk verschilt van het gemeten potentiaalverschil, kan deze manipulatie tijdrovend zijn.

*) Vervaardigd door DRS B. J. BLOMBERG.

geval sterker op variaties van de gloeistroom dan de „meetlamp” reageerde, werd nog een shuntweerstand aangebracht om de variaties van de eerstgenoemde af te vlakken. De kleine weerstand, die in de gloeistroomkring van de tweede lamp is opgenomen, was noodzakelijk, omdat de gloeispanningen van beide lampen niet overeen kwamen. Het nulpunt van de electrometer was door deze schakeling veel constanter geworden, dan het bij het oorspronkelijke toestel was, niettegenstaande de gloeistroombatterij tot een derde van het oorspronkelijke vermogen was ingekrompen. Er bleef een variatie in het nulpunt bestaan, die veroorzaakt werd door de wisselingen in de temperatuur van het werkvertrek.

Het tweede bezwaar werd ondervangen door het grootste deel van de gloeistroom door een vaste weerstand te laten gaan en slechts een klein deel door een variabele weerstand van 50 Ohm, zoodat dit juist genoeg was om de stroom op de juiste waarde te kunnen instellen. Van de wisselende contactweerstand was zodoende niets meer te merken.

Het derde bezwaar werd opgelost door het Westonnormalelement te compenseren met een aparte potentiometer, die in serie was geschakeld met de „meetpotentiometer” en zó was afgesteld, dat, indien de eerste potentiometer juist het normalelement compenseerde, er door de tweede juist de voor het goed functioneren van deze benodigde stroomsterkte ging. De „meetpotentiometer” was namelijk een Leeds & Northrup Students' potentiometer (No 7651), waarop men bij een bepaalde stroomsterkte het afgetakte potentiaalverschil direct kan aflezen. De ijking van de eerstgenoemde potentiometer geschiedde door als „onbekende potentiaal” een tweede normalelement te nemen, de stroomsterkte zó te regelen, dat er compensatie optrad bij de juiste stand van de „meetpotentiometer” en vervolgens de 2-Ohmpotentiometer zó in te stellen, dat bij deze stroomsterkte ook het ingebouwde normalelement gecompenseerd was. Een enkele maal werd deze ijking herhaald. Het bleek hierbij, dat fouten van 1 mV op de 1018 mV van het Westonnormalelement kunnen voorkomen. Dit betekent, dat de uit deze bron voortvloeiende meetfout 0.1% bedraagt. Het was niet noodzakelijk om met de temperatuurswisselingen van het normalelement rekening te houden, daar deze E.M.K.-veranderingen van maximaal dezelfde grootte opleveren.

Als galvanometer gebruikte ik een Leeds & Northrup spiegelgalvanometer, waarbij lamp, spiegel en schaalverdeling in hetzelfde huis zijn ondergebracht. De gevoeligheid van dit instrument was voldoende om 0.1 mV potentiaalverandering aan de electrometer zichtbaar te maken.

Evenals bij de electrometer van DE BRUYN was het voor electriciteit-, licht- en vochtinvloeden gevoelige deel van het toestel in een koperen huis geplaatst; de rest, uitgezonderd de accu's en de galvanometer, bevond zich in een houten kist, die als voetstuk diende voor het koperen huis en waarvan de Students' potentiometer de frontplaat vormde. Hierdoor waren alle bedieningsknoppen vlak bij elkaar, zodat er snel met het

toestel gewerkt kon worden. Slechts de knoppen van de 400-Ohmweerstand voor de compensatiestroom en de 2-Ohmpotentiometer bevonden zich respectievelijk aan de zijkant en achterzijde van de houten kist om vergissingen bij de bediening volkomen uit te sluiten.

Een belangrijk punt is steeds het goed isoleren van de verbinding van het rooster van de lamp naar de ene pool van de „onbekende potentiaal”. Hiertoe werden isolatoren vervaardigd van een soort kunstglas (Perspex, vervaardigd door de Imperial Chemical Industries). Deze voldeden zeer goed.

Voor al bij zeer hoge inwendige weerstanden van het te meten element zijn alle soorten van electromagnetische golven, hetzij dat deze opgewekt worden door het bewegen van elektrische geleiders (b.v. mensen), hetzij, dat deze van radiofrequentie zijn, zeer storend. Om deze storing op te heffen werd de verbinding electrometer-element omgeven door een geaarde koperen pijp, die natuurlijk geheel vrij hing van genoemde verbinding. Het gehele element, waarvan de E.M.K. gemeten moest worden, was opgesteld in een kast, die een voering had bestaande uit ijzergaas, dat eveneens geaard was. Op deze wijze waren genoemde storingen praktisch niet meer waarneembaar, zelfs niet bij de hoogste inwendige weerstanden. Voor elementen met een inwendige weerstand van enige tientallen megohms kan, naar mij bleek, de kast om het element wegge laten worden en garandeert de aanwezigheid van de koperen pijp een storingsvrij meten. De verbindingsdraad is namelijk de voornaamste „antenne”, waarmee de golven opgevangen worden.

2. Thermostaat

De kast om het te meten element was tevens een luchtthermostaat en werd daartoe elektrisch verwarmd. Door doelmatig afschermen van het schakelmechanisme en de verwarmingsdraden door geaarde metalen platen was de invloed van het in- en uitschakelen van de verwarming op de metingen gering. De temperatuur van de lucht in de thermostaat varieerde tengevolge van het herhaaldelijk openen van deze tussen 24° C en 28° C. Dit was gering in vergelijking met de variaties van de temperatuur in het werkvertrek, die ongeveer 30° C beliepen. De temperatuur van vloeistoffen, die in de thermostaat staan, is constanter dan die van de lucht. De temperatuur varieerde voor 10 cm³ water tussen 24° C en 26° C.

3. Meetapparatuur voor de bepaling van de elektrische weerstand

De meting van elektrische weerstanden in vloeistoffen geschiedde door middel van een Philips-dompelcel GM 4221 in combinatie met een Philoscop-meetbrug GM 4140. De uitvoering en werking van deze apparaten mag bekend verondersteld worden. De dompelcel was geplaatst in een zg. vlokbusje, dat zeer nauw om de cel paste, zodat de kleinste mogelijke hoeveelheid vloeistof voor een meting nodig was. De dompelcel

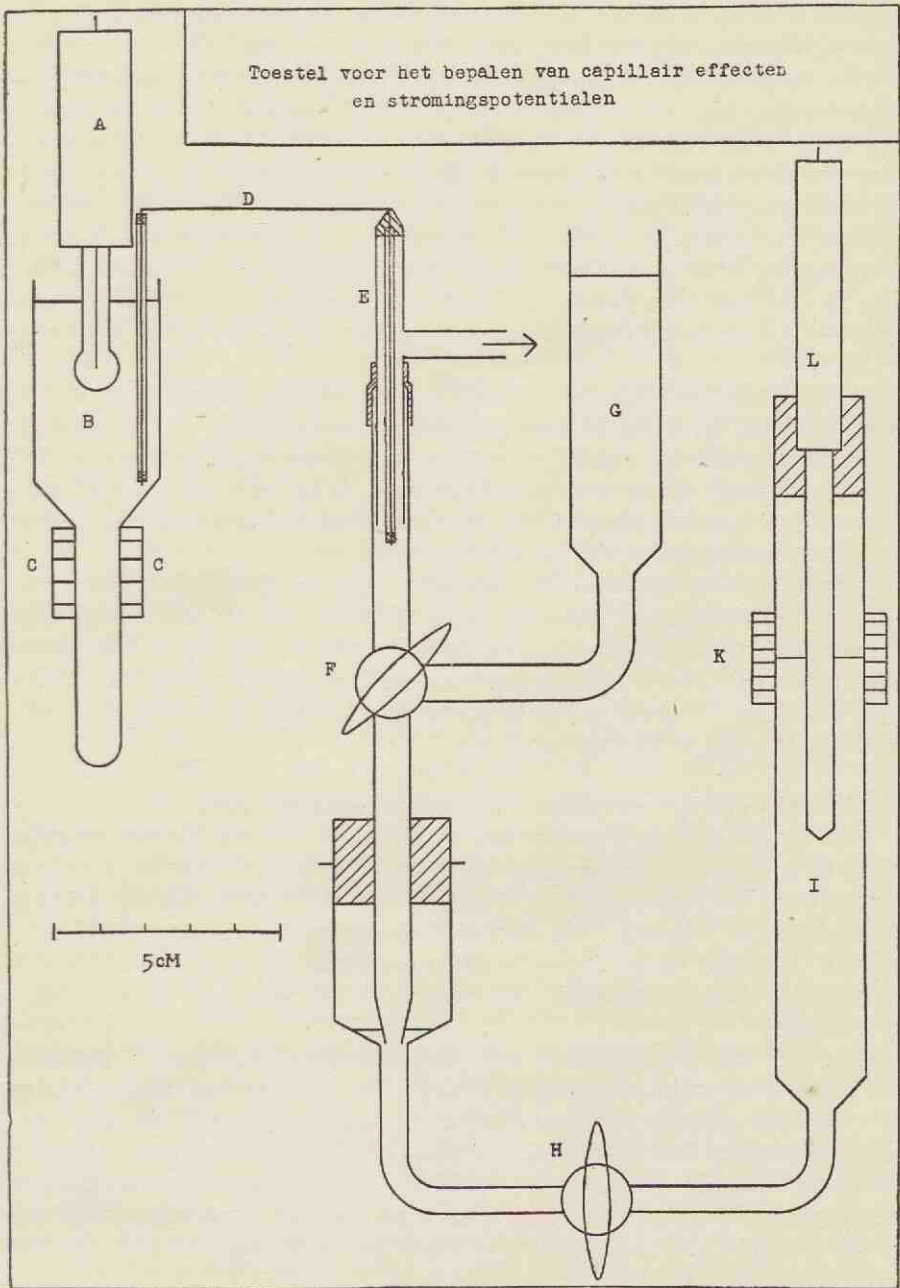


FIG. 16

werd geijkt met 0.01n KCl-oplossing en het bleek, dat de opgegeven factor voor het omrekenen van gevonden weerstanden op specifieke weer-

standen (niet de weerstandscapaciteit!) binnen de meetfout overeenkwam met de gevonden waarde (respectievelijk 1.79 en 1.80).

In vele gevallen werden de in de meetbrug aanwezige vergelijkingsweerstanden voor de meting gebruikt; in de gevallen, dat de dompelcel een zeer grote (condensator-)capaciteit vertoonde, zoals dit bij suspensies vooral het geval was, gebruikte ik de zg. open-brugschakeling, waardoor het mogelijk is een weerstandsbank met parallel geschakelde condensator als vergelijkingsweerstand te gebruiken. De gebruikte wisselstroom werd opgewekt door de Philips-generator GM 4260 en had een frequentie van ± 1000 perioden per sec. De fout van de metingen met deze apparaatuur bedraagt, hoofdzakelijk tengevolge van de afleesfouten, ongeveer 1%.

De grootste fout bij het uitvoeren van weerstandsmetingen wordt, zoals bekend, veroorzaakt door temperatuurswisselingen van de meetcel. Daar de verandering van de weerstand van electrolytoplossingen $\pm 2\%$ per $^{\circ}\text{C}$ bedraagt en de weerstandsmetingen, behorende bij de capillaireffecten, in de eerder genoemde thermostaat werden uitgevoerd, zal de fout van deze metingen maximaal 4% bedragen.

Bij de weerstandsmetingen van suspensies en dialysaten, waar een grotere nauwkeurigheid gewenst was in verband met het feit, dat bij deze de verschillen van de gemeten weerstanden van belang waren, had ik de beschikking over een waterthermostaat met een temperatuur van $25^{\circ}.00 \pm 0^{\circ}.02 \text{ C}$. In dit geval zal de fout van de Philoscop-meetbrug de nauwkeurigheid van de meting bepalen.

4. Toestel voor het opwekken van capillaireffecten enz.

Het toestel voor het meten van capillaireffecten was tevens geschikt voor de meting van stromingspotentialen en pH. In figuur 16 is de constructie van het voornaamste deel aangegeven. Het afgebeelde toestel is in twee delen te scheiden: één deel voor de verdunde oplossingen (A, B, C) en één deel voor de geconcentreerde oplossingen (E t.e.m. L). Beide zijn verbonden door de capillair (D), waarin beide systemen elkaar zullen ontmoeten.

Het deel voor de verdunde oplossingen bestaat uit een vat B, gemaakt uit gewoon laboratoriumglas, waarin zich de voorraad van deze oplossing bevindt; dit vat wordt gesteund door de koperen klem C, die weer aan een glazen statief (niet getekend) bevestigd is. Voor de elektrische afleiding dient de Coleman-glaselectrode (3000 F) *) A, die gesteund wordt door een koperen klem (niet getekend), die tezamen met de aansluitdraad van A vastgeschroefd is aan de zeer goed geïsoleerde leiding naar de electrometer.

Het deel voor de geconcentreerde oplossingen wordt in zijn geheel

*) Vervaardigd door COLEMAN ELECTRIC CO., INC., Maywood, Ill., U.S.A.

ondersteund door de ijzeren klem K, die aan het eerder genoemde glazen statief bevestigd is. Het U-vormige deel met de kraan H en het vat I is geheel gevuld met verzadigde KCl-oplossing en dient slechts om verbinding te geven met de tweede afleidings-electrode. Dit is een staafvormige Coleman-calomelelectrode (3001 A) (L). Deze is verbonden met de normaal geïsoleerde leiding naar de electrometer.

Het door een gummikurk in het U-vormige deel vastgezette opzetstuk met de driewegkraan F en het vat G dient om de geconcentreerde oplossing, die met het capillair in aanraking komt, te kunnen vervangen of eventueel zelfs door een geheel anders samengestelde te vervangen. In dit opzetstuk schuift weer het T-stuk E (vastgezet met een stukje gummi-slang). Dit dient in de eerste plaats om de capillair D in de juiste positie te houden. Hiertoe is deze in de punt van E vastgekit. De zijbuis van E kan gebruikt worden om overtollige geconcentreerde oplossing te spuien. Tevens kon door middel van onder- of overdruk, via deze zijbuis uitgeoefend, de beweging van de vloeistof in D bestuurd worden. Alle glas van dit deel van het toestel was normaal laboratoriumglas.

De capillair D was, tezamen met het T-stuk E, uitwisselbaar.

De beide benen van de capillair zijn omgeven door wijdere en dikkere glazen buisjes, die door middel van paraffine aan de uiteinden zijn vastgezet. De aanwezigheid van deze buisjes is noodzakelijk, daar bij voorproeven zonder deze een zeer storend effect bij de potentiaalmetingen optrad, dat toegeschreven moet worden aan de elektrische geleiding door de glaswand van de capillair. De dikte van deze wand is ongeveer 1.6×10^{-2} cm. Dat het effect aan geleiding door de glaswand moet worden toegeschreven, is onder meer duidelijk uit het verdwijnen ervan na het aanbrengen van de buisjes. De capillairen waren vervaardigd uit Corning 015 glas, de glassoort, die veel voor glaselectroden gebruikt wordt.

Het maken van een capillair met toebehoren geschiedde als volgt: uit wijde buizen van genoemde glassoort werden capillairen getrokken. Uit een groot aantal capillairen werden diegenen gekozen, die zo min mogelijk conisch waren. De uitgekozen stukken werden in een kleine gasvlam in de juiste U-vorm gebogen, waarbij de benen iets langer werden gemaakt dan uiteindelijk nodig was. Vervolgens werden de benen aan de uiteinden dichtgesmolten om verontreiniging van de binnenwand bij de hierna volgende bewerkingen te voorkomen. De capillair werd dan omgeven door een dunne laag vaste paraffine. Uit gewoon laboratoriumglas werden capillairen getrokken, die ruim om de benen van het U-vormige capillair pasten. Deze wijdere capillairen werden op een dusdanige lengte afgesneden, dat ze korter waren dan de benen. Ze werden nu vastgezet met paraffine. Vervolgens werd het T-stuk, dat aan één zijde een uitgetrokken punt bezat, aan deze punt door middel van glaskit aan de capillair bevestigd. Tenslotte sneed ik de benen van het U-vormige capillair zo dicht mogelijk onder het punt, waar ze uit de wijdere capillairen te voorschijn kwamen, af. Op deze wijze vervaardigde ik een viertal

capillairen, waarvan er echter slechts een tweetal voor de definitieve metingen gebruikt zijn.

De diameter van deze capillairen bepaalde ik door een der beide benen zo goed mogelijk te laten samenvallen met de optische as van een microscoop en met opvallend licht de doorsnede uit te meten door middel van een oculairmicrometer. Deze was tevoren op een objectmicrometer geijkt, waarbij gebleken was, dat 1 schaaldeel overeenkwam met $16\ \mu$. De metingen leverden de volgende resultaten:

- capillair I: rechts: 16 schaaldelen
 links: 16 schaaldelen
 gemiddeld: 16 schaaldelen = 2.6×10^{-2} cm
- capillair III: rechts: 36 schaaldelen
 links: 38 schaaldelen
 gemiddeld: 37 schaaldelen = 5.9×10^{-2} cm

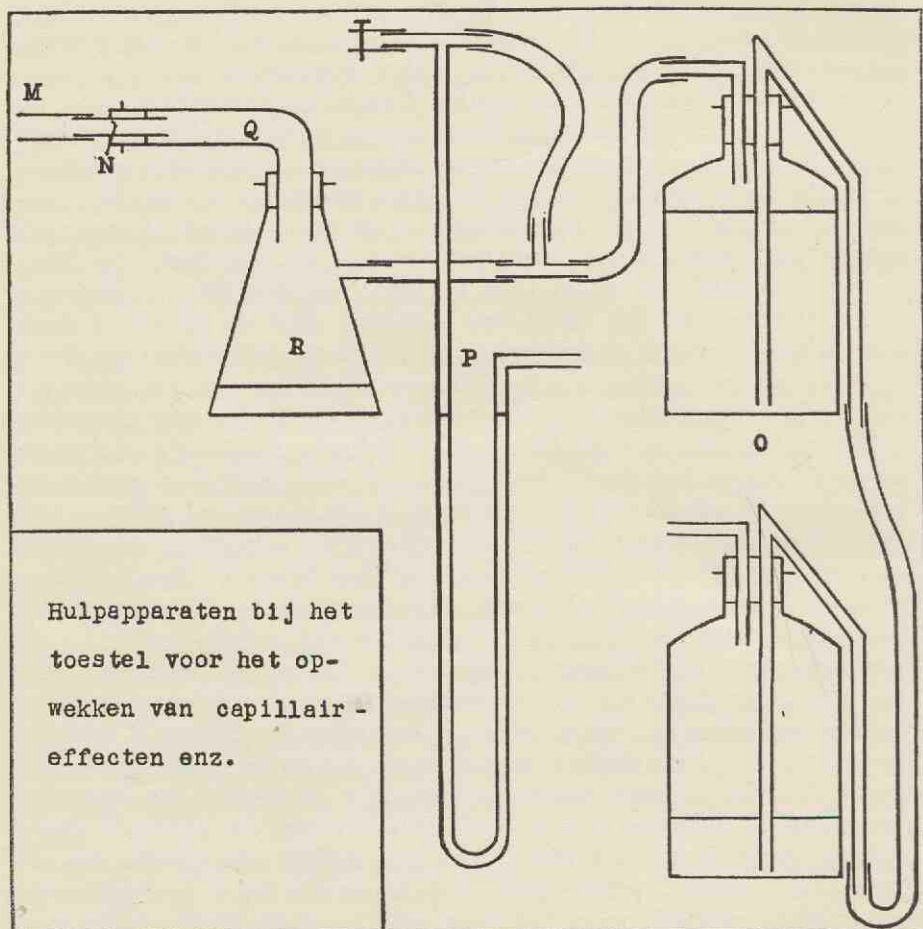


FIG. 17

De binnenzijde van de capillairen werd voorbehandeld op dezelfde wijze, als dit geschiedt met glaselectroden van hetzelfde materiaal. Eerst werden de capillairen volgezogen met 0.1n HCl-oplossing, waarmede ik ze ten minste 24 h liet staan. Daarna werden ze door het doorzuigen van gedestilleerd water schoongewassen. Het bewaren van de capillairen geschiedde door ze gevuld met gedestilleerd water met de beide benen hierin te plaatsen.

Voor het regelen van de onder- en overdruk en voor het afvoeren van overtollige vloeistof waren nog enige hulpapparaten met het hiervoor beschreven toestel verbonden. De gummislang M, vastgemaakt aan het T-stuk E (zie de figuren 16 en 17), en de nauwe buis N verlopen vrijwel horizontaal. Het uiteinde van N bevindt zich hierdoor slechts op geringe hoogte onder het vloeistofniveau in B, waardoor practisch de gehele onderdruk, waardoor de vloeistof door capillair D wordt gezogen, door de eenvoudige gasometer O wordt uitgeoefend. De onderdruk is af te lezen op de watermanometer P. Deze is op 0.1 cm nauwkeurig af te lezen. Het uiteinde van Q was aan de buitenzijde dik geparaffineerd om elektrische lekken te voorkomen. De afzuigerlenmeyer R diende als vergaarbak van alle vloeistof, die uit het toestel gezogen werd. Van tijd tot tijd diende deze geleegd te worden. Gasometer en manometer waren buiten de luchtthermostaat geplaatst, hetgeen mogelijk maakte een gehele reeks van metingen uit te voeren zonder de thermostaat te openen.

B. MEETMETHODEN

1. Meting van capillaireffecten, stromingspotentialen en pH's

Deze metingen konden achtereenvolgens alle aan dezelfde hoeveelheid verdunde vloeistof uitgevoerd worden en wel op de volgende wijze:

a. Meting van de stromingspotentiaal. Met een willekeurige onderdruk werd eerst de verdunde vloeistof door D gezogen, totdat uit het constant blijven van de gemeten E.M.K. van het gehele element, waarvan de stromingspotentiaal een deel uitmaakte, blijkt, dat de capillairwand in evenwicht is met de verdunde vloeistof. Daarna werden bij verschillende onderdrukken (af te lezen op de watermanometer — maximaal 90 cm) de bijbehorende potentiaalverschillen van het gehele element gemeten. De verschillende onderdrukken werden gemaakt door één der flessen van de gasometer op verschillende hoogten t.o.v. de andere te plaatsen. Door de verhoudingsgewijs grote afmetingen van de flessen (10 l) in vergelijking met de hoeveelheden vloeistof, die per tijdseenheid uit het toestel gezogen werden, was de onderdruk voldoende constant voor het uitvoeren van metingen.

De metingen bij eenzelfde onderdruk werden herhaald tot twee opeenvolgende metingen 0.5 of 0 mV verschilden (de aflezingen geschieden op 0.5 mV nauwkeurig). Tussen elke twee metingen werd het nulpunt van de electrometer geverifieerd.

b. Meting van het capillaireffect. Na de laatste meting van de stromingspotentiaal (meestal bij enige cm onderdruk) wordt door middel van F uit G verse geconcentreerde KCl-oplossing ingezogen. Daarna wordt de onderdruk gewijzigd in een kleine overdruk (± 2 cm). Hierdoor stroomt de geconcentreerde oplossing langzaam de capillair binnen. Meet men dan intussen de E.M.K. van het element, dan ziet men deze op dit moment zich plotseling wijzigen. Deze verandering is te danken aan het optreden van het capillaireffect. Na deze verandering treedt een langzame tamelijk grillige potentiaalverandering op, die veroorzaakt wordt door het voortschrijden van het grensvlak van de KCl-oplossing en de verdunde oplossing in het capillair. Door de goedgeleidende KCl-oplossing wordt namelijk de in de verdunde oplossing bestaande asymmetriepotentiaal, die in de lengterichting van de capillair bestaat, langzamerhand weggenomen. Daar deze asymmetriepotentiaal ook deel uitmaakt van de gemeten E.M.K., wordt het verdwijnen van deze in de E.M.K. van het gehele element weerspiegeld. Tenslotte ziet men de E.M.K. weer plotseling veranderen: de geconcentreerde KCl-oplossing heeft het einde van de capillair bereikt, zodat het capillaireffect weer verdwijnt.

c. Meting van de pH. De zich na de laatste plotselinge potentiaalverandering instellende E.M.K. is een maat voor de pH van de verdunde oplossing, want daar de capillair, nu deze eenmaal gevuld is met geconcentreerde KCl-oplossing, verder geen effect meer kan opleveren, is een normale opstelling voor pH-meting met glaselectrode, KCl-verbinding en calomelelectrode overgebleven. Door middel van bufferoplossingen met een bekende pH kon deze opstelling geijkt worden. De gekozen bufferoplossingen waren uit de serie, die door CLARK en LUBS wordt aanbevolen. Dit zijn oplossingen van phthalaten, fosphaten of boraten (2).

d. Verwerking van de meetresultaten. Uit een aan de werkelijkheid ontleend voorbeeld zal ik laten zien, hoe uit de op bovenbeschreven wijze verkregen meetresultaten het capillaireffect, ζ -potentiaal en pH berekend werden.

Meting: 7—8—'41—III.

Verdunde oplossing: $10^{-4}n$ KH-phthalaat.

Geconcentreerde oplossing: $3.5n$ KCl-oplossing + $8 \times 10^{-3}m$ KH-phthalaat.

Weerstandsmeting van verdunde oplossing (specifiek): 5.9×10^4 Ohm cm.

Stromingspotentiaalmeting:

Druk in cm water:	E.M.K. in mV:	
51.7	354.5,	354
34.6	318.5,	318
3.5	255.5,	255.5

E.M.K.-metingen met het grensvlak in de capillair:
132.5, 133, 131, 130, 124.5 mV.

E.M.K.-meting na overpersen van de geconcentreerde KCl-oplossing: 212.5, 212.5 mV.

In figuur 18 zijn de resultaten van de stromingspotentiaalmetingen uitgezet. Door de waargenomen punten is zo goed mogelijk een rechte

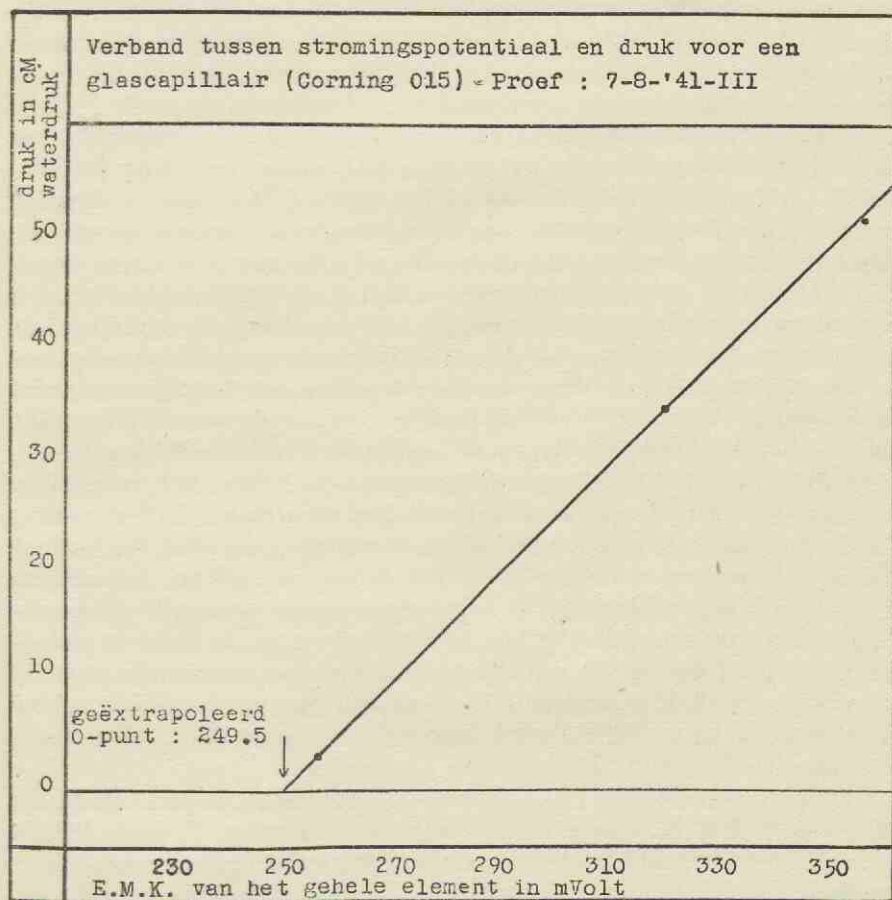


FIG. 18

lijn getrokken. Uit de hellingshoek is af te leiden, dat $\frac{dE}{dP} = 2.00 \text{ mV/cm}$ waterdruk. Volgens de formule van HELMHOLTZ is:

$$\zeta = 9.36 \times 10^4 \times 13.6 \times 2.00 \times \frac{1}{5.9} \times 10^{-4} = 44 \text{ mV}$$

Hierin is 9.36×10^4 een samenvatting van alle constanten (zie voor de berekening de diss. JANSSEN (3)). 13.6 is een omrekeningsfactor, omdat de druk in cm water gemeten is in plaats van cm Hg. Uit figuur 18 is tevens

de E.M.K. bij $P = 0$ af te lezen. Deze is 249.5 mV. Als E.M.K. met capillaireffect werd aangenomen 132.5, daar na deze meting tengevolge van de asymmetriepotentiaal de E.M.K. weer begon te veranderen. In dit geval was deze verandering onbeduidend, maar in andere gevallen bedroeg deze 10 of meer mV, daarom werd steeds de eerste potentiaalmeting direct na de scherpe daling (eventueel stijging) als de juiste aangenomen. In beide E.M.K.-metingen, bij $P = 0$ en direct na de scherpe daling, is dan, zoveel als mogelijk is, dezelfde asymmetriepotentiaal aanwezig. Trekt men om het capillaireffect te berekenen de beide E.M.K. van elkaar af, dan valt de asymmetriepotentiaal in het verschil, d.i. het capillaireffect, weg. In het onderhavige geval bedraagt het effect: $249.5 - 132.5 = 117$ mV. Dit is dus het verschil tussen de E.M.K. van een element met een grensvlak in een wijde, practisch onbegrensde buis en die van een element met een grensvlak in een capillair. Bij beide potentiaalmetingen is het natuurlijk niet geheel uitgesloten, dat kleine stromingspotentialen een rol spelen. Zo is het altijd mogelijk, dat door het peilverschil van de niveau's aan beide zijden van de capillair er ook, indien de watermanometer op 0 staat een stroming door de capillair optreedt. Aangenomen mag worden, dat dit peilverschil de 1 cm niet heeft overschreden. Dit zou in het hier behandelde geval 2 mV potentiaalverschil betekenen. Bovendien wordt dit peilverschil gecompenseerd door het verschil in s.g. van de verdunde vloeistoffen en de geconcentreerde KCl-oplossing. Om bovengenoemde redenen zal ook de stromingspotentiaal, die ontstaat tijdens het overpersen van het grensvlak, gering zijn. Als proef op de som werd in enkele gevallen tijdens het overpersen plotseling de druk verhoogd of tot 0 verlaagd. Dit had weinig invloed op de gemeten potentiaal. Het had weinig zin om deze kleine bron van onnauwkeurigheid te verwijderen door verandering in de experimentele methodiek, zolang er uit anderen hoofde veel grotere onnauwkeurigheden dan 2 mV kunnen ontstaan (zie hoofdstuk II).

Bij ijking van de glaselectrode met bufferoplossingen van pH 4.0 en 6.0 was een E.M.K. van het gehele element van respectievelijk 166 en 285 mV gevonden. 212.5 mV staat dus gelijk met een pH van 4.8.

2. Meting van suspensieeffecten

De pH-metingen, of beter de E.M.K.-metingen, in suspensies werden uitgevoerd met practisch hetzelfde apparaat, waarmee de capillaireffecten werden gemeten. Slechts was de capillair vervangen door een wijde buis, die één geheel vormde met het T-stuk (E). Het vat B was vervangen door een cilindervormig vaatje (Coleman 3010). Door de suspensies e.d. door de wijde buis over te zuigen werd bij de driesprong van het T-stuk contact gemaakt met de geconcentreerde KCl-oplossing, zonder dat de mogelijkheid bestond, dat deze oplossing in het vaatje bij de glaselectrode geraakte. In de loop der tijd werden verschillende andere dergelijke opstellingen geprobeerd, doch het lijkt mij niet nood-

zakelijk deze hier te behandelen, daar de bovengenoemde opstelling betere resultaten gaf dan elke andere. De grote moeilijkheid, die zich steeds weer voordoet, is het verkrijgen van een reproduceerbaar grensvlak tussen KCl-oplossing en suspensie. In verband met het in voorafgaande hoofdstukken besprokene is het begrijpelijk, dat hiermede de gehele potentiaalmeting staat of valt. Bij suspensies, die merkbaar bezinken, doordat ze enigermate instabiel en/of grof zijn, zal nooit een constante potentiaal te meten zijn, daar het bezinken een concentratievermeerdering op het uiteraard horizontale KCl-oppervlak zal geven, waardoor het suspensieeffect zich zal vergroten. Zure dusaritsuspensies vertoonden dit effect duidelijk; bentonietsuspensies niet, enerzijds, omdat de deeltjes fijner zijn dan die van het dusarit, anderzijds door de structuur, die deze suspensies bezitten. De eenvoudigste methode om dit bezinkingseffect te vermijden is: de bezinking niet af te wachten, maar direct na de vulling van het apparaat de E.M.K. van het element te bepalen. Men moet hierbij natuurlijk zorg dragen, dat de glaselectrode reeds enige tijd voor de definitieve vulling in de te meten suspensie is gebracht, zodat de evenwichtsinstelling van deze zich al voltrokken heeft op het tijdstip van de meting. Een nadeel van deze wijze van meten is de onmogelijkheid om de meting met dezelfde vulling te dupliceren. Fraaier zou het natuurlijk geweest zijn de bezinking tegen te gaan door het toevoegen van een viscositeitverhogende stof of, beter nog, door de suspensie in een gel „in te vriezen”. De toevoeging van deze vreemde stoffen zou echter een niet te voorspellen invloed hebben op het suspensieeffect. Het elimineren van deze invloed zou een apart onderzoek nodig gemaakt hebben, waarom ik er van afgezien heb deze methode toe te passen. De E.M.K. werden met de eerder beschreven electrometer op 0.5 mV nauwkeurig gemeten.

C. BEREIDING VAN SUSPENSIES EN ELECTROLYTOPLOSSINGEN

1. Dusaritsuspensies

Het in de handel gebrachte „Dusarit” *) moet in de eerste plaats bevrijd worden van alle geadsorbeerde kationen. Dit geschiedt door het met 1n HCl-oplossing langzaam uit te wassen (percoleren) en vervolgens de HCl-oplossing weg te wassen met water, tot geen Cl-reactie meer in het waswater kan worden waargenomen. De gehele massa is dan H-dusarit geworden. Bovendien zijn door het uitwassen een hoeveelheid geel gekleurde verbindingen en zwavelzuur, welke zich in het ruwe dusarit bevinden, verwijderd. Daarna droogt men het „Dusarit” bij niet te hoge temperatuur (55° C), aangezien anders omzettingen in het product kunnen plaats vinden. Het gedroogde poeder is te grof om een enigermate stabiele suspensie te kunnen opleveren. Het werd daarom in een mechanisch gedreven agaten mortier gedurende 10 h fijngewreven. Het zo bereide

*) Vervaardigd door de N.V. Industriele Mij „Activit” te Amsterdam (4).

poeder bevat nog veel grof materiaal. Voor het bereiden van een bruikbare suspensie werd daarom 60 g gesuspenderd in 300 cm³ water (deze hoeveelheden waren zo gekozen in verband met de proeven, die met deze suspensies uitgevoerd werden). Na 1½ h staan werd de zwarte suspensie van het bezinksel afgeschonken. Op deze wijze was een ruwe scheiding tussen grof en fijn materiaal gemaakt. De verkregen H-dusaritsuspensie had een redelijke stabiliteit, maar moest steeds voor elke bewerking, die ermee uitgevoerd werd, goed omgeschud worden.

Voor het bereiden van Na-dusaritsuspensies werd hetzelfde procédé als boven beschreven is, gevolgd; slechts werd, in plaats van in water, gesuspenderd in een NaOH-oplossing, die zoveel NaOH bevatte, als nodig was om de dusarit geheel of gedeeltelijk te neutraliseren. Hierbij kan nog worden opgemerkt, dat door het fijnwrijven de adsorptiecapaciteit van het „Dusarit”, die gewoonlijk aangenomen wordt als 2 mg_{aeq}/g, bij pH 6.5, zo gestegen bleek te zijn, dat 120 mg_{aeq} op 60 g nog een zure dusaritsuspensie bleken op te leveren.

2. Kaoliensuspensies

Bij de bereiding van deze suspensies werd uitgegaan van een natuurlijke kaolien uit Zettlitz (Duitsland *). Deze bevat volgens een röntgenografische analyse 90% van het mineraal kaolinit; de rest is grotendeels een glimmerachtig mineraal, sarospatiet (HOFFMANN, JACOB en LOORMANN (5)). Hoewel het wenselijker was geweest om over een zuiverder preparaat te beschikken, mag men toch wel aannemen, dat de eigenschappen van de suspensie bepaald worden door de kaolinit.

Het materiaal < 2 μ werd door afslibben gescheiden van de grovere fracties **). Vervolgens werd de verdunde suspensie met CaCl₂ uitgevlokt en, daar affiltreren niet mogelijk bleek, in een continu werkende Sharples Supercentrifuge van de grote hoeveelheid water gescheiden.

Vervolgens werd de organische stof, die altijd in kleine hoeveelheden aanwezig is, verwijderd door oxydatie door middel van 30%-ige H₂O₂ (perhydrol, zonder bijmengsels). Na één nacht staan bij kamertemperatuur werd de overmaat H₂O₂ door verwarmen op een waterbad ontleed. Tenslotte werd de kaolien door middel van een sneldialysator, gebouwd volgens de voorschriften van DE BRUYN en TROELSTRA (6), van metaalkationen bevrijd. Aanvankelijk werd gedialyseerd tegen een 0.05n HCl-oplossing, maar toen in het afgewerkte spoelwater geen Ca-ionen meer waren aan te tonen, werd het HCl met zuiver water weggedialyseerd. Om praktische redenen kon voor deze laatste dialyse geen dubbelgedestilleerd water gebruikt worden, zoals de BRUYN en TROELSTRA dit

*) Afgestaan door het Rijkskleiproefstation te Gouda, waarvoor ik mijn welgemeende dank betuig.

**) IR W. R. DOMINGO was zo vriendelijk mij een hoeveelheid van het op navolgende wijze bereide kaolien af te staan. Hiervoor ben ik hem grote dank verschuldigd.

aanbevelen, doch moesten wij volstaan met het gebruik van zg. „allassions”-water, d.i. leidingwater, dat door adsorptie van electrolyten bevrijd is (7). Daar dit water bij zijn bereiding twee maal een kationen-adsorbens passeert, bestaat er geen kans, dat de gevreesde Cu- en Zn-ionen hierin aanwezig zullen zijn. Wel bevinden zich in dit water kleine hoeveelheden SiO_2 en H_2SO_4 (respectievelijk ± 2 mg en < 0.5 mg per liter), maar het eerste is een bestanddeel van de kaolien en wordt daarom door deze zelf reeds aan de intermicellaire vloeistof afgegeven, het tweede is, gezien de aard van onze verdere proeven met het kaolien, in dergelijke kleine quantiteiten aanwezig, dat wij hiervan geen hinder behoeven te verwachten. Tenslotte bevatte het water nog de gehele hoeveelheid in het ruwe water aanwezige koolzuur. Dit leverde geen bezwaar op, daar de kaoliensuspensie na de electrodialyse in een porseleinen schaal op het waterbad werd drooggedampt, waarbij de CO_2 natuurlijk ook verwijderd werd. Hierna werd de verkregen massa fijngemalen. Het bereiden van de suspensies, waarvan ik bij mijn proeven gebruik maakte, geschiedde door een portie van ± 13 g in 250 cm^3 water te suspenderen (deze hoeveelheden zijn uit practische overwegingen gekozen). Door toevoeging van een zekere hoeveelheid NaOH-oplossing aan het water werden min of meer alkalisch reagerende kaoliensuspensies gemaakt.

3. Bentonietsuspensies

Voor de bereiding van bentonietsuspensies ging ik uit van een natuurlijke bentoniet uit Wyoming (U.S.A.) *). Deze bevat volgens de röntgen-analyse bijna 100 % van het kleimineraal montmorilloniet in de fractie $< 2\mu$ (8). Door afslibben is deze fractie van een hoeveelheid zandig materiaal te scheiden. Na het afslibben zijn de bewerkingen verder als bij de kaoliensuspensies. Er moet echter op gewezen worden, dat het dialyseren tegen zoutzuur in dit geval absoluut noodzakelijk is, daar het mij bleek, dat bij dialyse met zuiver water een groot deel van de geadsorbeerde Cationen ($\pm 50\%$) niet verwijderd worden, hoewel uit het constant blijven van het quotient elektrische spanning/electrische stroom en uit het feit, dat de kathodevloeistof niet meer alkalisch op phenolphthaleïne reageert, schijnbaar geconcludeerd mag worden, dat de dialyse afgelopen is. Na het dialyseren werd niet gedroogd, daar de eenmaal droge H-bentoniet zeer moeilijk weer in zijn oorspronkelijke gepeptiseerde toestand is terug te brengen. Na een dialyse met koolzuurvrij water om de hoeveelheid CO_2 te verwijderen, die door het gebruik van „allassions”-water in de suspensie geraakt was, werd de suspensie in een uitgestoomde fles van Jenaglas bewaard. Voor het maken van de min of meer geneutraliseerde bentonieten werd uitgegaan van een portie bentonietsuspensie, die slechts met zuiver water gedialyseerd was en die daardoor nog Ca bevatte. Door

*) Geïmporteerd door de N.V. Handelsvereeniging J. & W. Wegman te Amsterdam.

toevoeging van NaOH-oplossing werd eventueel nog verder gencutraliseerd, waardoor Na-Ca-bentonieten verkregen werden.

Het bereiden van suspensies met verschillende concentraties e.d. hangt nauw samen met theoretische overwegingen. Daarom heb ik dit reeds in hoofdstuk III behandeld.

4. Electrolytoplossingen

Alle electrolytoplossingen zijn bereid uit stoffen van de kwaliteit „pro analyse”.

Het voor deze oplossingen gebruikte water was door middel van de „allassions” gereinigd water (7), dat vervolgens eenmaal gedestilleerd werd door een zilveren koeler. In kwaliteit komt dit water overeen met het dubbelgedestilleerde water. Het specifiek geleidingsvermogen bedroeg b.v. maximaal $2 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bij 25° C .

LITERATUURVERWIJZINGEN

- (1) BRUYN, H. DE, *Electrostatica der Phasengrens*, diss. Utrecht, 1936, blz. 14; *Rec. trav. chim.* 67, 5 (1942).
 - (2) CLARK, W. M., *The Determination of Hydrogen Ions*, Baltimore, 3de druk, 1928, blz. 192.
 - (3) JANSSEN, W. L., *Electrische grensvlakverschijnselen aan glas*, diss. Utrecht, 1933, blz. 91.
 - (4) Nederlands patent No 49741 en No 71849 (aangevraagd).
 - (5) HOFFMANN, U., JACOB, A., en LOOFMANN, H., *Bodenkunde u. Pflanzen-ernähr.* 25, 257 (1941).
 - (6) BRUIJN, H. DE, en TROELSTRA, S. A., *Kolloid-Z.* 84, 192 (1938).
 - (7) LOOSJES, R., en DOMINGO, W. R., *Chem. Weekbl.* 36, 835 (1939).
 - (8) Persoonlijke mededeling van DR J. CH. L. FAVEJEE.
-

SUMMARY

As stated in the *Introduction* the purpose of these investigations was to establish a theoretical basis for the electrometrical pH determinations in suspensions in order to find an explanation of the so called „sol concentration effect” of DE BRUYN and to obtain reliable values for the ion activities in soil suspensions. The lack of such data was specially felt during previous plant physiological researches.

In *Chapter I* the investigations of WIEGNER and PALLMANN and others on the suspension effect (that is the difference in pH between a suspension and the intermicellar liquid) have been reviewed. Subsequently a working hypothesis is developed starting from the thermodynamically established fact that a reversible electrode can not produce a suspension effect (RABINOVICH and KARGIN, DU RIETZ). It is concluded that the effect must be due to the liquid junction and the problem reduces to the question as to what electrical potential arises at the contact of a concentrated solution (KCl) and a dilute solution (intermicellar liquid) in a capillary system (the suspension). To simplify matters as much as possible only a single capillary has been considered. By the presence of the capillary the normal diffusion potential between the two solutions in contact with each other is strongly modified. This change in potential has been designated as the „capillary effect”. This capillary effect can be described as a part of the potential ω short circuited by two resistances R_1 through the centre of the capillary and R_2 through the layers close to the wall. The potential ω is a part of the double layer potential, perhaps augmented with a surface diffusion potential. A formula (II) has been deduced in which the influence of ω and these two resistances on the capillary effect is expressed.

In *Chapter II* the experiments on the capillary effect have been dealt with. For Corning 015 glass the capillary effect is a function mainly of the specific resistance and the pH of the dilute solution; increasing with increasing resistance and with decreasing pH. In alkaline media (pH 9) the sign of the effect is reversed, a result which fully accords with the acid and alkaline suspension effects observed by WIEGNER and PALLMANN. A correlation with ε or ζ could not be detected. The influence of pH in acid media is due to a concentration of H-ions in the double layer which produces a greatly increased surface conduction as could be quantitatively

demonstrated by means of formula II. The reversal of sign can only be explained by a reversal of the sign of ω . Although larger, the surface conductivities computed from our observations are of the same order as those published by RUTGERS and VERLENDE. The surface conductivity reaches a minimum at pH 7 to 8 increasing both towards the acid and alkaline side, whereas ω is substantially constant from pH 4 to 7. As is to be expected the capillary effect is diminished by increasing the diameter of the capillary.

In *Chapter III* the suspension effect has been studied particularly as a function of the concentration and pH. On the basis of equation II two other formulae (XIV and XVI) were derived describing the dependence of the effect on the concentration. The validity conditions are discussed special attention being paid to the case of overlapping double layers where deviations from the formulae may occur.

When comparing these equations with experiments, the hyperbolic function postulated in the formulae XIV and XVI is found to fit the experimental data of PALLMANN and BRADFIELD very well. My own observations too, made by a special technique that satisfies all theoretical requirements, confirm the theory. In addition they furnish some informations with respect to the ω -potential and the surface conductivity of the materials investigated (bentonite, kaoline, and „Dusarit“) at varying pH. In alkaline media no reversal of the sign of the suspension effect (and of ω) could be observed. The surface conductivities are in general of the same order of magnitude as those computed directly from conductivity determinations. The values of ω in alkaline media are relatively low.

In *Chapter IV* all previous results are discussed and conclusions drawn from them. As we have seen the working hypothesis is corroborated by all experimental data available, but the values of ω can not be checked in an independent way since ω is not identical with any double layer potential hitherto known. The possibility of a diffusion potential along the surface to explain the decrease or reversal in sign of ω in alkaline solutions is rejected, and the phenomenon is explained by a concentration not only of positive but also of negative ions near a negative wall.

The conclusion is drawn that through electrometrical methods we do not in suspensions observe the arithmetical mean pH, the pH of the surface layers being brought abnormally to the fore. By a kinetic argument it is shown that the pH observed after the addition of a neutral salt to a concentrated suspension is equal to the pH of the layers nearest to the wall before the salt was added. Together with the pH of the intermicellar liquid it provides limits between which the average pH of the suspension must lie.

By a similar theoretical analysis it is demonstrated that inversometric and analogous methods will determine the true mean H-ion concentration (not the activity) in the suspension.

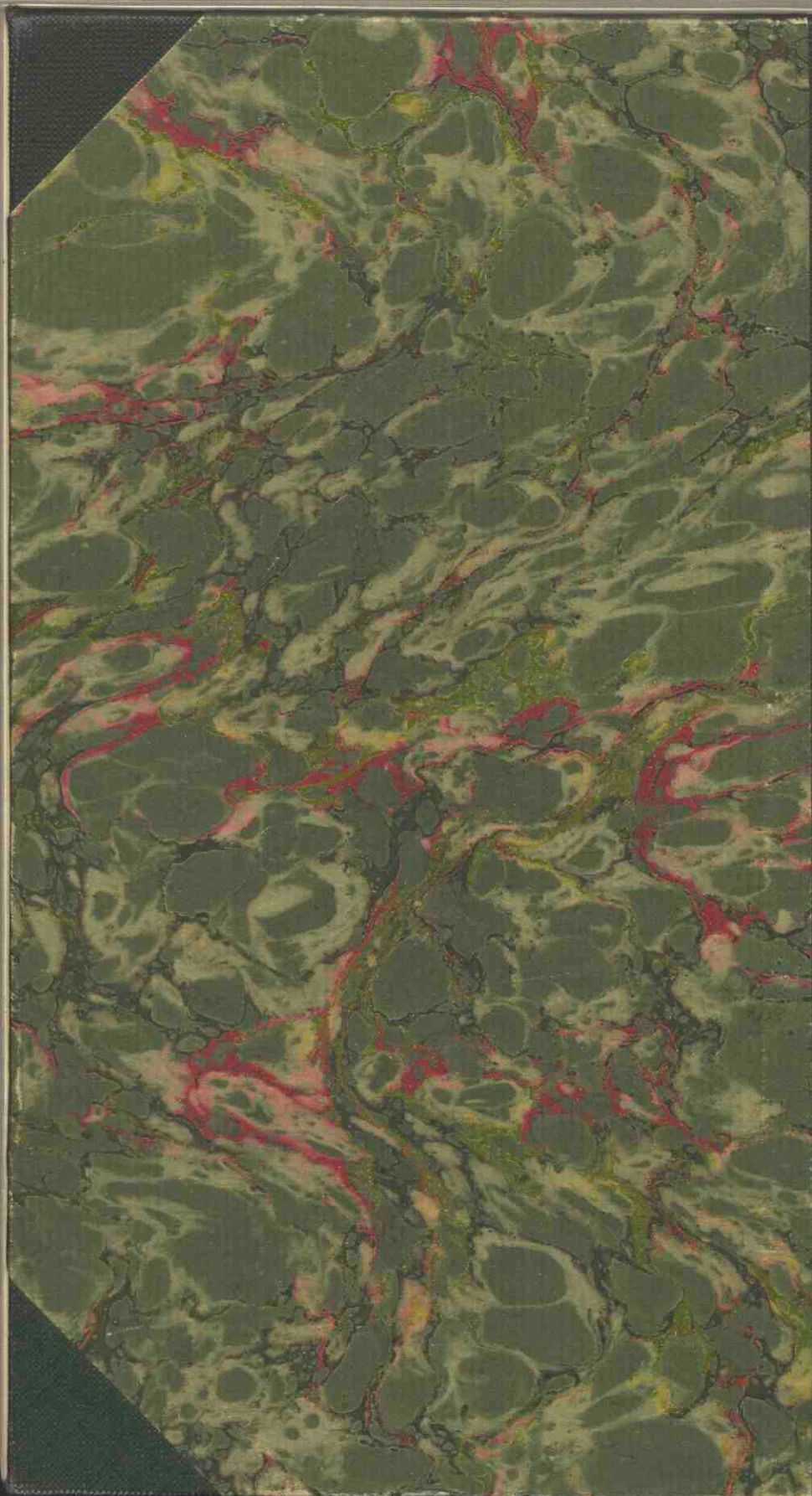
On the basis of these observations and conclusions an explanation of

DE BRUYN's „sol concentration effect" has been proposed. This effect appears to be mainly due to a combination of 1. the real suspension effect and 2. a „mixing effect" resulting from the fact that the intermicellar liquid of a sol is diluted with a solution of a different composition. It is also shown that the adsorption as commonly computed from potentiometric measurements may be erroneous.

Finally the membrane (diffusion) potential, a phenomenon which must be closely related to the suspension and capillary effect, has been briefly reviewed and it is suggested how it can be explained by the same arguments.

A review of other subjects that may be experimentally attacked on the basis of the results set forth in these thesis concludes chapter IV.

In *Chapter V* experimental details have been discussed. A description has been given of the triode electrometer used in all experiments. More elaborate attention is paid to the apparatus constructed to produce capillary effects which was also used for determining streaming potentials and pH. The way in which the observations were carried out has been described in detail as well as the methods adopted for the preparation of the suspensions, the electrolyte solutions and the distilled water used in the experiments.



Dis
1