



Ionenuitwisseling en geleidingsvermogen van het zilverjodidesol

<https://hdl.handle.net/1874/363944>

A. qu. 192, 1943

**IONENUITWISSELING EN
GELEIDINGSVERMOGEN
VAN HET ZILVERJODIDESOL**

G. A. J. VAN OS

s.
cht

50

Diss. Utrecht 1943

IONENUITWISSELING EN GELEIDINGS- VERMOGEN VAN HET ZILVERJODIDESOL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR MAGNIFICUS L. VAN VUUREN, HOOG-
LERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN
WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 24 MEI 1943,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

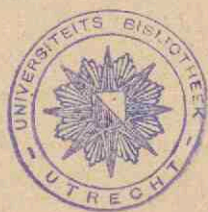
DOOR

GERARDUS ANTONIUS JOSEPH VAN OS
GEBOREN TE UTRECHT

1943

DRIJKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS — UTRECHT





Aan mijn Ouders.

5

Het voltooien van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid, mijn welgemeende dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In de eerste plaats ben ik U, Hoogleraren, Oud-Hoogleraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, dankbaar voor het onderwijs dat ik van U mocht ontvangen.

In het bijzonder geldt mijn dank U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor. Met grote welwillendheid, hebt Gij mij, als niet-kolloidchemicus, toegestaan, een probleem uit de kolloidchemie als onderwerp van mijn proefschrift te kiezen. Zelfs hebt Gij mij, daar het onderzoek buiten Uw laboratorium moest worden uitgevoerd, een aantal instrumenten ter beschikking gesteld. Voor dit alles ben ik U ten zeerste erkentelijk.

Zeergeleerde MEUIWISSEN, dat Gij, als directeur van het R.K. Binnenziekenhuis te Eindhoven, mij Uw goed geoutilleerde laboratorium ter beschikking stelde voor een onderzoek dat geheel buiten de sfeer van het medische werk lag, waardeer ik ten zeerste. Voor het vertrouwen dat Gij in mij stelde, voor Uw steun en belangstelling, betuig ik U mijn welgemeende dank.

Zeergeleerde NOYONS, hoewel mijn werk een geheel andere richting uitging dan Gij aanvankelijk gehoopt had, en Gij er dientengevolge weinig aandeel in hebt gehad, zou toch zonder U dit proefschrift niet tot stand zijn gekomen. Gij zijt het immers geweest, die mij hebt aangespoord eraan te beginnen. Van harte dank ik U voor Uw vriendschap en Uw daadwerkelijke steun.

Zeergeleerde OVERBEEK, niet in het minst gaat mijn dank uit naar U. De vele discussies die ik met U mocht hebben, en de raadgevingen die ik van U mocht ontvangen, stemmen mij tot grote dankbaarheid. Uw uitgebreide kennis en scherp doorzicht hebben een diepe indruk op mij gemaakt.

U, Zeergeleerde MOESVELD, dank ik voor de hulp die Gij mij verleende bij het verzenden van enkele instrumenten, terwijl ik de hulp die ik van de assistenten van het VAN 'T HOFF-LABORATORIUM, soms op de meest ongelegen tijden, mocht ontvangen, op hoge prijs heb gesteld.

HOOFDSTUK I.

INLEIDING.

1. De toevoeging van indifferent, d.w.z. niet potentiaal bepalend electrolyt, aan een kolloid, geeft aanleiding tot een aantal verschijnselen, waarvan de uitwisseling van tegenionen er een is. Voegen we b.v. aan een AgJ-sol dat scherp gedialyseerd is, en dus het H^+ -ion als tegenion bevat, $NaNO_3$ toe, dan zal zich een nieuw evenwicht instellen, waarbij een deel der H^+ -ionen in de dubbellaag wordt uitgewisseld tegen een deel der toegevoegde Na^+ -ionen. Het verschijnsel is reeds lang bekend, echter niet als zodanig herkend. Zo stelden reeds Picton en Linder in 1895 vast, dat bij vlokking van een As_2S_3 -sol met $BaCl_2$, de meegenomen Ba^{++} -ionen door overmaat KCl weer vrij gemaakt konden worden. Aanvankelijk meende men met een gewoon adsorptieverschijnsel te doen te hebben. Reeds Whitney en Ober¹⁾ echter hebben opgemerkt dat dit niet het geval was. Zij vlokten een As_2S_3 -sol met zouten van Ba, Ca, Sr en K en constateerden daarbij dat er zuur vrij kwam. Het is duidelijk, dat dit niets anders is geweest dan de verdringing van het H^+ -ion door het Ba^{++} -ion, wat we schematisch als volgt zouden kunnen weergeven:



Het neerslag dat zij kregen, bevatte van het toegevoegde electrolyt steeds eenzelfde hoeveelheid. Blijkbaar was dus de uitwisseling bij hun proeven steeds volledig.

Sedertdien zijn een groot aantal onderzoekingen aan de uitwisseling gewijd. Daarbij is gebleken, dat de uitwisseling van tegenionen vooral bij stoffen als natuurlijke kleisoorten en kunstmatige kleisoorten (permutieten, zeolieten e.d.) een belangrijke rol speelt. Het proces is dan ook voor de bodemkunde van groot belang. Aangezien deze stoffen doorgaans een negatieve lading hebben en de tegenionen gewoonlijk Ca^{++} , K^+ , Na^+ of NH_4^+ -ionen zijn, spreekt men hier van „Basenaustausch”.

De studie van de „Basenaustausch” werd vergemakkelijkt door het feit,

¹⁾ W. R. Whitney en J. E. Ober, J. Am. Chem. Soc. 23, 842 (1901).

dat stoffen als klei e.d. een zeer groot aantal beschikbare tegenionen, een zeer grote uitwisselingscapaciteit dus, hebben. Deze uitwisselingscapaciteit is bij een sol als het AgJ-sol zeer veel kleiner. Zo vindt b.v. Jenny ²⁾ in een bepaald geval voor de uitwisselingscapaciteit van een permutiet ongeveer 4 maeq. per gram permutiet, terwijl dit bij het AgJ-sol ongeveer 0.01 maeq. per gram AgJ bedraagt. De grote uitwisselingscapaciteit van klei e.d. hangt ongetwijfeld samen met de poreuze bouw der kristallen. Tengevolge daarvan vertonen deze stoffen een vrijwel „driedimensionale” uitwisseling, zodat bij een permutiet zoals b.v. $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alle Me^+ -ionen door andere kationen kunnen worden vervangen. Bij solen zoals het As_2S_3 -sol en het AgJ-sol, waarvan de deeltjes een compacte bouw hebben, beperkt de uitwisseling zich tot het oppervlak, dikwijls zelfs slechts tot bepaalde actieve plaatsen, zoals hoeken en kanten, van dit oppervlak ³⁾.

De instelling van het evenwicht bij deze solen geschiedt daardoor zeer snel ⁴⁾, dikwijls in onmerkbaar korte tijd, terwijl bij stoffen met grote uitwisselingscapaciteit de instelling van het evenwicht van enkele uren tot meerdere dagen duren kan. Moge deze snelle instelling van het evenwicht bij de bekende solen een voordeel zijn bij de studie van het verschijnsel, de kleine uitwisselingscapaciteit maakt het nemen van nauwkeurige proeven weer zeer moeilijk.

2. Er zijn verschillende methoden in gebruik om de uitwisseling te meten. Wij willen deze hier met hun voor- en nadelen wat nader bekijken.

A. De analytische methode.

Men gaat hierbij als volgt te werk. Aan het sol wordt een bekende hoeveelheid electrolyt toegevoegd. Na instelling van het evenwicht worden de deeltjes door middel van ultrafiltratie of door centrifugeren van hun intermicellaire vloeistof gescheiden, waarna men bepaalt, hoeveel van het toegevoegde electrolyt nog in deze intermicellaire vloeistof aanwezig is. Het tekort is dan aan de deeltjes geadsorbeerd. Deze methode kan bij stoffen met een grote uitwisselingscapaciteit redelijk nauwkeurige resultaten geven. Bij de reeds eerder genoemde solen wordt het moeilijker. Weliswaar kan men b.v. het AgJ-sol door electrodecantatie gemakkelijk zeer sterk concentreren, maar wanneer men een dergelijk sol ultrafiltreert of centrifugeert, dan vormt zich in het filterzakje of het centrifugebuisje

²⁾ H. Jenny, J. Phys. Chem. 36, 2217 (1932).

³⁾ E. J. W. Verweij en H. R. Kruyt, Zeitschr. phys. Chem. 167, 137 (1934).

⁴⁾ E. J. W. Verweij en H. R. Kruyt, Zeitschr. phys. Chem. 167, 312 (1934).

een laag AgJ, die niet meer reeptiseerbaar blijkt te zijn. Verandering van de uitwisselingscapaciteit is dus niet uitgesloten, zodat er kans op grote fouten bestaat. Nog onlangs is een onderzoek aan zwavelolen gepubliceerd, volgens deze methode uitgevoerd door Verstraete⁵⁾, waarbij uit de metingen duidelijk blijkt hoe moeilijk het is, het verloop der uitwisseling als functie der toegevoegde hoeveelheid electrolyt te bepalen. De methode is daarvoor te onnauwkeurig.

B. De onnauwkeurigheid, die de analytische methode aankleeft, heeft vele onderzoekers er toe geleid een methode te zoeken, waarbij de afzondering der intermicellaire vloeistof niet nodig is. Een dergelijke methode is de potentiometrische methode. Nemen we als voorbeeld een sol dat het H^+ -ion als tegenion bevat. Door met een waterstofelectrode, b.v. een glaselectrode, de P_H -verandering te bepalen, na toevoeging van electrolyt, zou de uitwisseling dan te bepalen zijn. Verschillende onderzoekers, o.a. Rabinowitsch en Kargin⁶⁾ en du Rietz⁷⁾, menen echter, dat het niet mogelijk is op deze wijze geadsorbeerde ionen te meten. Loosjes⁸⁾ komt eveneens, op grond van zijn beschouwingen, tot het resultaat, dat een H-electrode, geplaatst in de intermicellaire vloeistof of in de dubbellaag, dezelfde potentiaal moet aannemen. De effecten die men, bij toevoeging van electrolyt, potentiometrisch waarneemt, zouden volgens deze opvatting dus niet direct met de uitwisseling verband houden.

C. De derde methode berust op de meting van het geleidingsvermogen gedurende het uitwisselingsproces. Ook deze methode heeft weer het voordeel, dat geen veranderingen aan het sol worden aangebracht. Bovendien kan het geleidingsvermogen zeer nauwkeurig bepaald worden. De interpretatie der metingen is echter niet zo eenvoudig. Bepalen we n.l. het geleidingsvermogen van een sol, dan zullen de tegenionen, die een sterk verminderde beweeglijkheid hebben, weinig tot het geleidingsvermogen bijdragen.

Voegen we nu een ander ion toe, dan wisselt een deel der ionen in de dubbellaag met een deel der toegevoegde ionen van plaats. Hebben de twee ionensoorten een verschil in beweeglijkheid, dan zal dus, behalve de normale verandering van het geleidingsvermogen tengevolge van de electrolyttoevoeging, nog een extra verandering optreden, die veroorzaakt wordt door de uitwisseling. Denken we ons in eerste be-

⁵⁾ O. K. Verstraete, Verh. Vlaamsche Acad. IV, no. 2 (1942).

⁶⁾ A. J. Rabinowitsch en V. A. Kargin, Trans. Far. Soc. 31, 55 (1935).

⁷⁾ C. du Rietz, Diss. Stockholm (1938).

⁸⁾ R. Loosjes, Diss. Utrecht (1942).

nadering het geleidingsvermogen der micellen constant, dan hebben we dus in deze extra verandering een maat voor de uitwisseling. Het is duidelijk, dat deze methode des te beter te gebruiken is, naarmate het verschil in beweeglijkheid der betreffende ionen groter is. Daarom is de uitwisseling van het H^+ -ion tegen een ander ion het best meetbaar. De zoeven gemaakte veronderstelling, dat het geleidingsvermogen der micellen met hun tegenionen constant zou zijn, is evenwel niet juist, wat een complicatie veroorzaakt, die de interpretatie veel moeilijker maakt. Rabinowitsch en zijn medewerkers⁹⁾ gebruikten de methode bij As_2S_3 -solen, Bradfield¹⁰⁾ bij kleimineralen.

3. Wij willen nu eerst enkele algemeen gevonden wetmatigheden bespreken, die bij de verschillende onderzoekingen naar voren gekomen zijn.

A. Het verband tussen uitwisseling en vlokking.

De aanvankelijk heersende mening, die bij sommige auteurs nog bestaat, was, dat er een nauw verband moest bestaan tussen uitwisseling en vlokking. Tot voor 15 jaar werd beweerd, dat de uitwisseling noodzakelijk was voor de vlokking, dat dus de vlokking pas kon optreden wanneer de uitwisseling geheel of tot een bepaalde graad voltooid was. Deze mening had post gevat, omdat men zich de vlokking bij toevoeging van een electrolyt het gevolg van een ontlading dacht, die zou optreden bij adsorptie van tegengesteld geladen ionen. Zodra echter duidelijk werd, dat een ontlading der deeltjes bij electrolyt toevoeging niet optrad, is men tot het inzicht gekomen, dat het verband tussen uitwisseling en vlokking niet zo nauw kan zijn. Er waren dan ook voorbeelden van gevallen, waarbij reeds vlokking optrad, voordat alle tegenionen door andere ionen waren vervangen, maar ook waren er gevallen, waarbij de uitwisseling reeds lang volledig was, voor er vlokking plaats vond. Ook het tussenliggende geval, waarbij vlokking juist bij totale uitwisseling optreedt, komt natuurlijk voor. Verweij en Kruyt¹¹⁾ hebben dan ook als hun mening uitgesproken, dat ionenuitwisseling en vlokking twee processen zijn, die nauwelijks iets met elkaar te maken hebben. De stabiliteit van een sol immers, hangt vermoedelijk nauw samen met de ζ -potentiaal, d.w.z. het potentiaalverval in het diffuse deel der dubbellaag, en daar bij toevoeging van indifferent electrolyt de ζ -potentiaal daalt, zal tenslotte vlokking optreden. Ook wanneer er geen uitwisseling kan plaats-

⁹⁾ A. J. Rabinowitsch en W. A. Dorfmann, Zeitschr. phys. Chem. **131**, 313 (1928).

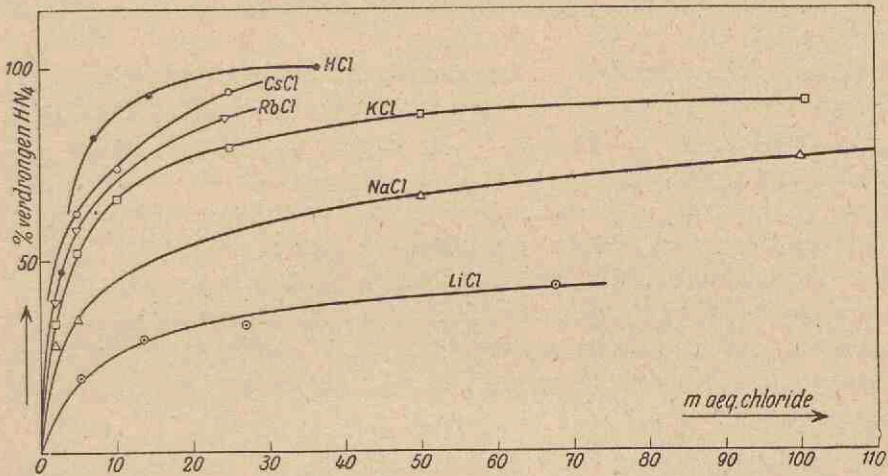
A. J. Rabinowitsch en V. A. Kargin, Zeitschr. phys. Chem. **143**, 21 (1929).

¹⁰⁾ R. Bradfield, Journ. Phys. Chem. **36**, 340 (1932).

¹¹⁾ E. J. W. Verweij en H. R. Kruyt, Zeitschr. phys. Chem. **167**, 312 (1934); zie ook E. J. W. Verweij, Diss. Utrecht (1934).

vinden, zoals bij toevoeging van NaNO_3 aan een AgJ -sol, dat Na^+ -ionen als tegenionen heeft, treedt dan ook vlokking op.

Uitwisseling en vlokking moeten dus beschouwd worden als twee verschijnselen, die elkaar dikwijls begeleiden. Wil men alleen de uitwisseling bestuderen, dan moet men dat dus doen bij electrolytconcentraties, die nog niet voldoende zijn voor de vlokking.



Figuur 1.

Verdringing van de tegenionen van een NH_4 -permutiet door de alkalichloriden, volgens Jenny.

B. De verdringingskracht der ionen.

Een eigenschap die vooral bij kleimineralen uitvoerig is onderzocht, is het verschil in verdringingskracht der verschillende ionen. In het algemeen vindt men grote verschillen in dit opzicht tussen eenwaardige ionen onderling. Hetzelfde geldt voor tweewaardige ionen onderling, terwijl deze als groep veelal een grotere verdringingskracht hebben dan de eenwaardige ionen. Uit het uitgebreide feitenmateriaal kiezen we als voorbeeld een onderzoek van Jenny¹²⁾, die bij een bepaald permutiet, dat het NH_4^+ -ion als tegenion had, voor de verdringingskracht de volgende reeks vindt:



Fig. 1 illustreert de grootte der verschillen. Voor de tweewaardige ionen vindt hij de reeks $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

Blijkbaar werken dus op de ionen, behalve electrostatische krachten, nog andere voor elke ionensoort specifieke krachten. Dat de kleinste

¹²⁾ H. Jenny, Journ. Phys. Chem. 36, 2217 (1932).

ionen het moeilijkst in de dubbellaag dringen, kan men begrijpen met behulp van beschouwingen over de hydratatieenergie. Een klein ion heeft een grotere hydratatieenergie dan een groot ion. De energie-daling is dus, bij doordringen in de dubbellaag, voor een klein ion niet zo groot als voor een groot ion. Büchner¹³⁾ en zijn leerlingen hebben getracht deze lyotrope effecten, die niet alleen bij de uitwisseling, maar ook bij de vlokking optreden, quantitatief te beschrijven met de z.g. „lyotrope getallen”.

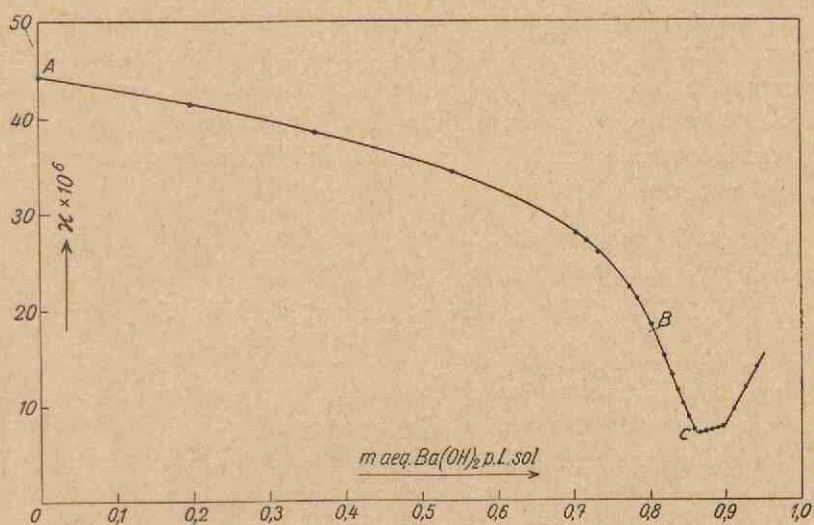
Behalve het verschil in verdringingskracht, heeft ook het verloop van de uitwisseling als functie van de toegevoegde hoeveelheid electrolyt, de vorm dus van de krommen in fig. 1, zeer de aandacht gehad. Het heeft niet aan pogingen ontbroken, om deze functie in mathematische vorm te brengen. Voor een uitvoerige discussie van de vele formules, die er op dit gebied bestaan, verwijzen wij naar Verweij¹⁴⁾. Door de zeer ingewikkelde structuur der gebruikte uitwisselingslichamen, voornamelijk kleimineralen, permutieten enz., is het feitenmateriaal dermate chaotisch, dat deze formules weinig bruikbaar hebben opgeleverd. Een goed inzicht in het verschijnsel zal alleen verkregen kunnen worden met behulp van een object, dat nauwkeurig gedefinieerd is.

4. Het doel, dat wij ons hadden gesteld, was het nauwkeurig nagaan van de ionenuitwisseling aan een object, waarvan de constituenten nauwkeurig bekend waren, volgens een methode die dat object onveranderd laat. Uit de onderzoekingen van Kruyt en zijn medewerkers is komen vast te staan, dat het negatief geladen AgJ-sol, wat eenvoud van bouw betreft, aan alle eisen voldoet. Door de ontwikkeling van de techniek der electro-dialyse is het mogelijk, het ruw bereide sol verregaand te zuiveren van vreemde electrolyten, zodat tenslotte een sol ontstaat, dat uitsluitend H⁺-ionen als tegenionen bevat. Het deeltje wordt daarbij negatief geladen, door adsorptie van J⁻-ionen, zodat HJ hier het peptiserend electrolyt is. De concentratie van het AgJ, de totale hoeveelheid H⁺-ionen en de totale hoeveelheid J⁻-ionen zijn gemakkelijk nauwkeurig te bepalen. Wij kozen dan ook het AgJ-sol als object van ons onderzoek. Weliswaar hebben reeds Verweij en Kruyt¹⁵⁾ de uitwisseling van dit sol bestudeerd, echter was toen de dialysetechniek nog niet zo gevorderd als thans, zodat de solen niet zo zuiver waren, terwijl bovendien de analytische methode werd gebruikt, waaraan, zoals wij reeds gezien hebben, bezwaren zijn verbonden. De tweede, potentiometrische

¹³⁾ E. H. Büchner, Koll. Zeitschr. 75, 1 (1936).

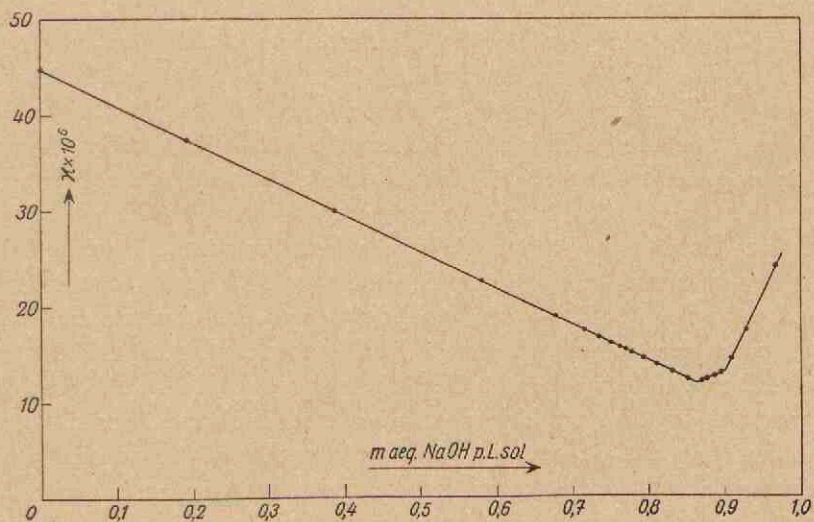
¹⁴⁾ E. J. W. Verweij, Chem. Weekblad 31, 789 (1934).

¹⁵⁾ E. J. W. Verweij en H. R. Kruyt, Zeitschr. phys. Chem. 167, 312 (1934).



Figuur 2.

Conductometrische titratie van een zuur AgI-sol (sol I) met Ba(OH)₂.

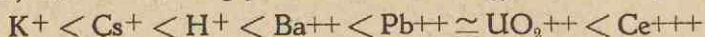


Figuur 3.

Conductometrische titratie van een zuur AgI-sol (sol I) met NaOH.

methode, komt hier in het geheel niet in aanmerking, daar, nog afgezien van de vraag of deze methode wel ooit bruikbaar is, Verweij reeds aantoonde, dat bij toevoeging van electrolyt een nauwelijks merkbare P_H -verandering optreedt. Wij kozen daarom de conductometrische methode. Juist omdat het uitgangssol het H^+ -ion als tegenion heeft, biedt deze methode, zoals wij in hoofdstuk III nader zullen zien, hier kans op succes.

5. De door Verweij en Kruyt gevonden verdringingskracht der ionen, bij hun uitwisselingsproeven met het AgJ -sol, verloopt als volgt:



Van de eenwaardige ionen heeft vooral het H^+ -ion een grote verdringingskracht. De twee- en driewaardige ionen verdringen weer zeer veel sterker dan de eenwaardige. De uitzonderingspositie van het H^+ -ion wordt ook als regel gevonden bij kleisoorten en aanverwante stoffen. Daar bij deze stoffen het H^+ -ion meestal potentiaalbepalend is, is dit zeer verklaarbaar. Bij het AgJ -sol echter is er een sterke aanwijzing, dat deze uitzonderingspositie van het H^+ -ion hier niet bestaat. Wij willen dit toelichten aan de hand van de figuren 2 en 3. Fig. 2 geeft weer de conductometrische titratie van een AgJ -sol met $Ba(OH)_2$. Fig. 3 de titratie van hetzelfde sol met $NaOH$. Bij de toevoeging van $Ba(OH)_2$ worden de H^+ -ionen uit het sol geneutraliseerd, zodat langzamerhand alle ionen door Ba^{++} -ionen worden vervangen. De neutralisatietak is hier vrij sterk gekromd. Aanvankelijk daalt het geleidingsvermogen langzaam, om later veel sneller af te nemen. In het begin worden blijkbaar H^+ -ionen geneutraliseerd, die slechts weinig tot het geleidingsvermogen bijdragen; dat zijn dus ionen die zich diep in de dubbellaag bevinden, waar de Ba^{++} -ionen, door de grote electrostatische krachten, het eerst doordringen. Pas tegen het einde van de neutralisatie komen de nagenoeg vrije H^+ -ionen aan de beurt. De titratie met $NaOH$ geeft echter een volmaakt rechte neutralisatietak. Wel is de helling van deze rechte veel kleiner dan bij de titratie van een sterk zuur met loog, hetgeen dus wijst op een kleine gemiddelde beweeglijkheid der H^+ -ionen, maar het feit dat de neutralisatietak een rechte is, wijst erop, dat de toegevoegde Na^+ -ionen zich gelijkelijk over dubbellaag en intermicellaire vloeistof verdelen, zodat er vermoedelijk geen verschil in verdringingskracht tussen het Na^+ -ion en het H^+ -ion bestaat. Gezien de grote zuiverheid van het AgJ -sol, die met de tegenwoordige hulpmiddelen bereikbaar is, was het dus de moeite waard, het uitwisselingsverschijnsel aan dit sol nog eens zo nauwkeurig mogelijk te onderzoeken.

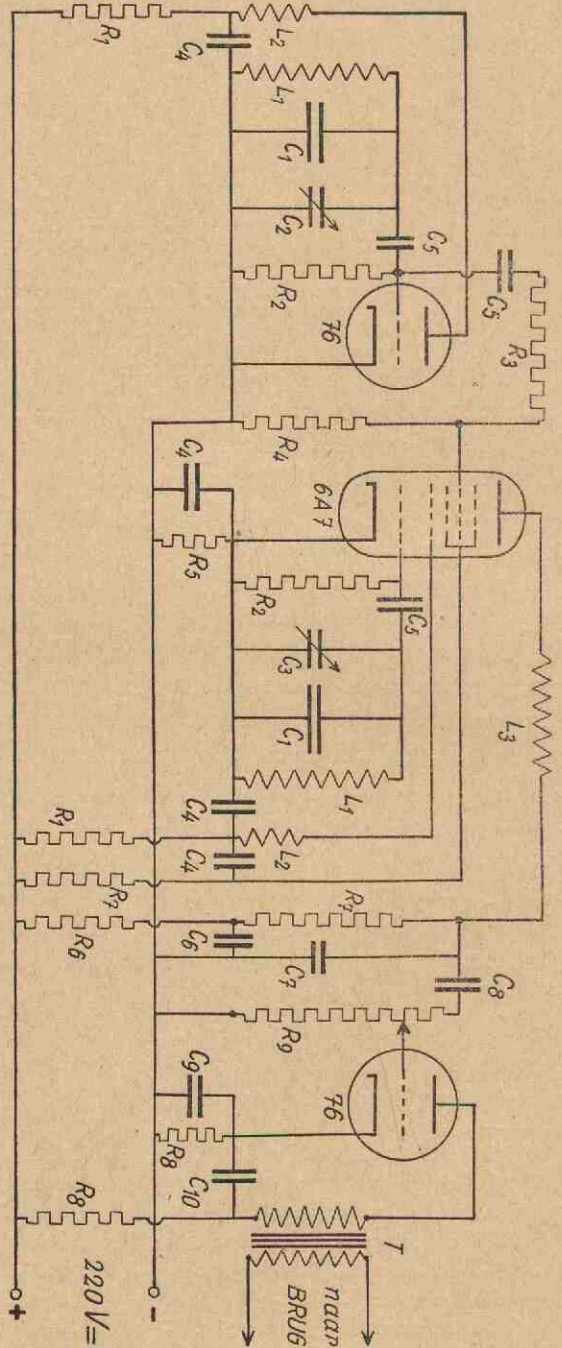
HOOFDSTUK II.

EXPERIMENTELE METHODIEK.

1. De geleidingsvermogenmetingen.

Deze werden uitgevoerd met een apparatuur, gebouwd volgens de principes van Jones en zijn medewerkers¹⁰⁾. In beginsel is het een gewone brug van Wheatstone, welke met wisselstroom wordt gevoed. Als wisselstroombron gebruikten wij een zwevingsgenerator, waarvan fig. 4 het schema geeft. Deze generator bevatte een Amerikaanse menglamp, type 6 A 7. Deze lamp bevat vijf roosters, waarvan de twee, die het dichtst bij de kathode gelegen zijn, als rooster en anode van een als generator geschakelde triode gebruikt kunnen worden. De frequentie van de generator was ongeveer 100 K.H. Het derde en vijfde rooster zijn inwendig doorverbonden en dienen als afscherming van het daartussen gelegen mengrooster. Dit mengrooster krijgt via de potentiometer R_3 R_4 een gedeelte van de wisselspanning toegevoerd, welke door een tweede generator wordt geleverd. Deze tweede generator bevatte een triode, type 76, en had een trillingskring, geheel gelijk aan die van de eerste generator. Met de variabele condensator C_3 kon echter de frequentie van de tweede generator gevarieerd worden tussen 91 en 100 K.H. In de anodekring van de menglamp ontstond zodoende de som- en verschilfrequentie van de beide trillingen. Met een hoogfrequentfilter, bestaande uit de smoorspoel L 3 en de condensator C_7 , werden de hogere frequenties onderdrukt, zodat een laagfrequente wisselspanning overbleef, waarvan de frequentie tussen 0 en 9000 Hertz kon worden gevarieerd.

- ¹⁰⁾ G. Jones en R. C. Josephs. J. Am. Chem. Soc. 50, 1049 (1928).
G. Jones en M. Bollinger. J. Am. Chem. Soc. 51, 2407 (1929).
G. Jones en M. Bollinger. J. Am. Chem. Soc. 53, 411 (1931).
G. Jones en M. Bollinger. J. Am. Chem. Soc. 53, 1207 (1931).
G. Jones en C. Bradshaw. J. Am. Chem. Soc. 55, 1780 (1933).
G. Jones en S. M. Christian. J. Am. Chem. Soc. 57, 272 (1935).
G. Jones en M. Bollinger. J. Am. Chem. Soc. 57, 280 (1935).
G. Jones en M. J. Prendergast. J. Am. Chem. Soc. 59, 731 (1937).



Figuur 4.

Schema van de zwevingsgenerator.

R ₁ =	30.000	Ω
R ₂ =	50.000	Ω
R ₃ =	1	MΩ
R ₄ =	0,5	MΩ
R ₅ =	300	Ω
R ₆ =	1.500	Ω
R ₇ =	100.000	Ω
R ₈ =	2.000	Ω
R ₉ =	0,5	MΩ

C ₁ =	500	μF
C ₂ =	100	μF
C ₃ =	10	μF
C ₄ =	0,1	μF
C ₅ =	250	μF
C ₆ =	2	μF
C ₇ =	400	μF
C ₈ =	5000	μF
C ₉ =	25	μF
C ₁₀ =	2	μF

- L₁ = zelfinductie van de trillingskringen
- L₂ = terugkoppelspoel
- L₃ = H.F. smoorspoel 0,2 Henry
- T = Transformator 3 : 1

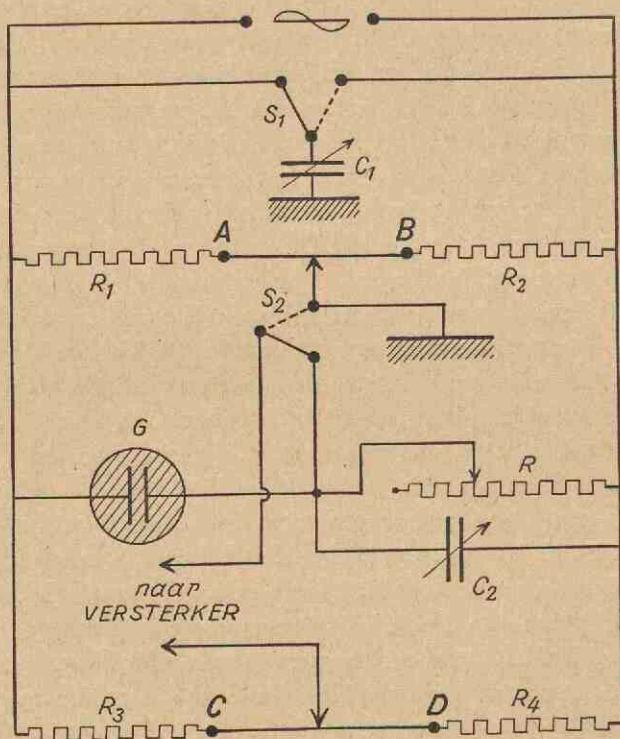
Deze wisselspanning werd nog door een triode, type 76, versterkt, en daarna via de transformator T aan de brug toegevoerd. Wij hadden de transformator voorzien van een secundaire wikkeling, die uit twee symmetrische helften bestond, zodanig gewikkeld, dat beide helften een zoveel mogelijk gelijke capaciteit t.o.v. aarde hadden. Een nog overgebleven kleine asymmetrie werd in de brugschakeling zelf gecompenseerd. Met de potentiometer R_9 kon de afgegeven wisselspanning op het gewenste niveau worden ingesteld. De maximale output bedroeg bij 50 Hertz 10 Volt, en nam met toenemende frequentie af tot 2 Volt bij 9000 Hertz. Voor de meting was dit geen bezwaar, daar bij een brugspanning van 2 Volt de gevoeligheid nog uitstekend was. De totale brugweerstand tussen de eindpunten van de secundaire bedroeg gemiddeld ongeveer 1000 Ω . In verband met deze lage weerstand had de transformator T een wikkilverhouding tussen primaire en secundaire, van 3 : 1. Bij deze verhouding is de energieafgifte van de eindtriode aan de brug zo gunstig mogelijk. De generatoren met versterker waren ingebouwd in een metalen kast, die geaard was. De frequentieijking geschiedde met behulp van een toongenerator, die ons voor dit doel door de N.V. Philips ter beschikking was gesteld. *) Bij deze ijking stelden wij vast, dat de gehele frequentieschaal een weinig verschoof, als de voedingspanning veranderde. Deze spanning betrokken wij uit het wisselstroomnet via een gelijkrichter, welke niet gestabiliseerd was, en dus gevoelig was voor netspanningsvariaties. Wij hebben daarom parallel aan de trillingskring van de menglampgenerator een kleine variabele capaciteit C_3 van maximaal 10 $\mu\mu F$ aangebracht. Wanneer met deze condensator één punt der schaal kloppend gemaakt was, bleek de gehele schaal weer in orde te zijn, zelfs bij spanningsvariaties tot 15 % toe. Als ijkpunt gebruikten we een frequentie van 435 Hertz, geleverd door een normale stemvork. Het voordeel van een dergelijke zwevingsgenerator bestaat in de continue regelbaarheid der frequentie. Daar nauwkeurige geleidingsvermogenmetingen steeds bij meerdere frequenties moeten worden uitgevoerd, is dit een groot gemak. De afgeleverde wisselspanning bevat bovendien betrekkelijk weinig boventonen, waardoor een zeer scherp minimum in de brug verkregen kan worden.

Fig. 5 toont de schakeling van de brug. De biflair gewikkelde weerstanden R_3 en R_4 vormden de ene tak van de brug. Ze werden in een gelijkstroombrug tot op 0.2 % aan elkaar gelijk gemaakt, en waren ongeveer 1000 Ω groot. Door middel van een glijcontact langs de schuif-

*) Wij betuigen onze dank aan de N.V. Philips, speciaal aan Ir. Th. J. Weijers, die hiervoor zorgde.

draad CD, die een weerstand van 0.5Ω had, kon het midden zeer nauwkeurig worden ingesteld.

De andere tak van de brug bevatte enerzijds de meetcel G , anderzijds de weerstandsbank R , waaraan de variabele capaciteit C_2 parallel geschakeld was. De weerstandsbank was er een van de Fa. Bleeker te Utrecht en bevatte 5 decaden, en wel van 0.1, 1, 10, 100 en 1000 Ω . Vergelijking met banken van bekend buitenlands fabrikaat toonde aan, dat deze bank aan hoge eisen voldeed. De correctie, die moest worden aangebracht



Figuur 5.
Schema van de meetbrug.

voor frequenties boven 1000 Hertz, was gering. Bij de hoogste frequentie, die wij toepasten, n.l. 4000 Hertz, bedroeg deze 1.5‰ . Wij bepaalden deze correctie door vergelijking met enkele Loewe-staafweerstand. Deze weerstanden bestaan uit een in vacuüm aangebracht glasstaafje, waarop een zeer dun metaallaagje is neergeslagen. Voor laagfrequente wisselspanningen tot 10.000 Hertz kunnen ze als absoluut frequentie-onafhankelijk worden beschouwd. Behalve over de weerstandsbank R , be-

schikten we nog over enkele vaste weerstanden, waardoor we weerstanden tot 120.000 Ω konden meten.

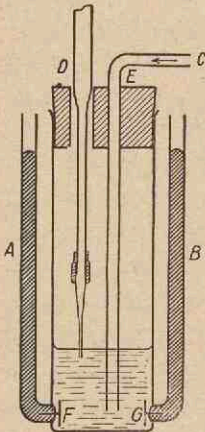
De weerstand van de meetcel is geen zuivere Ohmse weerstand. De cel is op te vatten als een weerstand, waarmede een zeer grote capaciteit in serie is geschakeld. De brug is dan ook slechts in evenwicht te brengen, als ook de andere kant van deze tak een capaciteit bevat. Daar een seriecacapaciteit veel te groot zou worden, neemt men hiervoor steeds een parallelcapaciteit. Weliswaar is dan de weerstand R niet precies gelijk aan die van de cel, doch zoals we zullen zien, kan deze fout geëlimineerd worden, door de weerstandsmeting bij meerdere frequenties uit te voeren, en daarna naar oneindig hoge frequentie te extrapoleren. Als capaciteit C_2 gebruikten wij een condensatorbank, die een variabele condensator van 1000 $\mu\mu F$ bevatte, en waaraan vaste capaciteiten parallel konden worden geschakeld, tot een maximum van 20.000 $\mu\mu F$. Als nulinstrument gebruikten we een telefoon, welke de brugspanning, ter verhoging van de gevoeligheid, toegevoerd kreeg via een tweetrapsversterker.

De brug bevatte nog een derde tak, die evenals de eerste tak uit twee gelijke weerstanden R_1 en R_2 van $\pm 1000 \Omega$ bestond. Deze tak diende om het midden der brug op dezelfde potentiaal te brengen, waarop de waarnemer zich bevindt, n.l. op aardpotentiaal. Oncontroleerbare capaciteiten tussen de waarnemer en de brug, die anders zouden kunnen ontstaan, worden daardoor vermeden. In dit verband was het ook zeer nuttig, dat onze weerstandsbank van een gearde metalen bovenplaat was voorzien. De instelling van het midden tussen R_1 en R_2 geschiedde na omschakeling van de schakelaar S_2 , met behulp van het glijcontact op de schuifdraad AB . De condensator C_1 , welke een maximale capaciteit van 500 $\mu\mu F$ had, diende om de boven reeds genoemde capaciteieve asymmetrie in de brugvoeding te compenseren. Met de schakelaar S_1 kon C_1 parallel aan R_1 of R_2 geschakeld worden. Door ompoling van de voedingspanning van de brug kan men n.l. controleren, of de telefoon wisselspanningen bereiken buiten de brug om, b.v. door inductie. Indien dit n.l. het geval is, zal men na ompoling een ander minimum vinden. Daarbij moet dan natuurlijk de capaciteit C_1 mede omgepoold worden. De nauwkeurigheid die men met deze apparatuur kan bereiken, is zeer hoog, en was dan ook voor het gestelde doel meer dan voldoende.

2. De meetcellen.

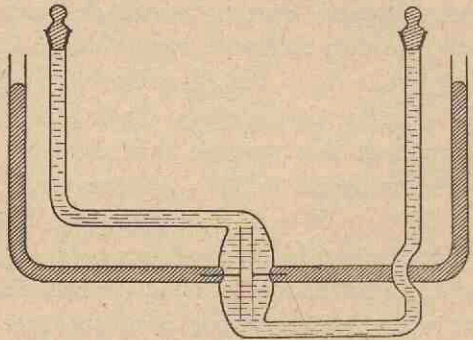
De geleidingsvermogen-titraties werden uitgevoerd in titratiecellen van een zeer eenvoudig type (fig. 6). Wij hadden er twee in gebruik. Bij

de cel van fig. 6 bedroeg de afstand tussen de beide platinaelectroden F en G, die een oppervlak van $\pm 1 \text{ cm}^2$ hadden, ongeveer 3 cm. Een tweede, soortgelijke cel, had een electrodenafstand van ongeveer 0.5 cm. Het contact met de electroden werd op de gebruikelijke manier met behulp van twee kwikzuiltjes tot stand gebracht. De cellen werden steeds met 25 cc proefvloeistof gevuld. Behalve deze titratiecellen hadden we nog een cel van het type van fig. 7 in gebruik. Deze had zeer grote electroden (oppervlak $\pm 12 \text{ cm}^2$) op korte afstand ($\pm 1.5 \text{ mm}$) en diende voor de controle van de kwaliteit van het dubbelgedestilleerde water, dat we voor alle proeven gebruikten. De grote afstand tussen vulbuisjes en contactbuisjes aan weerskanten, bij dit type cel, dient hier ter vermindering van het z.g. Parker-effect¹⁷⁾. Deze buisjes hebben een zekere capaciteit t.o.v. elkaar. In serie met deze capaciteit



Figuur 6.
Titratiecel.

is geschakeld de weerstand van de thermostaatvloeistof. Dientengevolge is deze capaciteit niet verliesvrij, waardoor een kleine fout in de meting ontstaat, speciaal als hoge weerstanden worden gemeten. Door de grote afstand van de buisjes wordt dit effect verminderd. Een tweede verbetering kan men verkrijgen door als thermostaatvloeistof olie te gebruiken. Wij hebben dit laatste middel niet behoeven toe te passen. Voor enkele metingen (n.l. bij de bezinkings- en dialyseproeven, zie hoofdstuk III) hebben we een dompelcel toegepast, volgens fig. 8. De electroden van deze cel waren door een glazen omhulsel afgeschermd, en bij plaatsing in een nauwsluitend vloglasje kon voor een meting met enkele cc worden volstaan.



Figuur 7.

Geleidingsvermogen­cel met verminderd Parker-effect.

De electroden der cellen, uitgezonderd die welke we voor de controle van het water gebruikten, waren zwak geplatineerd ($\pm \frac{1}{2}$ Coulomb per

¹⁷⁾ H. C. Parker, J. Am. Chem. Soc. 45, 1366, 2017 (1923).

cm²). Zoals wij reeds opmerkten, is n.l. de cel op te vatten als een weerstand, waarmede een grote capaciteit in serie is geschakeld. Dit wordt veroorzaakt door het polarisatie-effect, dat door platinering der electroden verminderd kan worden. Evenwel bleek het polarisatie-effect, ondanks de platinering, toch niet verwaarloosbaar te zijn. Door Warburg¹⁸⁾ is het polarisatie-effect reeds onderzocht, terwijl Jones en Christian¹⁹⁾ aangetoond hebben, dat dit effect op een eenvoudige manier te elimineren is. Tussen de gemeten weerstand bij frequentie n , R_n , en de werkelijke weerstand R_∞ bestaat n.l. de betrekking $R_n = R_\infty + \frac{B}{\sqrt{n}}$, waarin B een constante. Men leidt hieruit gemakkelijk af, dat dan $R_n - R_{4n} = R_{4n} - R_\infty$. Door dus de meting bij twee frequenties, b.v. $n = 1000$ en $n = 4000$ uit te voeren, is de werkelijke weerstand te berekenen. De aldus gevonden correctie bedroeg voor weerstanden boven 5000Ω nooit meer dan 0.2% en nam bij afnemende weerstand geleidelijk toe tot maximaal 1.5% .

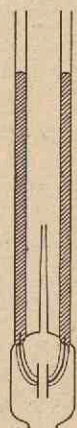


Fig. 8.
Dompel-cel.

Voor metingen in absolute maat is het noodzakelijk de celconstante nauwkeurig te kennen. Onder de celconstante zullen we hier verstaan het getal waarmede men het gemeten geleidingsvermogen (σ) moet vermenigvuldigen om het specifieke geleidingsvermogen (κ) te krijgen. Daar de celconstanten der verschillende cellen sterk uiteenliepen, hebben wij bij de ijking nog enkele cellen van het type van fig. 7 gebruikt, die zo geconstrueerd waren, dat de celconstanten met niet te grote intervallen op elkaar aansloten. We ijkten de cellen eerst onderling met geschikt gekozen KCl-oplossingen, waarna enkele van de cellen, waaronder de eerste titratiecel, absoluut werden geijkt met behulp van de ijkoplossingen, aangegeven door Jones en Prendergast²⁰⁾. De ijkingen en alle metingen werden uitgevoerd bij een temperatuur van 25°C . De cellen werden daartoe geplaatst in een waterthermostaat met gasreguleur, welke de temperatuur binnen vrij nauwe grenzen constant hield ($25^\circ \pm 0.02^\circ$).

3. De titraties.

De titratiecellen werden, zoals reeds gezegd, steeds met 25 cc proefvloeistof gevuld. Voor elke titratie werd gedurende ± 15 minuten koolzuurvrije lucht doorgeleid. Bij de titratiecel van fig. 6 geschiedde zulks

¹⁸⁾ E. Warburg, Wied. Ann. 67, 493 (1899).

¹⁹⁾ G. Jones en S. M. Christian, loc. cit. pag. 15.

²⁰⁾ G. Jones en M. J. Prendergast, loc. cit. pag. 15.

door middel van het doorleidbuisje C, dat dan tijdens een meting even uit de vloeistof werd getrokken. De andere titratiecel had een vast ingebouwd doorleidbuisje. Het titreren zelf vond plaats uit microbureten van het normale type. Een verfijning werd bereikt, door met behulp van een ventielslangetje een fijn uitgetrokken capillair over de punt van de buret te schuiven. We konden daardoor druppels van 0.01 cc toevoegen. In vele gevallen echter titreerden we met de punt van de capillair enkele millimeters in de vloeistof. Contrôlemetingen toonden aan, dat geen last werd ondervonden van diffusie in of uit de capillair. Het voordeel van deze methode is, dat men willekeurige hoeveelheden kan toevoegen. Alleen in gevallen, waar met sterk vlokkende electrolyten werd gewerkt, moesten we, om verstopping te voorkomen, de capillair uit de vloeistof trekken. De koolzuurvrije luchtstroom zorgde voor een snelle menging gedurende elke toevoeging.

Bij het toevoegen van de vloeistof uit de buret verdunt men de celinhoud. Voegt men b.v. aan de 25 cc vloeistof die de cel oorspronkelijk bevat, a cc toe, dan zal het gemeten geleidingsvermogen door de verdunning kleiner worden. Het geleidingsvermogen zou, als men het volume weer tot 25 cc zou terugbrengen, met de factor $\frac{25+a}{25}$ vermenigvuldigd moeten worden. Deze factor was bij onze titraties maximaal 1.1, wat dus een verdunning van 10% betekent. Bovendien neemt de celconstante een weinig af. Door veel vloeistof in de cel te doen kan men dit effect verwaarloosbaar klein maken. Daar wij echter met vrij geconcentreerde solen werkten, waarvan de voorraad beperkt was, konden we ons deze luxe niet veroorloven. We bepaalden daarom experimenteel, door toevoeging van een KCl-oplossing aan dezelfde oplossing in de cel, met welke factor het gemeten geleidingsvermogen moest worden vermenigvuldigd, om het geleidingsvermogen bij onveranderde celconstante te krijgen. Deze factor, vermenigvuldigd met de verdunningsfactor, gaf ons dus een totale correctiefactor, die wij grafisch als functie van de toegevoegde hoeveelheid uitzetten.

Een meting verliep nu dus als volgt: Bepaald werden eerst R_{1000} en R_{4000} . Nadat deze weerstanden gecorrigeerd waren voor de frequentieafhankelijkheid van de weerstandsbank, werd de werkelijke weerstand berekend met de betrekking $R_{1000} - R_{4000} = R_{4000} - R_{\infty}$. Het geleidingsvermogen $\frac{1}{R_{\infty}}$ werd dan vermenigvuldigd met de totale correctiefactor, waarna nog met de celconstante werd vermenigvuldigd.

Wij controleerden tenslotte de gehele apparatuur, door het aequiva-

lent geleidingsvermogen te bepalen van enkele electrolyten, o.a. van HCl, HNO₃, NaNO₃ en Ba(NO₃)₂. In alle gevallen stemden de gevonden waarden tot op 0.3 % overeen met de opgaven uit de literatuur. De nauwkeurigheid van het hele systeem kon dus voor het gestelde doel als volkomen bevredigend worden beschouwd.

4. De P_H - en P_J -metingen.

Deze metingen werden uitgevoerd met het driewegkraanapparaatje, zoals dit door De Bruyn is aangegeven ²¹⁾. Als spervloeistof gebruikten we een verzadigde KCl-oplossing. Voor de P_H -meting diende een Coleman-glaselectrode, terwijl we voor de P_J -metingen, AgJ-electroden gebruikten. Deze werden vervaardigd volgens de methode, door De Bruyn ²¹⁾ aangegeven. Voor de ijking van de glaselectrode gebruikten we bufferoplossingen volgens Mc. Illvaine ²²⁾. De ijking der AgJ-electroden geschiedde met verdunde KJ-oplossingen. De E.M.K.-metingen werden verricht met een triode-electrometer. Deze was ongeveer gebouwd volgens de door De Bruyn ²¹⁾ aangegeven principes. Het apparaat bevatte een Philips-electrometertriode, type 4060 *), in de anodekring waarvan een spiegelgalvanometer (Leijbold) was opgenomen. De gevoeligheid van deze galvanometer was zodanig, dat E.M.K.-verschillen van 0.1 mV nog konden worden afgelezen. De potentiometerstroom werd ingesteld met behulp van een Westoncel, die via een aparte galvanometer op een vaste shunt van de potentiometer werd aangesloten. Zonder omschakeling konden we daardoor de potentiometerstroom voortdurend controleren.

5. Het AgJ-sol.

De solen, die wij voor onze proeven gebruikten, werden op de gebruikelijke wijze bereid uit AgNO₃ en KJ (overmaat KJ 10 %).

50 mmol AgNO₃ en 55 mmol KJ werden elk in 400 cc dubbelgedestilleerd water opgelost. De AgNO₃-oplossing werd daarna snel uitgegoten in de KJ-oplossing, waarna door enkele malen snel overschenken goed werd gemengd. Aldus ontstaat een negatief geladen AgJ-sol, met het K⁺-ion als tegenion, terwijl verder nog een grote hoeveelheid KNO₃ aanwezig is. Door electrodialyse werd vervolgens het sol van vreemde electrolyten gezuiverd. Voor deze dialyse gebruikten

²¹⁾ H. de Bruyn, Diss. Utrecht (1938); Rec. Trav. Chim. 61, 1 (1942).

²²⁾ Mc. Illvaine, J. Biol. Chem. 49, 183 (1931).

*) Deze lamp werd ons door de N.V. Philips ter beschikking gesteld, waarvoor wij hier onze dank uitspreken.

we een electrolysator volgens De Bruyn en Troelstra²³⁾. De spanning voor de dialysator verkregen wij uit het wisselstroomnet, door middel van een gelijkrichter, die maximaal 270 Volt bij 50 mA kon leveren. Het oorspronkelijk aanwezige tegenion, n.l. het K^+ -ion, wordt bij de dialyse vervangen door het H^+ -ion. Na een dialyse van 48 tot 72 uur bij ± 50 Volt, werd het sol door electrodecantatie geconcentreerd. Nadat een tiental van deze porties waren verzameld, werd het aldus verkregen sol nogmaals gedurende 3 tot 4 dagen gedialyseerd bij 220 Volt, tot de stroomsterkte niet meer veranderde. Na enkele maanden werd het sol, dat in een pyrexkolf bewaard werd, in gebruik genomen. De zuiverheid van het sol kan, zoals door De Bruyn en Overbeek²⁴⁾ is aangetoond, gecontroleerd worden door conductometrische titratie met NaOH en door potentiometrische titratie met $AgNO_3$. Men bepaalt daarmee de totale H^+ - en J^- -concentratie in het sol. Deze stemden bij onze solen binnen nauwe grenzen overeen. Zoals fig. 3 doet zien, bevat de NaOH-titratiekromme twee omslagpunten. Het rechte stuk tussen beide punten wordt volgens Tattje²⁵⁾ veroorzaakt door kiezelzuur, dat uit het glaswerk, bij de vervaardiging en het bewaren der solen gebruikt, is opgenomen.

Wanneer wij een sol moesten neutraliseren, deden wij dit steeds door toevoeging van loog tot aan het eerste omslagpunt.

²³⁾ H. de Bruyn en S. A. Troelstra, Koll. Zeitschr. 84, 192 (1938).

²⁴⁾ H. de Bruyn en J. Th. G. Overbeek, Koll. Zeitschr. 84, 186 (1938).

²⁵⁾ P. H. E. Tattje, Diss. Utrecht (1942), blz. 29.

HOOFDSTUK III.

EXPERIMENTELE RESULTATEN.

1. Zoals reeds in hoofdstuk I werd uiteengezet, is het waarschijnlijk, dat het H^+ -ion en het Na^+ -ion een even grote verdringingskracht bezitten. We hadden ons daarom ten doel gesteld, dit experimenteel aan te tonen. Alvorens tot een bespreking van het experimentele materiaal over te gaan, willen we eerst trachten een inzicht te verkrijgen in de verschijnselen, die optreden bij de verdringing van het H^+ -ion door het Na^+ -ion en omgekeerd.

A. De verdringing van het H^+ -ion door het Na^+ -ion.

Deze kunnen wij tot stand brengen, door aan een scherp gedialyseerd AgJ-sol, dat dus het H^+ -ion als tegenion bevat, $NaNO_3$ toe te voegen. De vraag is nu, wat er dan met het geleidingsvermogen kan gebeuren. Teneinde dit te kunnen nagaan, denken we ons het geleidingsvermogen van het zure sol gesplitst in twee delen, n.l. de bijdrage van de micellen en hun tegenionen, het z.g. micellaire geleidingsvermogen, dat we met κ_m zullen aanduiden, en de bijdrage van de intermicellaire vloeistof, die we met κ_i zullen aanduiden. Deze intermicellaire vloeistof bestaat bij het zure sol dus uit HJ.

Voegen we nu $NaNO_3$ toe, dan kunnen veranderingen optreden in κ_i en κ_m . Beschouwen we eerst de verandering van κ_i . Stel we voegen c_t aequivalenten $NaNO_3$ per cm^3 toe. Wanneer er in het sol niets zou gebeuren, dan zou deze toevoeging geheel ten goede komen aan het geleidingsvermogen der intermicellaire vloeistof. Noemen we het oorspronkelijk geleidingsvermogen van het sol κ_0 , dan zou dus het geleidingsvermogen lineair moeten toenemen volgens de betrekking:

$$\kappa = \kappa_0 + c_t (u_{Na} + u_{NO_3})$$

waarin u_{Na} en u_{NO_3} de beweeglijkheden resp. van het Na^+ -ion en het NO_3^- -ion voorstellen. We zouden dus krijgen de rechte a (fig. 9A). Vindt echter uitwisseling plaats, dan wordt een deel der Na^+ -ionen,

die zijn toegevoegd, aan de intermicellaire vloeistof onttrokken en vervangen door H^+ -ionen, afkomstig uit de dubbellaag der micellen. Bedraagt de uitgewisselde hoeveelheid c_u aequivalenten per cm^3 , dan is dus een extra stijging van κ_i te verwachten, groot:

$$c_u (u_H - u_{Na})$$

Inmiddels verandert echter ook κ_m . Het zure sol gaat bij de uitwisseling immers geleidelijk aan in een Na-sol over, d.w.z. in een sol dat Na^+ -ionen als tegenionen bevat. Daar de beweeglijkheid der tegenionen en de electrophorese snelheid bij een Na-sol aanzienlijk kleiner zijn dan bij een H-sol²⁰⁾, zal dus κ_m afnemen met een bedrag, dat we met $\Delta \kappa_m$ zullen aanduiden. Voor het totale geleidingsvermogen vinden we dan:

$$\kappa = \kappa_0 + c_t (u_{Na} + u_{NO_3}) + c_u (u_H - u_{Na}) - \Delta \kappa_m \quad (1)$$

De beide laatste termen, die dus een gevolg zijn van de uitwisseling, zullen we tezamen aanduiden met $\Delta \kappa$. Inderdaad vinden we, zoals bij de bespreking van de proeven zal blijken, een geleidingsvermogenstoename volgens lijn b. Voor de bepaling van $\Delta \kappa$ is uiteraard de lijn a noodzakelijk. Deze is echter niet te meten, daar bij toevoeging van $NaNO_3$ steeds uitwisseling zal plaats vinden. Het is echter wel mogelijk om een lijn a' te bepalen, die dezelfde helling moet hebben als lijn a. Neutraliseren we n.l. het zure sol met NaOH, zodat we een Na-sol krijgen, en voegen we vervolgens $NaNO_3$ toe, dan kan geen uitwisseling plaats vinden. Inderdaad vinden we dan een rechte, waarvan het beginpunt onder κ_0 ligt, daar het Na-sol een kleiner geleidingsvermogen heeft dan het H-sol. Verschuiven we nu deze rechte naar het beginpunt van lijn b, dan moet het op deze wijze dus mogelijk zijn $\Delta \kappa$ te bepalen.

B. De verdringing van het Na^+ -ion door het H^+ -ion.

We kunnen die tot stand brengen, door het zure sol eerst met NaOH te neutraliseren en vervolgens HNO_3 toe te voegen. Op analoge wijze redenerend als boven, vinden we voor κ , als er geen uitwisseling zou plaats vinden:

$$\kappa = \kappa_0 + c_t (u_H + u_{NO_3})$$

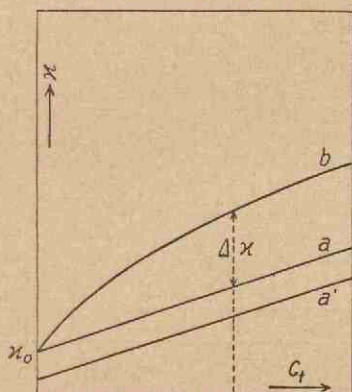
Is er wel uitwisseling, dan wordt een deel der H^+ -ionen aan de intermicellaire vloeistof onttrokken, en vervangen door Na^+ -ionen, zodat

²⁰⁾ Zie b.v. P. H. E. Tattje, Diss. Utrecht (1942), blz. 75 en 76.

κ_i een daling zal ondergaan, groot: $c_u (u_H - u_{Na})$. Ook κ_m zal een verandering ondergaan, ditmaal echter een stijging, die we weer $\Delta \kappa_m$ noemen. Voor κ krijgen we dus:

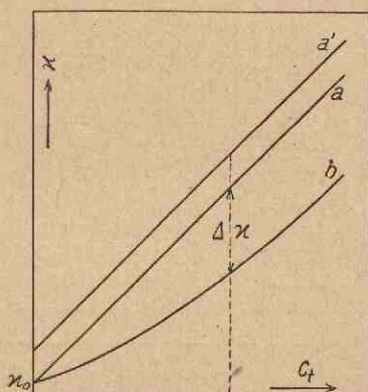
$$\kappa = \kappa_0 + c_t (u_H + u_{NO_3}) - c_u (u_H - u_{Na}) + \Delta \kappa_m \quad (2)$$

Ook hier is $\Delta \kappa$ weer te meten, door als vergelijkinglijn a' te gebruiken, de lijn, die verkregen wordt door het H-sol met HNO_3 te titreren (fig. 9B). Uit (1) en (2) volgt onmiddellijk, dat bij gelijke verdringingskracht van het H^+ -ion en het Na^+ -ion, de twee krommen, die we krijgen door $\Delta \kappa$ als functie van c_t uit te zetten, elkaar zullen moeten dekken. We hebben dus getracht dit te verifiëren.



Figuur 9A.

Te verwachten effect bij de verdringing van H^+ door Na^+ .



Figuur 9B.

Te verwachten effect bij de verdringing van Na^+ door H^+ .

2. Wij voerden de onder A en B genoemde proeven uit met sol I, dat een vrij hoge concentratie had, n.l. 367 mmol AgJ per liter. De totale hoeveelheid H^+ -ionen, gevonden door titratie met NaOH, bedroeg 0.863 m aeq. per liter sol.

Tabel I A geeft de gemeten waarden voor proef A, tabel I B die voor proef B.

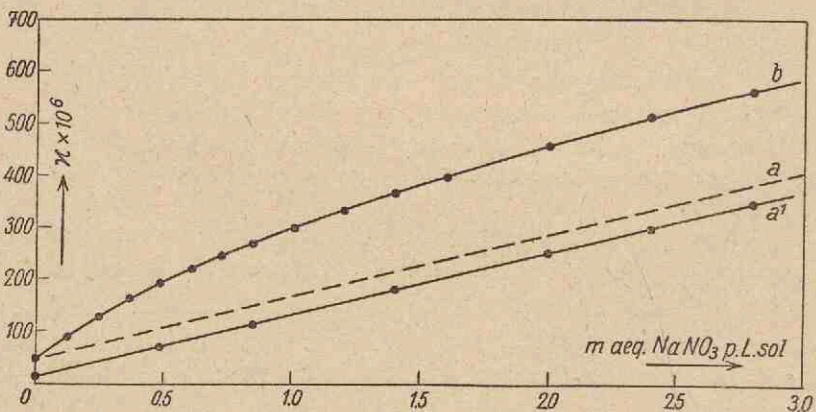
Kolom 1 geeft de toegevoegde hoeveelheid electrolyt in m aeq. per L sol, kolom 2 de bijbehorende waarde van κ . Kolom 3 van tabel I A geeft de κ -waarden, verkregen door aan het met NaOH geneutraliseerde sol $NaNO_3$ toe te voegen. Deze getallen werden bepaald door de gemeten κ -waarden op sterk vergrote schaal tegen c_t uit te zetten en daarna door grafische interpolatie de bij kolom 1 behorende κ -waarden te be-

palen. Kolom 3 van tabel I B werd op dezelfde manier gevonden. Kolom 4 tenslotte geeft Δx , berekend uit de kolommen 2 en 3. *)

TABEL IA.

TABEL IB.

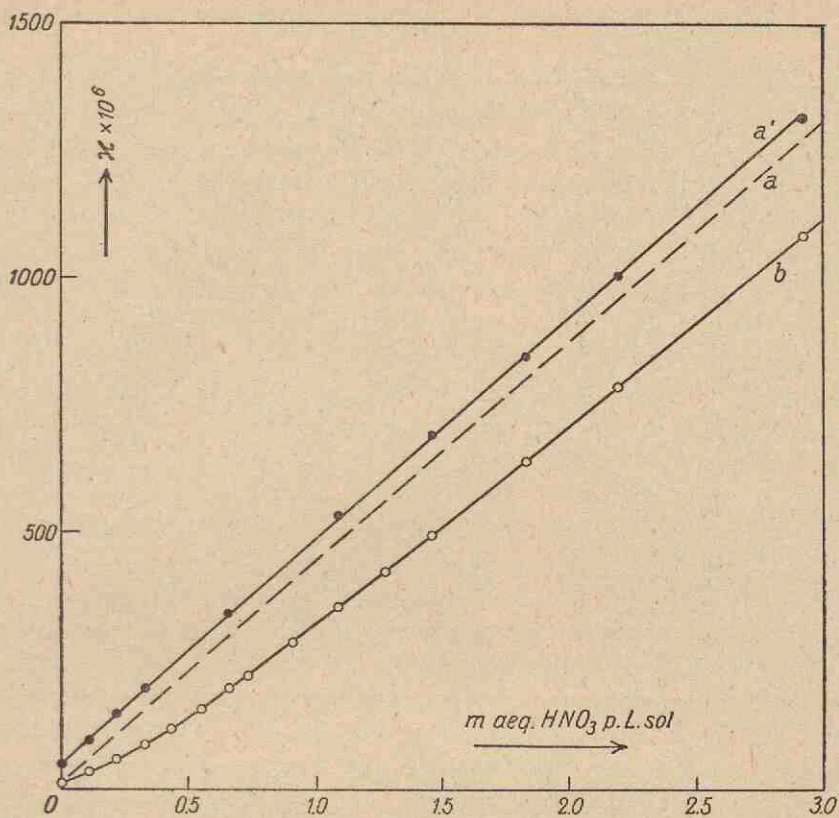
1	2	3	4	1	2	3	4
c_t NaNO ₃	$x \times 10^6$	Na-sol + NaNO ₃	$\Delta x \times 10^6$	c_t HNO ₃	$x \times 10^6$	H-sol + HNO ₃	$\Delta x \times 10^6$
0.000	45.1	12.5	0.0	0.000	12.6	45.9	0.0
0.120	88.6	26.2	29.8	0.110	31.1	95.0	30.6
0.240	127.0	40.6	53.8	0.219	56.9	143.0	52.8
0.360	161.0	55.2	73.2	0.329	86.8	196.0	76.0
0.480	191.8	70.0	89.2	0.438	119.9	241.0	87.8
0.600	219.2	84.2	102.4	0.548	155.5	290.0	101.2
0.720	245.2	99.0	113.6	0.657	192.6	340.0	114.1
0.840	269.5	113.5	123.4	0.730	218.8	371.3	119.2
1.000	299.2	133.0	133.6	0.913	284.5	455.0	137.2
1.200	333.8	157.0	144.2	1.095	353.8	533.0	145.9
1.400	366.2	181.0	152.6	1.278	423.5	614.0	157.2
1.600	398.0	205.8	159.6	1.460	495.0	693.5	165.2
2.000	456.0	253.2	170.2	1.826	641.0	849.0	174.7
2.400	512.0	300.0	179.4	2.190	789.0	1008.0	185.7
2.800	564.0	348.0	183.4	2.920	1085.0	1318.0	199.7
3.400	642.0	417.3	192.1	3.650	1384.0	1630.0	212.7
4.000	717.0	487.8	196.6	4.380	1679.0	1930.0	217.7
4.800	812.5	579.0	200.9				



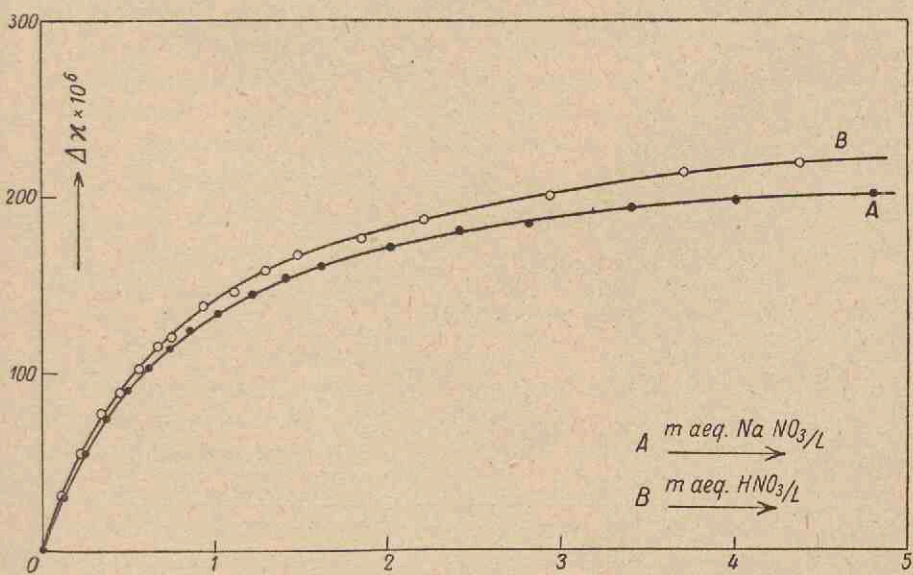
Figuur 10.

Verdringing van H⁺ door Na⁺.

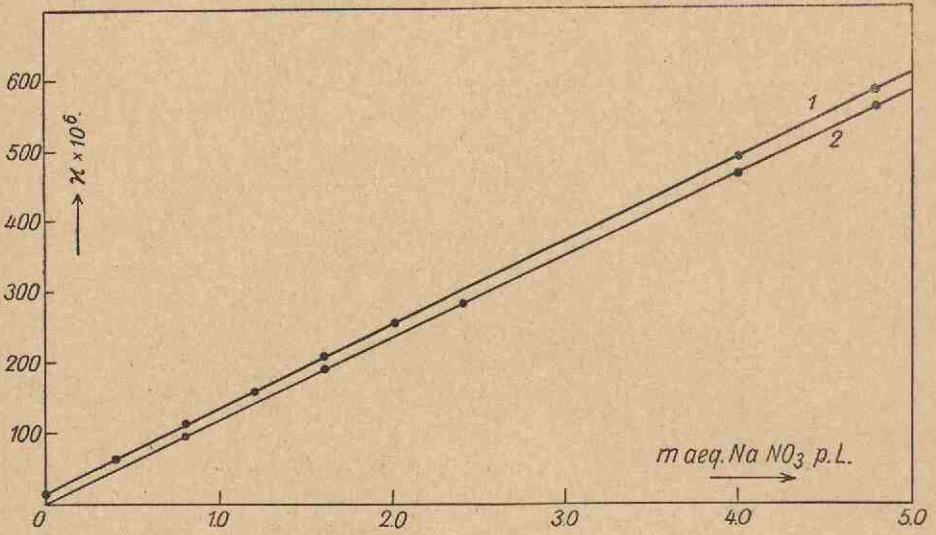
*) De getallen van kolom 2 werden verminderd met die van kolom 3. Kolom 4 is dan bij tabel IA gelijk aan dit verschil verminderd met (45.1—12.5), bij tabel IB verminderd met (12.6—45.9). In het laatste geval is Δx negatief, zodat kolom 4 hier de absolute waarde van Δx geeft.



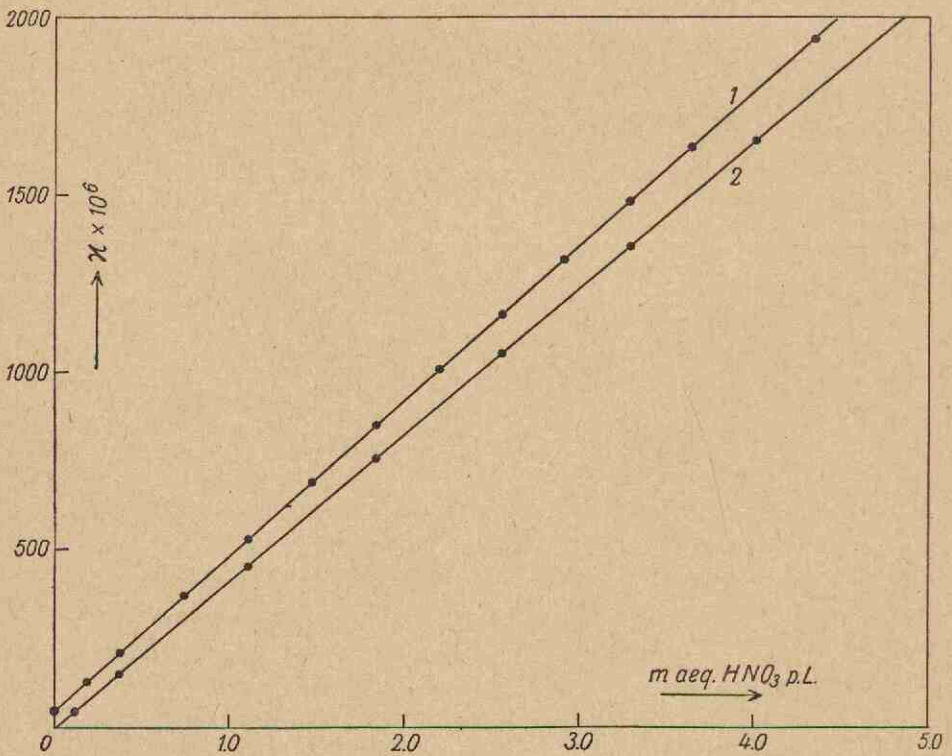
Figuur 11. Verdringing van Na^+ door H^+ .



Figuur 12. $\Delta\kappa$ -crommen, afgeleid uit fig. 10 en fig. 11.



Figuur 13. Toename van κ bij toevoeging van NaNO_3 aan een Na-sol (1) en aan water (2).



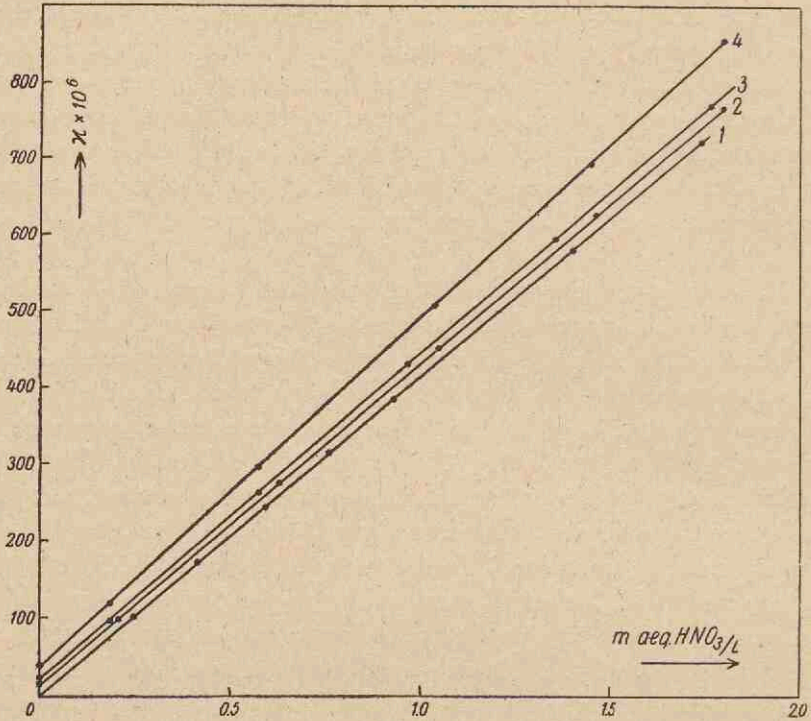
Figuur 14. Toename van κ bij toevoeging van HNO_3 aan een H-sol (1) en aan water (2).

Ter illustratie van onze overwegingen sub 1 van dit hoofdstuk hebben wij in de figuren 10 en 11 de κ -waarden uit de kolommen 2 en 3 uitgezet tegen c_t . Teneinde $\Delta\kappa$ goed te laten uitkomen, lopen deze grafieken slechts tot 3 m aeq. p. L, hoewel tabel I A loopt tot $c_t = 4.80$ en tabel I B tot $c_t = 4.38$ m aeq. Fig. 12 geeft tenslotte voor beide proeven $\Delta\kappa$ als functie van c_t . Daarbij blijkt dus, dat deze krommen elkaar niet dekken, doch nog een verschil van ongeveer 10% vertonen.

3. Bij de bepaling der vergelijkingslijnen van de proeven A en B was ons een verschijnsel opgevallen, dat door de figuren 13 en 14 geïllustreerd wordt. De rechte 1 in fig. 13 is de vergelijkingslijn van proef A, terwijl rechte 2 verkregen is door aan water NaNO_3 toe te voegen. De hellingen van deze rechten zijn bijna gelijk. De iets grotere helling van rechte 1 is juist te verklaren met het eigen volume der soldeeltjes. Het eigen volume bedraagt bij dit sol $\pm 1.5\%$ van het totale volume, terwijl de rechten 1 en 2 aan het eind een verschil van bijna 2% vertonen (na verschuiving naar de oorsprong). Dit bevestigt onze opvatting, dat er bij toevoeging van NaNO_3 in het sol geen veranderingen plaats grijpen, althans geen veranderingen, die in het geleidingsvermogen tot uiting komen.

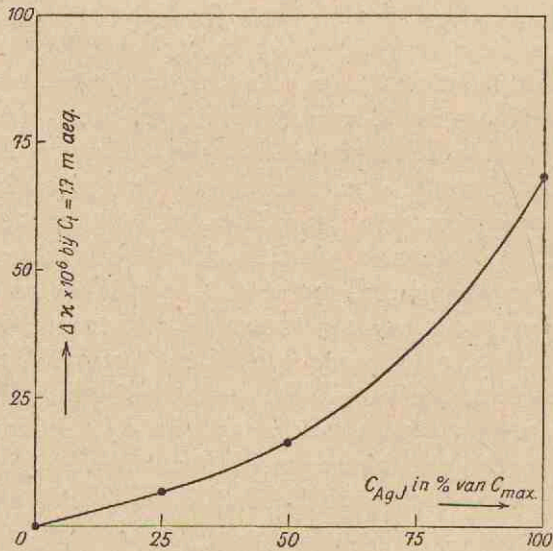
De rechte 1 van fig. 14 is de vergelijkingslijn van proef B, terwijl rechte 2 verkregen is door aan water HNO_3 toe te voegen. Het valt onmiddellijk op, dat rechte 1 een aanmerkelijk grotere helling heeft dan rechte 2. Dit verschil kan zeker niet meer met het eigen volume der deeltjes verklaard worden. Het is alsof de ionen van het HNO_3 in het sol een grotere beweeglijkheid hebben dan in water. Op een verklaring van dit „salpeterzuureffect” komen we in hoofdstuk V nog nader terug. Dit effect zou de oorzaak kunnen zijn van het gevonden verschil tussen de $\Delta\kappa$ -krommen van proef A en B. We hebben daarom eerst nagegaan, hoe dit effect van de solconcentratie afhangt. Daar sol I inmiddels voor andere proeven verbruikt was, voerden we deze proeven uit met sol II. Dit sol had een concentratie van 322 mmol AgJ per liter.

Fig. 15 geeft de resultaten weer. Rechte 1 is verkregen door aan water HNO_3 toe te voegen, rechte 4 door aan het sol HNO_3 toe te voegen. We verdunden vervolgens het sol met een gelijke hoeveelheid water. Rechte 3 geeft de titratie van dit sol met HNO_3 weer. Rechte 2 tenslotte geeft de titratie met HNO_3 van het met een drie maal zo grote hoeveelheid water verdunde oorspronkelijke sol. De figuur toont, dat het verschil in helling snel kleiner wordt met afnemende solconcentratie. Duidelijker nog komt dit tot uiting in fig. 16. Wij hebben de lijnen naar eenzelfde beginpunt verschoven en vervolgens het verschil in geleidingsvermogen bij $c_t = 1.7$ m aeq. uitgezet tegen de solconcentratie. Bij de halve



Figuur 15.

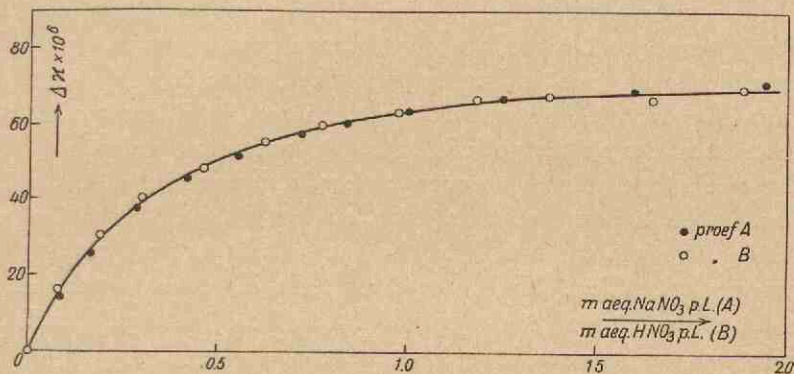
Toename van α bij toevoeging van HNO_3 aan H-solen van verschillende concentraties.



Figuur 16.

Vershil tussen de lijnen van fig. 15 bij $c_t = 1.7 \text{ m aeq. HNO}_3$.

solconcentratie is het effect reeds aanmerkelijk afgenomen. Alhoewel dit sol, waarvan de concentratie dus 161 mmol AgJ per liter bedroeg, uiteraard veel minder H^+ -ionen bevatte dan sol I, n.l. 0.338 m aeq. per liter, is dit toch nog voldoende om de uitwisseling met redelijke nauwkeurigheid te kunnen meten. Daar het „salpeterzuureffect" hier sterk verminderd is, was het dus de moeite waard, de proeven A en B met sol II te herhalen. De tabellen II A en II B geven de resultaten weer, terwijl fig. 17 de Δx -krommen geeft. Daar de Δx -krommen binnen de proeffout samenvallen, is daarmee dus aangetoond, dat het H^+ -ion en het Na^+ -ion dezelfde verdringingskracht bezitten.



Figuur 17.

A. Verdringing van H^+ door Na^+ bij sol II.B. Verdringing van Na^+ door H^+ bij sol II.

TABEL II A

TABEL II B

1	2	3	4	1	2	3	4
c_t NaNO ₃	$x \times 10^6$	Na-sol + NaNO ₃	$\Delta x \times 10^6$	c_t HNO ₃	$x \times 10^6$	H-sol + HNO ₃	$\Delta x \times 10^6$
0.000	21.3	5.6	0.0	0.000	5.6	21.0	0.0
0.084	45.3	15.7	13.9	0.078	19.8	51.0	15.8
0.164	66.1	25.0	25.4	0.190	51.3	97.0	30.3
0.288	92.9	39.7	37.5	0.301	91.3	147.0	40.3
0.420	116.3	55.2	45.4	0.461	151.0	215.0	48.6
0.552	137.4	70.7	51.0	0.621	212.2	283.0	55.4
0.720	163.8	90.7	57.4	0.777	274.7	350.0	59.9
0.840	181.0	105.0	60.3	0.978	358.2	437.0	63.4
1.004	203.8	124.7	63.4	1.182	440.7	523.0	66.9
1.252	236.8	154.2	66.9	1.371	521.7	605.0	67.9
1.600	280.0	195.2	69.1	1.648	639.7	722.0	66.9
1.948	322.8	236.0	71.1	1.889	739.7	825.0	69.9
2.852	434.0	341.2	77.1				

4. Wij hebben getracht het boven verkregen resultaat nog nader te bevestigen. Wanneer n.l. het H^+ -ion en het Na^+ -ion dezelfde verdringingskracht hebben, dan zal zich na elke toevoeging van electrolyt een nieuw evenwicht instellen, waarbij de concentratieverhouding van beide ionensoorten in de intermicellaire vloeistof en in de dubbellaag gelijk is. Om dit te kunnen aantonen, moeten we na elke toevoeging de hoeveelheden, die zich van beide ionensoorten in dubbellaag en intermicellaire vloeistof bevinden, kunnen berekenen. Daarvoor zal nodig zijn een nauwkeurige kennis van de uitwisselingscapaciteit, terwijl verder de verandering van de micellaire bijdrage, $\Delta \kappa_m$, bekend moet zijn.

Beschouwen we eerst $\Delta \kappa_m$. Over de bijdrage van de micellen tot het geleidingsvermogen bestaan de meest uiteenlopende opvattingen. Door Tattje²⁷⁾ is dit punt uitvoerig besproken, doch in verband met het feit, dat deze kwestie hier van zo groot belang is, willen we het voornaamste van wat op dit gebied is gedaan, nog eens bezien.

Het micellair geleidingsvermogen κ_m kan uiteraard niet direct bepaald worden. Men kan het alleen vinden, als het verschil tussen het totale geleidingsvermogen van het sol, κ_s , en het geleidingsvermogen der intermicellaire vloeistof, κ_i . Men moet dus op de een of andere manier deze vloeistof afzonderen of een vloeistof maken, die identiek geacht kan worden met de intermicellaire vloeistof.

Zo hebben b.v. Fuchs en Pauli²⁸⁾ bij Au- en Ag-solen de intermicellaire vloeistof afgezonderd door ultrafiltratie. Zij vonden dan voor het sol en het filtraat een even groot geleidingsvermogen, zodat hier de micellaire bijdrage verwaarloosbaar klein zou zijn. In verband met de in hoofdstuk I ontwikkelde bezwaren tegen deze methode, lijkt echter dit resultaat niet aanvaardbaar. Door Mc. Bain en Clatchie²⁹⁾ werd dan ook gevonden, dat het geleidingsvermogen van het filtraat afhankelijk was van de filtratiesnelheid. Een tweede methode, door Pauli en Fuchs toegepast, was, dat zij de intermicellaire vloeistof identiek stelden met het laatste dialysewater, dat bij de reiniging van hun solen was gebruikt. Deze methode lijkt beter. Zij vonden voor de micellaire bijdrage van een Au-sol ongeveer 50% van het totale geleidingsvermogen. Daar zij echter sterk verdunde solen gebruikten, is de meetfout groot. Pauli en Russer³⁰⁾ kozen als intermicellaire vloeistof de heldere bovenlaag, die na de electrodequantatie van hun sol overbleef. Door

²⁷⁾ P. H. E. Tattje, Diss. Utrecht (1942), blz. 14.

²⁸⁾ L. Fuchs en W. Pauli, Koll. Chem. Beih. 21, 195 (1925).

²⁹⁾ J. W. Mc. Bain en W. L. Clatchie, J. Am. Chem. Soc. 55, 1315 (1933).

³⁰⁾ W. Pauli en E. Russer, Koll. Zeitschr. 58, 25 (1932).

Troelstra³¹⁾ is echter geconstateerd, dat nog overgebleven electrolyt daarbij eveneens in de onderlaag terecht komt en dan bovendien nog in zuur overgaat. Daardoor kan dus de onderlaag een te hoog geleidingsvermogen vertonen. Ook deze methode geeft dus geen betrouwbare uitkomsten. Door Wintgen en Hacker³²⁾ werd als intermicellaire vloeistof van hun verdunde Au-solen gekozen het gedurende vijf dagen niet ververste dialysewater. Zij vonden dat dit een geleidingsvermogen had, gelijk aan dat van het sol. De geringe concentratie maakt echter het resultaat weer onzeker. Zij hebben toen de intermicellaire vloeistof van een geconcentreerd sol verkregen door centrifugeren, en vonden opnieuw een onmeetbaar kleine micellaire bijdrage. Daar het centrifugaat weer reptiseerbaar was en de bovenstaande vloeistof volkomen helder, dus vrij van amicronen, kan dit resultaat juist zijn. Bij kolloidale klei vond daarentegen Bradfield¹⁰⁾ voor het sol een geleidingsvermogen van 2.57×10^{-4} , voor het ultrafiltraat 1.00×10^{-4} , dus een grote micellaire bijdrage. Uit al het voorgaande blijkt evenwel de onzekerheid op dit punt. Tattje bepaalt het micellair geleidingsvermogen van zijn AgJ-solen op een geheel andere wijze. Zijn methode berust op de volgende overweging. Wanneer men van een zuur AgJ-sol, dat dus HJ als peptiserend electrolyt bevat, electrometrisch de P_H en P_J bepaalt, dan vindt men bij een scherp gedialyseerd geconcentreerd sol voor de P_H waarden tussen 3 en 4 en voor de P_J waarden tussen 5 en 6. Men verklaarde dit doorgaans, door aan te nemen, dat de grote hoeveelheid H^+ -ionen die zich in de dubbellaag heeft opgehoopt, voor het grootste deel electrometrisch actief zou zijn. De gemeten P_J zou dus volgens deze gedachtengang een maat zijn voor de concentratie der vrije J^- -ionen, dus ook voor de concentratie van het vrije HJ. Teneinde dit nader te illustreren, nemen we als voorbeeld een AgJ-sol van 300 mmol AgJ p. L. Het geleidingsvermogen daarvan bedraagt rond $40 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Een $P_J = 5$ zou dan betekenen een vrije HJ-concentratie van 10^{-5} aeq. p. L. Het aequivalent geleidingsvermogen van HJ is 420, zodat het geleidingsvermogen der intermicellaire vloeistof $420 \times 10^{-8} = 4.2 \times 10^{-6}$ zou bedragen. Het totale geleidingsvermogen van het sol zou dan vrijwel geheel op rekening der micellen komen. Tevens zou daarmee de uitwisselingscapaciteit bekend zijn. De getitreerde hoeveelheid H^+ -ionen bedraagt bij ons voorbeeld rond 0.7 m aeq. H^+ p. L, zodat de uitwisselingscapaciteit hier $0.7 - 0.01 = 0.69$ m aeq. p. L zou zijn.

³¹⁾ S. A. Troelstra, Diss. Utrecht (1941), blz. 25.

³²⁾ R. Wintgen en W. Hacker, Koll. Zeitschr. 61. 335 (1932).

Praktisch was dan dus de uitwisselingscapaciteit gelijk aan de getitreerde hoeveelheid H^+ -ionen.

Het is echter zeer de vraag, of de hoge P_J , die men in een geconcentreerd AgJ-sol meet, wel de werkelijke P_J is. Bij de electrometrische methode gebruikt men n.l. als vergelijkingselectrode gewoonlijk een calomelelektrode, die door middel van een spervloeistof, een geconcentreerde electrolytoplossing, met de proefvloeistof in contact wordt gebracht. Deze spervloeistof wordt zo gekozen, dat diffusiepotentialen aan het aanrakingsvlak vermeden worden. Uit onderzoekingen van de laatste tijd, o.a. verricht door Loosjes³³⁾, is komen vast te staan, dat zodra de proefvloeistof deeltjes met een elektrische dubbellaag bevat, aan het aanrakingsvlak toch een vrij groot potentiaalverschil, tot meerdere tientallen mV kan optreden. Zonder op de verklaring van dit verschijnsel in te gaan, is het toch duidelijk, dat deze verschuiving van het potentiaalniveau ten opzichte waarvan men meet, een P_H en P_J die oorspronkelijk gelijk waren, aanzienlijk van elkaar kan doen afwijken. Dit zal des te erger zijn, naarmate de solconcentratie groter is. Is deze opvatting juist, dan zouden dus de werkelijke P_H en P_J juist het gemiddelde van de gemeten P_H en P_J moeten zijn. Daarmede komt dus de door Tattje toegepaste methode op losse schroeven te staan.

5. Daar de kwestie van het micellair geleidingsvermogen bij het AgJ-sol dus nog niet was opgelost, hebben we door de volgende proef allereerst getracht een indruk van κ_m te krijgen.

Door het hoge soortelijk gewicht van AgJ bezinken de deeltjes van een AgJ-sol vrij snel. Wij lieten sol II gedurende drie weken rustig staan, en pipetteerden daarna van onder- en bovenlaag een hoeveelheid af, waarna wij van beide porties het geleidingsvermogen, de P_H , de P_J en de concentratie bepaalden. Het voordeel van deze methode is, dat men geen enkele verandering aan het sol aanbrengt. Heeft men het sol enkele weken laten staan, dan blijkt het na omschudden, afgezien van een zeer geringe veroudering, nog dezelfde eigenschappen te hebben als vóór de rustkuur.

Tabel III geeft de resultaten.

TABEL III.

Onderlaag	Bovenlaag
$P_J = 5.68$ $P_H = 3.32$	$P_J = 5.16$ $P_H = 3.84$
} gemiddeld 4.50	
$\kappa = 37.3 \times 10^{-6}$ $c = 413 \text{ mmol p. L.}$	$\kappa = 24.6 \times 10^{-6}$ $c = 66 \text{ mmol p. L.}$

³³⁾ R. Loosjes, Diss. Utrecht (1942).

Zoals de tabel laat zien, is er een behoorlijke micellaire bijdrage; het ziet er echter niet naar uit, dat een sol met concentratie nul, de intermicellaire vloeistof dus, een zeer klein geleidingsvermogen zou hebben. Verder valt het op, dat het gemiddelde van P_H en P_J in beide gevallen gelijk is.

Een definitieve oplossing zouden we natuurlijk pas krijgen, als de bovenlaag geheel vrij van AgJ was. Teneinde dit geval te verwezenlijken hebben we de volgende proef genomen. Een cellophaanzakje, gemaakt uit een stukje dialyseslang, dat met geparaffineerd touw was dichtgebonden, werd gevuld met AgJ -sol en geplaatst in een Jena-bekerglasje, dat gevuld was met een HJ -oplossing, waarvan de concentratie $10^{-4.8}$ aeq. p. L bedroeg. Reeds na enkele dagen stelt zich een evenwichtstoestand in. We constateerden dit, door het geleidingsvermogen van de HJ -oplossing te volgen, totdat dit constant was geworden.

We vonden hier nog een merkwaardigheid, die het vermelden waard is. Wij plaatsten binnen en buiten het zakje 2 gelijke AgJ -electroden. Het potentiaalverschil tussen deze electroden werd niet nul, doch er bleef een verschil van ongeveer 12 mV bestaan, waarbij de electrode binnen het zakje negatief was t.o.v. de electrode in de HJ -oplossing. Dit potentiaalverschil schommelde bij roeren van de vloeistof tussen ± 5 en ± 18 mV, maar kwam dan in de rusttoestand steeds weer op ± 12 mV terug. Na afloop van de proef vulden we het zakje en het bekerglasje met dezelfde KJ -oplossing (ongeveer 2×10^{-5} N). Het verschil was toen nog aanwezig. Een zakje, dat nog niet in aanraking was geweest met AgJ , vertoonde het verschil echter niet. Een behoorlijke verklaring voor dit verschijnsel hebben we niet kunnen vinden.

Vervolgens bepaalden we zowel van binnen- als buitenvloeistof de P_H , de P_J en het geleidingsvermogen.

TABEL IV.

1		2	
buitenvloeistof	binnenvloeistof	buitenvloeistof	binnenvloeistof
$P_J = 4.52$	$P_J = 5.28$ } gemiddeld	$P_J = 4.44$	$P_J = 5.39$ } gemiddeld
$P_H = 4.56$	$P_H = 3.76$ } 4.52	$P_H = 4.37$	$P_H = 3.52$ } 4.45
$\kappa = 12.2 \times 10^{-6}$	$\kappa = 18.7 \times 10^{-6}$	$\kappa = 17.9 \times 10^{-6}$	$\kappa = 31.2 \times 10^{-6}$
$\%_{Ber} = 11.6 \times 10^{-6}$	$c = 220$ mmol p. L	$\%_{Ber} = 17.9 \times 10^{-6}$	$c = 326$ mmol p. L

Tabel IV geeft het resultaat van twee proeven. Bij de tweede proef was het ons ter beschikking staande HJ van minder goede kwaliteit

dan bij de eerste proef. Het bevatte een geringe hoeveelheid vrij jodium. De tweede proef geeft dus wat minder nauwkeurige resultaten. Ter contrôle berekenden we ook het geleidingsvermogen der HJ-oplossing uit de gemeten P_H (κ_{Ber}).

Uit tabel IV blijkt duidelijk, dat het micellair geleidingsvermogen vrij groot is. Tevens blijkt, dat de intermicellaire bijdrage niet verwaarloosd mag worden. Bovendien valt het weer op, dat het gemiddelde van P_H en P_J van het sol nagenoeg gelijk is aan de P_H en P_J van de HJ-oplossing. Vooral als we bedenken, dat de P_J van de buitenvloeistof feitelijk de HJ-concentratie aangeeft (de proeven werden niet onder afsluiting van koolzuur uitgevoerd), is de overeenstemming tussen het gemiddelde van P_H en P_J van het sol enerzijds, en de P_J van de HJ-oplossing anderzijds, uitstekend. Uit deze metingen kunnen we dus de belangrijke conclusie trekken, dat het gemiddelde van P_H en P_J van het sol ons direct de concentratie van het vrije HJ levert. Daarmede is dan behalve het micellair geleidingsvermogen tevens de uitwisselingscapaciteit bekend.

6. Wij willen nu het verkregen resultaat toepassen op de proeven A en B met sol II. Van dit sol vonden we voor de P_H : 3.52, de P_J : 5.39, met een gemiddelde van 4.45. Dit levert een vrije HJ-concentratie van 0.0355 m aeq. p. L (c_{HJ}). De getitreerde hoeveelheid H^+ -ionen bedroeg 0.338 m aeq. p. L, zodat de uitwisselingscapaciteit 0.3025 m aeq. p. L was. De berekening van $\Delta \kappa_m$ gaat nu als volgt. Het geleidingsvermogen van het zure sol verminderen we met het geleidingsvermogen van de intermicellaire vloeistof, berekend uit de gevonden c_{HJ} (met $u_H = 345.6$ en $u_J = 74.6$), zodat dan κ_m bekend is. Bij neutralisatie van het sol met NaOH, gaat het HJ over in NaJ. Door het geleidingsvermogen van het Na-sol te verminderen met het geleidingsvermogen van het NaJ (berekend met $u_{Na} = 49.6$ en $u_J = 74.6$), is dus ook κ_m van het Na-sol bekend. Daarmede weten we dan ook $\Delta \kappa_m$. Tabel V geeft de gevonden getallen.

TABEL V.

H-sol	Na-sol
$\kappa_s = 21.28 \times 10^{-6}$	$\kappa_s = 5.57 \times 10^{-6}$
$\kappa_i = 15.05 \times 10^{-6}$	$\kappa_i = 4.81 \times 10^{-6}$
$\kappa_m = 6.23 \times 10^{-6}$	$\kappa_m = 0.76 \times 10^{-6}$
$\Delta \kappa_m = 5.47 \times 10^{-6}$	

De maximaal te verwachten $\Delta \kappa$, d.w.z. de $\Delta \kappa$ die zou optreden als

alle ionen uit de dubbellaag uitgewisseld zouden zijn, kunnen we nu berekenen. Immers:

$$\Delta z = c_u (u_H - u_{Na}) - \Delta z_m$$

Zodat bij totale uitwisseling:

$$\Delta z_{max} = 0.3025 \times 10^{-6} \times 296 - 5.47 \times 10^{-6} = 84.03 \times 10^{-6}$$

Nu is van de beide termen, waaruit Δz bestaat, de eerste term evenredig met c_u . Daar we weten, dat Na^+ en H^+ gelijkwaardig uitwisselen en we bovendien weten, dat het geleidingsvermogen van het sol bij neutralisatie met $NaOH$ volmaakt lineair verloopt (zie fig. 3), kunnen we daaruit de conclusie trekken, dat ook Δz_m evenredig is met c_u . Meten we bij gegeven c_t een bepaalde Δz , dan is dus $\frac{\Delta z}{\Delta z_{max}} \times 100\%$ der tegenionen uitgewisseld.

TABEL VI A.

1	2	3	4	5	6	7
c_t $NaNO_3$	$\Delta z \times 10^{-6}$	$\frac{\Delta z}{\Delta z_{max}} \times 100$	m aeq. Na in dubbel- laag	m aeq. Na in int. vl.	totaal electrolyt in int. vl.	% Na in int. vl.
0.000	0.0	0.0	0.000	0.000	0.036	0.0
0.084	13.9	16.5	0.050	0.034	0.120	28.3
0.164	25.4	30.2	0.091	0.073	0.200	36.5
0.288	37.5	44.6	0.135	0.153	0.324	47.2
0.420	45.4	54.0	0.163	0.257	0.456	56.3
0.552	51.0	60.7	0.184	0.368	0.588	62.6
0.720	57.4	68.4	0.207	0.513	0.756	67.9
0.840	60.3	71.8	0.217	0.623	0.876	71.2
1.004	63.4	75.5	0.228	0.776	1.040	74.6
1.252	66.9	79.6	0.241	1.011	1.288	78.5
1.600	69.1	82.3	0.249	1.351	1.636	82.7
1.948	71.1	84.7	0.256	1.692	1.984	85.3
2.852	77.1	91.8	0.278	2.574	2.888	89.1

Daar de toegevoegde hoeveelheid en de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid vrij electrolyt bekend zijn, kunnen we dus na elke toevoeging het percentage Na in dubbellaag en intermicellaire vloeistof berekenen. De tabellen VI A en VI B geven het resultaat. De kolommen 1 en 2 van tabel VI A komen overeen met de kolommen 1 en 4 van tabel II A. Kolom 3 geeft het percentage Na^+ -ionen in de dubbellaag, terwijl in kolom 4 de hoeveelheid Na in de dubbellaag is aange-

geven in m aeq. p. L. *) Kolom 5 geeft de hoeveelheid Na in de intermicellaire vloeistof, gevonden door de getallen van kolom 1 te verminderen met die van kolom 4.

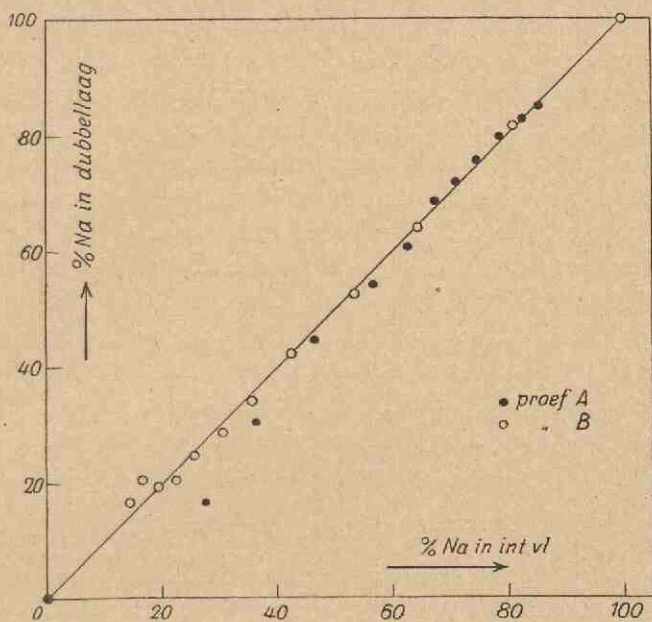
TABEL VI B.

1	2	3	4	5	6	7
c_f NaNO ₃	$\Delta \kappa \times 10^{-6}$	$\frac{\Delta \kappa}{\Delta \kappa_{max}} \times 100$	m aeq. H in dubbel- laag	m aeq. H in int. vl.	totaal electrolyt in int. vl.	% H in int. vl.
0.000	0.0	0.0	0.000	0.000	0.036	0.0
0.078	15.8	18.8	0.057	0.021	0.114	18.4
0.190	30.3	36.1	0.109	0.081	0.226	35.6
0.301	40.3	48.0	0.145	0.156	0.337	46.3
0.461	48.6	57.9	0.175	0.286	0.497	57.6
0.621	55.4	66.0	0.199	0.422	0.657	64.3
0.777	59.9	71.3	0.215	0.562	0.813	69.2
0.978	63.4	75.5	0.228	0.750	1.014	74.0
1.182	66.9	79.5	0.240	0.942	1.218	77.5
1.371	67.9	80.9	0.244	1.127	1.407	80.2
1.648	66.9	79.5	0.240	1.408	1.684	83.6
1.889	69.9	83.1	0.252	1.637	1.925	85.0

In kolom 6 is aangegeven de totale hoeveelheid electrolyt in de intermicellaire vloeistof, gevonden door de toegevoegde hoeveelheid te vermeerderen met de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid vrij HJ. Tenslotte geeft kolom 7 het percentage Na in de intermicellaire vloeistof. Voor tabel VI B geldt een dergelijke verklaring. In fig. 18 zijn de percentages van kolom 3 en kolom 7 voor beide proeven tegen elkaar uitgezet. De figuur toont, dat inderdaad de concentratieverhouding voor beide ionen in dubbellaag en intermicellaire vloeistof op elk moment gelijk is. De minder fraaie ligging van enkele punten aan het begin der kurve is aan meetfouten te wijten. Bij het optellen en aftrekken van de, in het begin zeer kleine hoeveelheden, kan de meetfout natuurlijk grote waarden aannemen.

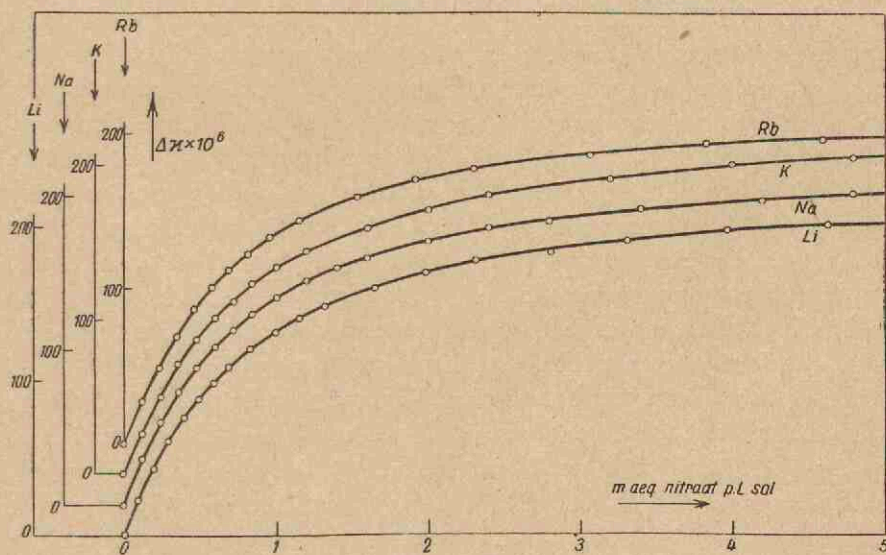
7. Nadat de gelijke verdringingskracht van het H⁺-ion en het Na⁺-ion was aangetoond, leek het de moeite waard, na te gaan, of er verschil in verdringingskracht tussen het H⁺-ion en de andere ionen van de reeks der alkaliën bestond. Voor een volledige uitvoering van de proeven A en B zijn dan de nitraten en hydroxyden der betreffende elementen noodzakelijk. Wij beschikten over p.a.-praeparaten van LiNO₃, KNO₃ en RbNO₃. Het LiOH, dat we moesten gebruiken, was geen p.a.-prae-

*) Berekend met de op blz. 38 gevonden uitwisselingscapaciteit van 0.3025 m aeq. p. L.



Figuur 18.

Het percentage Na^+ in de dubbellaag als functie van het percentage Na^+ in de int. vloeistof bij sol II.



Figuur 19.

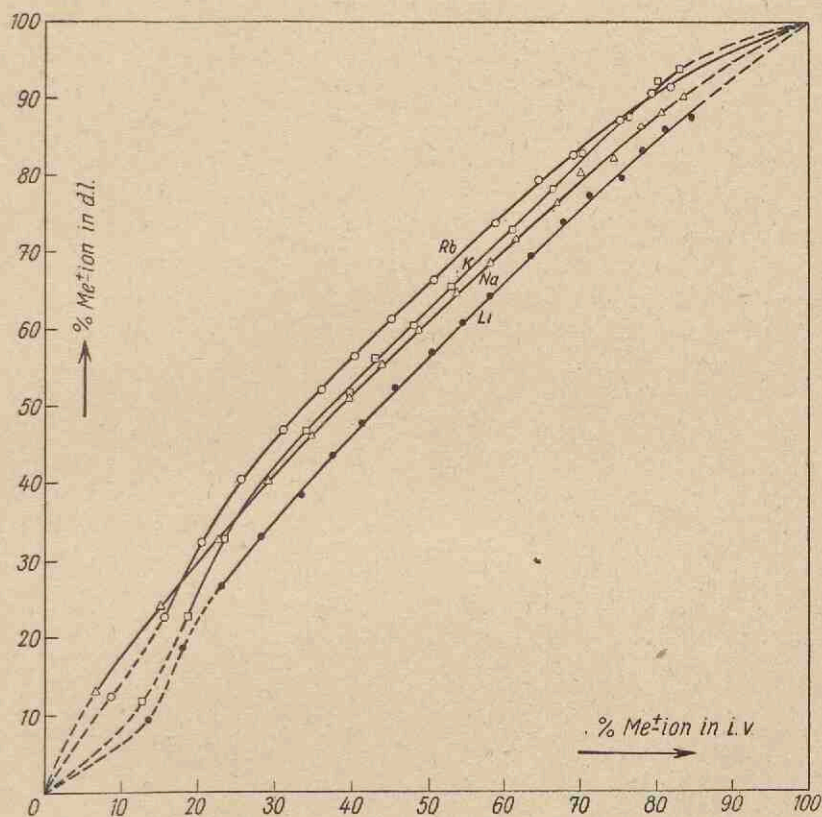
Verdringing van H^+ door Li^+ , Na^+ , K^+ en Rb^+ .

paraat en bleek vrij sterk verontreinigd te zijn. Uitvoering van proef B was daardoor niet mogelijk. Het KOH is, in tegenstelling met NaOH en LiOH, niet carbonaatvrij te maken, waardoor het equivalentiepunt bij de conductometrische titratie niet scherp genoeg waar te nemen is. Ook hier was proef B daarom niet uitvoerbaar, terwijl de vergelijkingslijn daardoor ook niet te bepalen is. Wij hebben hiervoor daarom genomen de rechte, die verkregen wordt door aan water KNO_3 toe te voegen. Bij het element Rb gingen we op dezelfde manier te werk, daar RbOH ons niet ter beschikking stond. Om verschillen tussen de ionen goed te doen uitkomen, hebben we dus proef A uitgevoerd met het geconcentreerde sol I. Fig. 19 toont de $\Delta \kappa$ -krommen voor de elementen Li, Na, K, Rb. De $\Delta \kappa$ -kromme van Na is overgenomen van fig. 12. Merkwaardig is, dat de krommen vrijwel samenvallen. Dit betekent niet, dat de verdringingskracht van deze ionen precies even groot zou zijn. Immers:

$$\Delta \kappa = c_u (u_H - u_{alk.}) - \Delta \kappa_m$$

Nu is $u_H - u_{alk.}$ verschillend voor deze elementen. Voor de elementen Li, Na, K, Rb bedraagt $u_H - u_{alk.}$ resp.: 307.4, 296, 272.7 en 269.8. Dit zou dus een verschil in verdringingskracht van ongeveer 12% betekenen voor de twee uiterste elementen Li en Rb. Dit wordt voor een klein deel gecompenseerd door $\Delta \kappa_m$, die voor Li iets groter moet zijn dan voor Rb, maar een verschil van ongeveer 10% blijft toch zeker over. Het lijkt ons echter niet uitgesloten, dat het gevonden verschil in werkelijkheid veel kleiner is en hier te wijten is aan het gebruikte sol, dat een hoge concentratie had, waardoor, zoals we reeds eerder hebben gezien, complicaties in het geleidingsvermogen kunnen optreden. Een argument hiervoor geeft fig. 20. Wij hebben hier, op soortgelijke wijze als in fig. 18, het percentage electrolyt in de dubbellaag uitgezet tegen dat in de intermicellaire vloeistof. De Na-lijn, die bij fig. 18 een rechte was, is hier zwak gebogen. Dit wijst er op, dat we hier met een geleidingsvermogencomplicatie te doen hebben. Ook het feit, dat we bij K en Rb een vergelijkingslijn met een waarschijnlijk iets te kleine helling hebben moeten gebruiken, kan de te grote $\Delta \kappa$ bij deze twee elementen voor een deel verklaren. Om nog nadere aanwijzingen te krijgen hebben we tenslotte het zure sol getitreerd met LiOH en KOH. De neutralisatietak bij titratie met NaOH is, zoals we gezien hebben, volmaakt recht, bij $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dat diep in de dubbellaag dringt, sterk naar boven gebogen. Bij LiOH vonden we inderdaad een zwakke kromming naar onder, doch daar ons LiOH niet bijzonder zuiver was, is het de vraag of dit reëel is. Bij KOH vonden we een uiterst zwakke

kromming naar boven. Alles tezamen genomen moeten we dus zeggen, dat het verschil in verdringingskracht maximaal 10% bedraagt, maar dat waarschijnlijk dit verschil nog veel kleiner is.

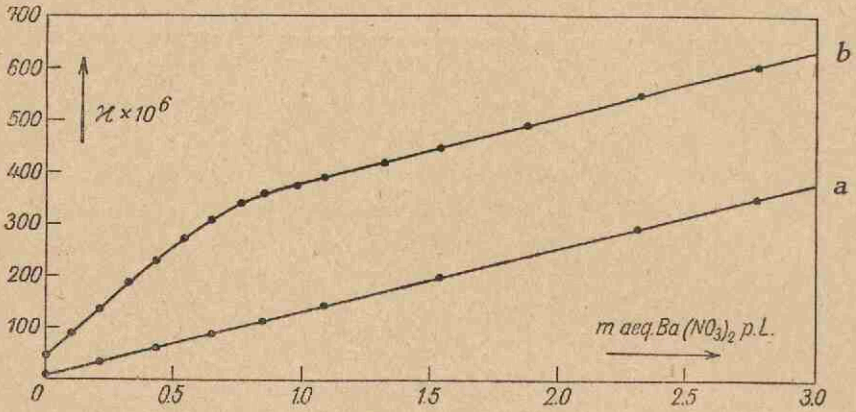


Figuur 20.

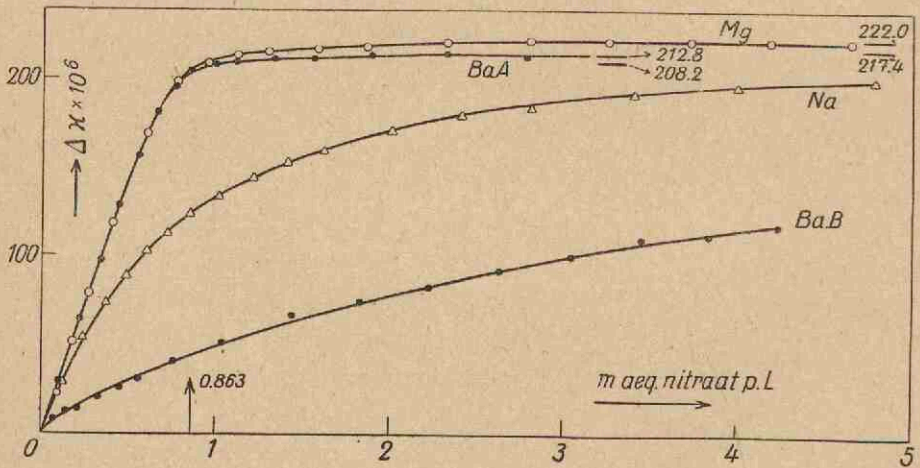
Percentage alkali-ion in de dubbellaag als functie van het percentage in de int. vl.

8. Na de proeven met Li, Na, K, Rb hebben we titraties uitgevoerd met de tweewaardige aardalkaliën Ba en Mg. Daar we bij de eenwaardige ionen reeds gezien hebben, dat de uitwisseling hoofdzakelijk bepaald wordt door de electrostatische krachten die op de ionen werken, kunnen we hier dus een groot verschil in verdringingskracht tussen het H^+ -ion en het tweewaardige ion verwachten. Dit laatste ondervindt van de wand, onder overigens gelijke omstandigheden, immers een tweemaal zo grote kracht. Wij hebben met Ba proef A uitgevoerd aan sol I. Als vergelijkingslijn diende de lijn, die verkregen wordt door aan water

Ba(NO₃)₂ toe te voegen. De oorspronkelijke vergelijkingslijn, verkregen door aan het Ba-sol, Ba(NO₃)₂ toe te voegen, is hier ook wel bruikbaar, maar daar het sol dan door de grote hoeveelheid Ba⁺⁺-ionen spoedig



Figuur 21.
Verdringing van H⁺ door Ba⁺⁺.



Figuur 22.
Verdringing van H⁺ door Na⁺, Ba⁺⁺ (Ba. A) en Mg⁺⁺
en de verdringing van Ba⁺⁺ door H⁺ (Ba. B).

neiging tot vlokken vertoonde, begon deze lijn een weliswaar geringe, doch merkbare afbuiging naar beneden te vertonen. Daar het zure sol, getitreerd met Ba(NO₃)₂, niet zo gauw vlokt, was het hier dus beter om de vergelijkingslijn te nemen, verkregen door aan water Ba(NO₃)₂

toe te voegen. Fig. 21 geeft de aldus verkregen lijn (a). De kromme b is verkregen door titratie van het zure sol met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Opvallend is, dat kromme b aanvankelijk bijna lineair verloopt, om daarna spoedig evenwijdig te worden aan lijn a. De getitreerde hoeveelheid H^+ -ionen, die niet veel groter is dan de uitwisselingscapaciteit, bedroeg bij dit sol 0.863 m aeq. p. L, zodat kort nadat dit punt gepasseerd is, de uitwisseling blijkbaar reeds totaal is. Duidelijker nog komt dit tot uiting in fig. 22, waarin de $\Delta\kappa$ -kromme getekend is (Ba.A). In de figuur is tevens aangegeven de $\Delta\kappa$ -kromme voor Mg, terwijl ter vergelijking ook die voor Na nog eens is opgenomen. Het verschil in verdringingskracht tussen de tweewaardige en de eenwaardige ionen is wel zeer opvallend. De $\Delta\kappa$ -kromme voor Mg verloopt op volkomen dezelfde wijze als die voor Ba. Slechts de maximale $\Delta\kappa$ is hier iets groter, hetgeen met de wat kleinere beweeglijkheid van het Mg-ion (49.2, voor Ba 60.8) in goede overeenstemming is. Verschil in verdringingskracht tussen Ba en Mg t.o.v. H is hier dus blijkbaar volledig te verwaarlozen.

9. De eindwaarde van $\Delta\kappa$, die zou optreden bij totale uitwisseling, hebben wij bij de proeven A en B met Na, moeten berekenen. Meting van deze eindwaarde was hier niet mogelijk, omdat totale uitwisseling niet bereikt werd. Bij de proeven met Ba en Mg is dit echter anders. Hier is er reeds spoedig praktisch totale uitwisseling, zodat de eindwaarde van $\Delta\kappa$ nu wel gemeten kan worden. Fig. 22 levert voor deze eindwaarde: 213. Daar wij echter hier, evenals bij Na, deze eindwaarde ook kunnen berekenen, hebben we nu dus een middel om te controleren of de verschijnselen inderdaad verlopen, zoals we het ons gedacht hebben. Voor de P_H en P_J van het sol vonden we resp. 3.27 en 5.20, met een gemiddelde van 4.23. Voor de concentratie van het vrije HJ krijgen we dan: $c_{HJ} = 0.059$ m aeq. p. L. De getitreerde hoeveelheid H^+ -ionen bedroeg 0.863 m aeq. p. L, zodat de uitwisselingscapaciteit 0.804 m aeq. p. L was.

De verandering van $\Delta\kappa_m$ volgt uit tabel VII.

De getallen zijn op soortgelijke manier gevonden als die van tabel V.

TABEL VII.

H-sol	Ba-sol	Na-sol
$\kappa_s = 45.8 \times 10^{-6}$	$\kappa_s = 6.9 \times 10^{-6}$	$\kappa_s = 12.0 \times 10^{-6}$
$\kappa_i = 25.0 \times 10^{-6}$	$\kappa_i = 8.0 \times 10^{-6}$	$\kappa_i = 7.4 \times 10^{-6}$
$\kappa_m = 20.8 \times 10^{-6}$	$\kappa_m = -1.1 \times 10^{-6}$	$\kappa_m = 4.6 \times 10^{-6}$

Hier komt een kleine onregelmatigheid aan den dag. Het micellair

geleidingsvermogen zou n.l. bij het Ba-sol een kleine negatieve waarde hebben. Dat is natuurlijk onmogelijk. Vermoedelijk is er bij het neutraliseren van het zure sol met $\text{Ba}(\text{OH})_2$ een weinig jodide aan de intermicellaire vloeistof onttrokken, waardoor deze afwijking te verklaren is. Nauwkeurig is nu $\Delta\kappa_m$ niet meer te bepalen. Echter kunnen we wel twee grenzen aangeven, waarbinnen $\Delta\kappa_m$ moet liggen. Immers, bij overgang van het H-sol naar het Ba-sol kan κ_m hoogstens met een bedrag 20.8×10^{-6} afnemen, want dat zou een $\kappa_m = 0$ van het Ba-sol betekenen. Aan de andere kant moet $\Delta\kappa_m$ minstens gelijk zijn aan die, welke we krijgen bij overgang van het H-sol naar het Na-sol. De gemiddelde beweeglijkheid der tegenionen en de electrophoresesnelheid der deeltjes is bij het Ba-sol n.l. kleiner dan bij het Na-sol.²⁶⁾ Uit kolom 1 en kolom 3 van tabel VII volgt voor deze $\Delta\kappa_m$ 16.2×10^{-6} . Zodat voor de overgang van het H-sol naar het Ba-sol geldt:

$$16.2 \times 10^{-6} < \Delta\kappa_m < 20.8 \times 10^{-6}$$

Daar $\Delta\kappa = c_u(u_H - u_{Ba}) - \Delta\kappa_m$, kunnen we nu $\Delta\kappa_{max}$ voor deze twee uiterste gevallen berekenen, waarbij we vinden:

$$208.2 \times 10^{-6} < \Delta\kappa < 212.8 \times 10^{-6}$$

We hebben deze twee waarden met horizontale streepjes in fig. 22 aangegeven. Uit de zeer goede overeenstemming met de gemeten waarde blijkt dus, dat we met onze beschouwingen sub 1 van dit hoofdstuk niet ver van de waarheid af geweest zijn.

Wanneer wij bij de proef met Mg voor $\Delta\kappa_m$ dezelfde grenswaarden nemen als voor Ba, dan vinden we hier (met $u_{Mg} = 49.2$)

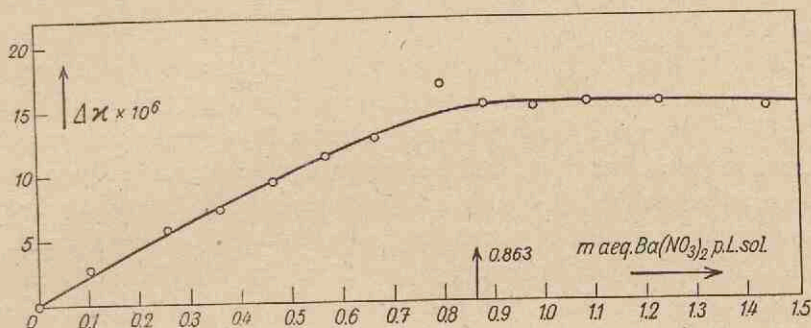
$$217.4 \times 10^{-6} < \Delta\kappa < 222 \times 10^{-6}$$

Ook deze waarden zijn in fig. 22 met horizontale streepjes aangegeven. Het verschil in $\Delta\kappa_{max}$ is dus inderdaad met het verschil in beweeglijkheid tussen Ba en Mg te verklaren, zodat van een verschil in verdringingskracht tussen het Ba^{++} -ion en het Mg^{++} -ion t.o.v. het H^+ -ion niets meer te merken is.

10. Tenslotte hebben we nog twee metingen gedaan, die met het voorafgaande in overeenstemming zijn en het nog nader bevestigen. Wij vonden, dat het Ba^{++} -ion het H^+ -ion zeer gemakkelijk uit de dubbellaag verdringt. Omgekeerd zal dus het H^+ -ion het Ba^{++} -ion zeer moeilijk uit de dubbellaag kunnen verdringen. We hebben, om dit aan te tonen, proef B genomen voor Ba aan sol I. De $\Delta\kappa$ -kromme is opgenomen in fig. 22 (Ba.B). Duidelijk blijkt, dat het Ba^{++} -ion zich

moelijk laat verdringen. Daar hier als vergelijkingslijn was gebruikt de rechte, verkregen door aan het H-sol HNO_3 toe te voegen, die, zoals we weten een te grote helling heeft, is dus in werkelijkheid $\Delta\kappa$ nog kleiner dan in de figuur is aangegeven.

In alle vorige proeven was een der twee ionen steeds het H^+ -ion. Dit ion leent zich voor de conductometrische methode bijzonder goed, omdat het een zoveel grotere beweeglijkheid heeft dan alle andere ionen. Zo is $u_{\text{H}} = 345.6$, $u_{\text{Ba}} = 60.8$.



Figuur 23.

Verdringing van Li^+ door Ba^{++} .

Gezien de gevoeligheid der conductometrische methode, moest het echter toch mogelijk zijn, de uitwisseling van een ander ionenpaar aan te tonen, zij het dan met een veel kleinere nauwkeurigheid. We kozen daarvoor Li en Ba, omdat Li^+ het eenwaardige ion met de kleinste beweeglijkheid is (n.l. 38.2) en Ba^{++} het tweewaardige ion met de grootste beweeglijkheid (60.8), zodat $u_{\text{Ba}} - u_{\text{Li}} = 22.6$. Hoewel dus het te verwachten verschil rond $13 \times$ kleiner zal zijn dan bij de uitwisseling van Ba en H, moet het toch aantoonbaar zijn. Wij neutraliseerden daartoe het zure sol I met LiOH en titreerden vervolgens met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Als vergelijkingslijn diende de lijn, verkregen door aan water $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ toe te voegen. Fig. 23 toont de $\Delta\kappa$ -kromme. Deze is dus volkomen volgens de verwachtingen. Even voorbij $c_t = 0.804$ m aeq. (de uitwisselingscapaciteit van dit sol) is de uitwisseling weer totaal, evenals bij de verdringing van het H^+ -ion door het Ba^{++} -ion.

HOOFDSTUK IV.

THEORIE VAN DE UITWISSELING.

1. Zoals in hoofdstuk III experimenteel is aangetoond, is het verschil in verdringingskracht der eenwaardige ionen, zo niet geheel afwezig, dan toch zeer gering. De uitwisseling werd vrijwel geheel beheerst door de electrostatische krachten, die de ionen van de geladen wand der deeltjes ondervinden. Bij tweewaardige ionen kwam dit nog sterker tot uiting; specifieke krachten waren hier geheel afwezig. De verhoudingen liggen dus bij het AgJ-sol veel eenvoudiger dan bij kleimineralen e.d. Zoals we in hoofdstuk I met een voorbeeld aantoonde, vindt men daar in het algemeen grote verschillen in verdringingskracht tussen de eenwaardige ionen onderling. Ook de tweewaardige ionen vertonen onderling in dit opzicht grote verschillen, terwijl ze als groep in het algemeen sterker verdringen dan de eenwaardige ionen. Zo uitgesproken als bij het AgJ-sol is dat bij kleisoorten echter niet; er zijn ook wel gevallen, waarin b.v. K of Cs een grotere verdringingskracht hebben dan Mg. Daar de uitkomsten van geval tot geval weer anders zijn, is het zeer moeilijk een theoretische beschrijving van de uitwisseling te geven. Voor de uitwisseling van eenwaardige ionen onderling, zijn daartoe pogingen gedaan door Jenny³⁴⁾ en Aten³⁵⁾, terwijl daarvóór o.a. Rothmund en Kornfeld³⁶⁾, Wiegner en Jenny³⁷⁾ en Vageler³⁸⁾ reeds formules hadden opgesteld om het verband tussen uitgewisselde hoeveelheid en toegevoegde hoeveelheid electrolyt mathematisch te beschrijven. In hoofdstuk I hebben we reeds daarop gewezen. Aangezien in ons geval de wetten die de uitwisseling beheersen veel eenvoudiger zijn dan bij kleimineralen e.d., zullen we hierop niet verder ingaan.

³⁴⁾ H. Jenny, *J. Phys. Chem.* **40**, 501 (1936).

³⁵⁾ A. H. W. Aten, *Proc. Akad. Wetenschap. Amsterdam* **38**, 441 (1935).

³⁶⁾ V. Rothmund en G. Kornfeld, *Z. anorg. allgem. Chem.* **103**, 129 (1918); **108**, 215 (1919).

³⁷⁾ G. Wiegner en H. Jenny, *Koll. Zeitschr.* **42**, 268 (1927).

³⁸⁾ P. Vageler, *Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens* (1932).

Verweij³⁹⁾ heeft reeds laten zien, dat bij afwezigheid van specifieke krachten, de uitwisseling zeer eenvoudig te begrijpen is, als de electrolytconcentratie in de intermicellaire vloeistof zeer hoog is, zoals dat bij de proeven over „Basenaustausch” bij klei steeds het geval was (0.1 N of hoger). In dat geval is er n.l. van het diffuse gedeelte der dubbellaag vrijwel niets meer over, zodat praktisch alle tegenionen in de „vastzittende laag”, de Sternlaag⁴⁰⁾, zijn opgehoopt. Noemen we nu de hoeveelheden van de kationen 1 en 2, die zich in de evenwichtstoestand in de dubbellaag van 1 gram uitwisselingslichaam bevinden, resp. x_1 en x_2 gramaeq. en de concentraties van deze ionen in de vloeistof, ver van de wand resp. c_1 en c_2 , dan geldt voor elk der ionensoorten, volgens Boltzmann:

$$x = C \times c \times e^{-\frac{n \varepsilon \zeta}{k T}}$$

waarin C een constante, n de valentie van het ion en ζ de potentiaal van de vastzittende laag. We vinden dus:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{c_2} \times e^{-\frac{(n_1 - n_2) \varepsilon \zeta}{k T}}$$

Voor $n_1 = n_2$ geeft dit $\frac{x_1}{x_2} = \frac{c_1}{c_2}$ en voor $n_1 \neq n_2$ krijgen we

$$\frac{x_1}{x_2} = K \times \frac{c_1}{c_2}$$

Het blijkt dus, dat de verhouding in de dubbellaag slechts bepaald wordt door de concentratieverhouding in de intermicellaire vloeistof. Op ons geval kunnen we dit echter niet toepassen, aangezien we steeds bij veel kleinere concentraties hebben gewerkt, en dus het diffuse deel der dubbellaag steeds een behoorlijke uitgebreidheid had.

2. We zullen daarom, ons basierend op de diffuse-dubbellaagtheorie van Gouy⁴¹⁾, trachten de uitwisseling theoretisch te beschrijven. We willen dit probleem voor twee electrolyten algemeen opzetten, om ons daarna op bijzondere gevallen te specialiseren. We denken ons in het sol als peptiserend electrolyt aanwezig electrolyt 1, terwijl we toevoegen electrolyt 2. Verder onderstellen we dat zich van electrolyt 1 ver in de

³⁹⁾ E. J. W. Verweij, Diss. Utrecht (1934).

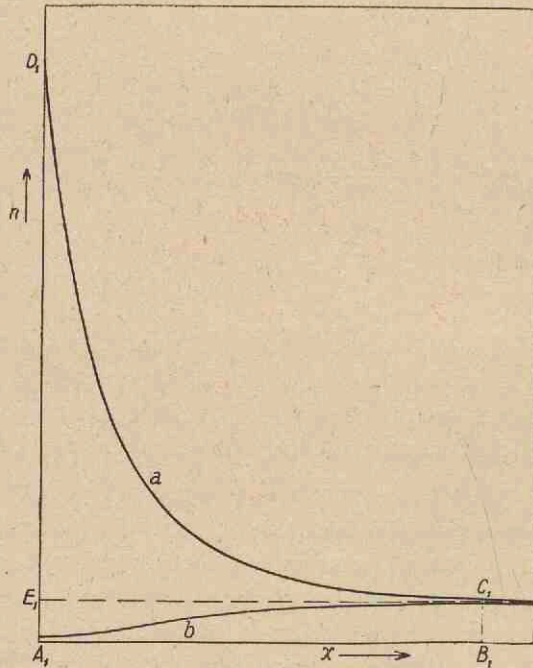
⁴⁰⁾ O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 5084 (1924).

⁴¹⁾ G. Gouy, J. de Physique (4), **9**, 357 (1910); Ann. de Physique (9) **7**, 129 (1917).

vloeistof n_1 moleculen per volume-eenheid bevinden, waarbij elk molecuul ν_{1+} positieve ionen van de valentie z_{1+} en ν_{1-} negatieve ionen van de valentie z_{1-} geeft (daarbij moet dus $z_{1+} \times \nu_{1+} = z_{1-} \times \nu_{1-} = z_1 \nu_1$ zijn). Analoge onderstellingen gelden voor electrolyt 2.

Elk ion is nu onderworpen aan twee invloeden, n.l. de electrostatische kracht, afkomstig van het elektrische veld in de dubbellaag, en de invloed van de warmtebeweging. Voor de ladingsbijdrage van elke ionensoort op een plaats met potentiaal ψ , in een volume-elementje dv , krijgen we nu volgens Boltzmann de volgende waarden:

	<i>lading der pos. ionen</i>	<i>lading der neg. ionen</i>
electrolyt 1	$n_1 \nu_{1+} z_{1+} \varepsilon e \frac{-z_{1+} \varepsilon \psi}{k T} dv$	$-n_1 \nu_{1-} z_{1-} \varepsilon e \frac{z_{1-} \varepsilon \psi}{k T} dv$
electrolyt 2	$n_2 \nu_{2+} z_{2+} \varepsilon e \frac{-z_{2+} \varepsilon \psi}{k T} dv$	$-n_2 \nu_{2-} z_{2-} \varepsilon e \frac{z_{2-} \varepsilon \psi}{k T} dv$



Figuur 24.

Concentratie der pos.- en neg. ionen (resp. a en b) als functie van de afstand tot de wand.

Ons doel is nu, bij gegeven n_1 en n_2 , de „electrolytverhouding” in de dubbellaag te berekenen, en de vraag is dus, wat we onder deze

„electrolytverhouding” moeten verstaan. Om die vraag te kunnen beantwoorden hebben we in fig. 24 de ladingdichtheid, veroorzaakt door de ionen van electrolyt 1, als functie van de afstand tot de wand schematisch aangegeven. Kromme a geeft weer de concentratie der positieve ionen, kromme b die der negatieve ionen. Een soortgelijke figuur (met index 2) denken we ons voor electrolyt 2. Onder de „electrolytverhouding” in de dubbellaag zouden we nu kunnen verstaan:

$$\frac{\text{opp. } A_1 B_1 C_1 D_1}{\text{opp. } A_2 B_2 C_2 D_2}$$

Daar we dan echter de grens BC op een bepaalde plaats zullen moeten kiezen, welke we niet kennen, is dit niet uitvoerbaar. Bovendien zou een te ver naar rechts verplaatsen van BC een foutief resultaat opleveren. Immers, hoe verder BC naar rechts gekozen wordt, des te meer zal, daar de diffuse laag dan bijna geen rol meer speelt, de genoemde verhouding naderen tot de concentratieverhouding in de intermicellaire vloeistof (uitgedrukt in aequivalenten).

Een tweede mogelijkheid zou zijn, de verhouding:

$$\frac{\text{opp. } E_1 C_1 D_1}{\text{opp. } E_2 C_2 D_2}$$

te kiezen, terwijl we als derde mogelijkheid zouden kunnen nemen de verhouding:

$$\frac{\text{opp. } A_1 C_1 D_1}{\text{opp. } A_2 C_2 D_2}$$

waarbij we in deze twee gevallen het punt C rustig oneindig ver van de wand kunnen nemen. De laatste verhouding is theoretisch de beste. We hebben hier immers de verhouding tussen de ladingsoverschotten. De som van deze ladingsoverschotten is, daar het systeem electrisch neutraal moet zijn, gelijk aan de wandlading van het deeltje en komt dus overeen met de uitwisselingscapaciteit. Echter zou de verhouding:

$$\frac{\text{opp. } E_1 C_1 D_1}{\text{opp. } E_2 C_2 D_2}$$

misschien iets beter bij het experiment aansluiten, daar we immers bij de metingen onder de uitwisselingscapaciteit verstaan het verschil tussen getitreerde hoeveelheid ionen, en de hoeveelheid ionen in de intermicellaire vloeistof. We hebben tenslotte toch de verhouding:

$$\frac{\text{opp. } A_1 C_1 D_1}{\text{opp. } A_2 C_2 D_2}$$

gekozen. De berekening bleek n.l. in dit geval iets eenvoudiger te zijn, terwijl ernstige afwijkingen niet te vrezen zijn, daar bij grote ψ het opp. $A_1 C_1 E_1$ slechts klein is t.o.v. opp. $A_1 C_1 D_1$. Bovendien zal het feit, dat we steeds met verhoudingen werken, kleine fouten praktisch doen wegvallen. Noemen we nu het gedeelte van de ladingdichtheid, afkomstig van electrolyt 1: ϱ_1 , en dat van electrolyt 2: ϱ_2 , dan is dus:

$$\varrho_1 = n_1 v_1 + z_1 + \varepsilon e e^{\frac{-z_1 + \varepsilon \psi}{kT}} - n_1 v_1 - z_1 - \varepsilon e e^{\frac{z_1 - \varepsilon \psi}{kT}} \quad (1)$$

$$\varrho_2 = n_2 v_2 + z_2 + \varepsilon e e^{\frac{-z_2 + \varepsilon \psi}{kT}} - n_2 v_2 - z_2 - \varepsilon e e^{\frac{z_2 - \varepsilon \psi}{kT}} \quad (2)$$

Stellen we het totale ladingoverschot van electrolyt 1: η_1 , en dat van electrolyt 2: η_2 , dan is:

$$\eta_1 = \int \varrho_1 dv \quad \text{en} \quad \eta_2 = \int \varrho_2 dv$$

waarbij de integraties over de gehele diffuse dubbellaag moeten worden uitgestrekt. Nemen we nu als eerste bijzonder geval voor beide electrolyten 1-1-electrolyten, dan blijkt uit het voorgaande onmiddellijk:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

De verhouding in de dubbellaag is dus gelijk aan de concentratieverhouding in de intermicellaire vloeistof. Dit is dus in overeenstemming met wat we experimenteel hadden gevonden. Men overtuigt zich er gemakkelijk van, dat in dit bijzondere geval, ook wanneer we in plaats van de ladingsoverschotten een van de beide andere verhoudingen hadden gekozen, het resultaat hetzelfde zou zijn gebleven. Beschouwen we nu het geval, dat electrolyt 1, 1-1-waardig is en electrolyt 2, 2-1-waardig, dan is:

$$\begin{aligned} \eta_1 = \int \varrho_1 dv &= n_1 \varepsilon \int \left(e^{\frac{-\varepsilon \psi}{kT}} - e^{\frac{\varepsilon \psi}{kT}} \right) dv \quad \text{en} \quad \eta_2 = \int \varrho_2 dv = \\ &= 2 n_2 \varepsilon \int \left(e^{\frac{-2\varepsilon \psi}{kT}} - e^{\frac{\varepsilon \psi}{kT}} \right) dv \end{aligned}$$

In tegenstelling met het vorige geval zijn hier de beide integralen niet

gelijk, zodat ze berekend zullen moeten worden. Denken we ons de deeltjes bolvormig. Voor dv zouden we dan kunnen nemen een bolschil om het deeltje op afstand r van het middelpunt, met dikte dr , zodat dan $dv = 4\pi r^2 dr$. Dan moeten we echter ψ als functie van r kennen. Een verband tussen ψ en r levert de vergelijking van Poisson:

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi}{D} \times \varrho = -\frac{4\pi}{D} (\varrho_1 + \varrho_2)$$

waarin D de diëlectrische constante van het medium. Een exacte oplossing van deze vergelijking is echter in het geval van één electrolyt al niet te geven. Wel heeft Müller⁴³⁾ een methode aangegeven om bij één electrolyt tot een nauwkeurige oplossing te komen, doch deze methode zou hier moeilijk uitvoerbaar zijn. We hebben daarom de berekening vereenvoudigd, door aan te nemen, dat het deeltje een vlakke wand heeft. We moeten ons er dus van bewust zijn, dat we daarmee een benaderde theorie krijgen.

We beschouwen nu 1 cm^2 van deze wand. Het gedeelte der diffuse dubbellaag, behorende bij deze cm^2 , bevat een ladingoverschot van electrolyt 1, dat we weer η_1 noemen. Het ladingoverschot van electrolyt 2 is weer η_2 . We krijgen dan:

$$\begin{aligned} \eta_1 = \int_0^\infty \varrho_1 dx &= n_1 \varepsilon \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varepsilon \psi}{kT}} - e^{\frac{\varepsilon \psi}{kT}} \right) dx \quad \text{en} \quad \eta_2 = \int_0^\infty \varrho_2 dx = \\ &= 2 n_2 \varepsilon \int_0^\infty \left(e^{-\frac{2\varepsilon \psi}{kT}} - e^{\frac{\varepsilon \psi}{kT}} \right) dx \end{aligned}$$

terwijl de vergelijking van Poisson overgaat in:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} (\varrho_1 + \varrho_2)$$

De nauwkeurige uitvoering van de berekening zullen we geven in hoofdstuk VI, zodat we hier het verdere verloop slechts in grote trekken zullen aangeven. We beperken ons eerst tot η_1 en schrijven deze als volgt:

$$\eta_1 = n_1 \varepsilon \int_{\psi_0}^0 \left(e^{-\frac{\varepsilon \psi}{kT}} - e^{\frac{\varepsilon \psi}{kT}} \right) \frac{dx}{d\psi} d\psi$$

⁴³⁾ H. Müller, Koll. Chem. Beih. 26, 274 (1928).

waarbij we dus ψ als integratievariabele hebben ingevoerd. Dat is hier mogelijk, omdat ψ een monotone functie van x is. Daarbij stelt dus ψ_0 de potentiaal van de wand voor.

Met behulp van de vergelijking van Poisson is $\frac{dx}{d\psi}$ gemakkelijk te vinden.

Stellen we verder $e^{\frac{\psi}{kT}} = t$, dan vinden we na enig omrekenen:

$$\eta_1 = n_1 \sqrt{\frac{DkT}{8n}} \int_{t_0}^1 \frac{(t^{-1} - t) dt}{t \sqrt{(n_1 + 2n_2)t - (2n_1 + 3n_2) + n_1 t^{-1} + n_2 t^{-2}}}$$

Stellen we nu nog $\frac{n_1}{2n_2} = u$, waarin dus u de concentratieverhouding in de intermicellaire vloeistof voorstelt, uitgedrukt in aequivalenten, dan is:

$$\eta_1 = \frac{n_1}{\sqrt{n_2}} \sqrt{\frac{DkT}{8\pi}} \int_{t_0}^1 \frac{(1 - t^2) dt}{t \sqrt{2(u+1)t^3 - (4u+3)t^2 + 2ut + 1}}$$

Deze integraal lijkt onoplosbaar. Evenwel bleek ons, dat de wortelvorm in de integrand zich laat vereenvoudigen tot:

$$(1 - t) \sqrt{2(u+1) + 1}$$

Het bewijs, dat zo iets altijd mogelijk moet zijn, geven we in hoofdstuk V. Met gebruikmaking hiervan vinden we nu:

$$\eta_1 = \frac{n_1}{\sqrt{n_2}} \sqrt{\frac{DkT}{8\pi}} \int_{t_0}^1 \frac{(1+t) dt}{t \sqrt{2(u+1)t + 1}}$$

Op soortgelijke wijze vinden we voor η_2 :

$$\eta_2 = \frac{2n_2}{\sqrt{n_2}} \sqrt{\frac{DkT}{8\pi}} \int_{t_0}^1 \frac{(1+t+t^2) dt}{t^2 \sqrt{2(u+1)t + 1}}$$

Beide integralen zijn eenvoudig op te lossen. Tenslotte vinden we dan voor de verhouding: $\frac{\eta_1}{\eta_2} = u \times \frac{A+B}{A+B-C-D}$ waarin:

$$A = \ln \left. \frac{\sqrt{2(u+1)t+1} - 1}{\sqrt{2(u+t)t+1} + 1} \right|_{t_0}^1$$

$$C = (u+1) A$$

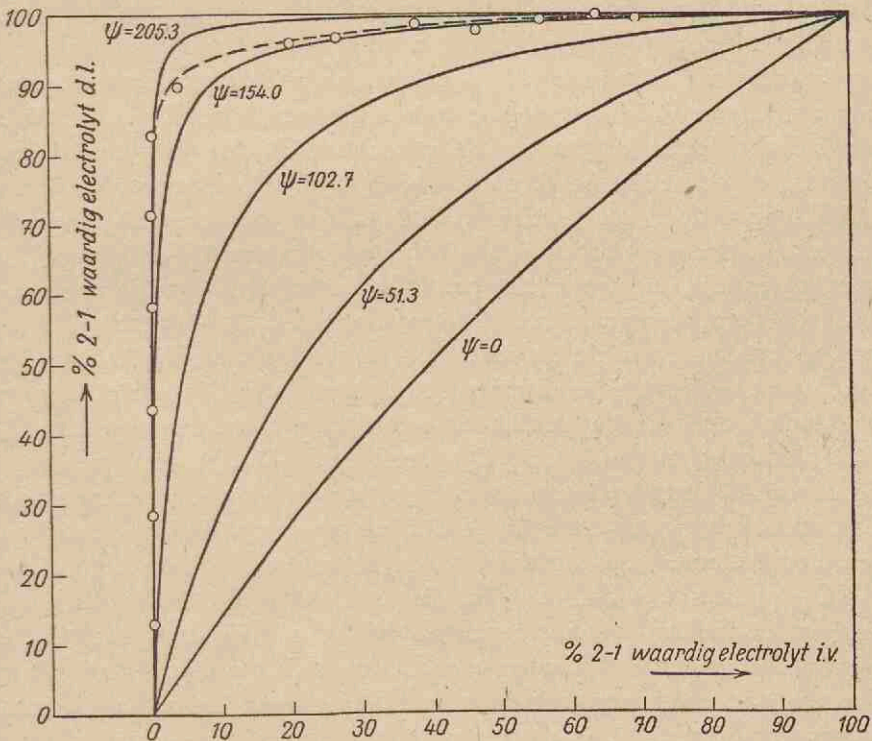
$$B = \frac{1}{u+1} \left. \sqrt{2(u+1)t+1} \right|_{t_0}^1$$

$$D = \frac{2 \sqrt{2(u+1)t+1}}{t} \left. \right|_{t_0}^1$$

Alhoewel deze uitkomst weinig overzichtelijk is, kunnen we toch twee belangrijke conclusies trekken:

1. Bij gegeven aanvangspotentiaal, dus bij constante t_0 , blijkt $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ slechts een functie te zijn van de concentratieverhouding in de intermicellaire vloeistof.

2. De dikte van de dubbellaag komt in de uitkomst niet voor. Het indrukken van de dubbellaag door electrolyttoevoeging zal dus, als we een eventuele verandering der uitwisselingscapaciteit buiten beschouwing laten, geen invloed hebben op de uitwisseling.



Figuur 25.

Theoretisch berekende uitwisselingskrommen bij verschillende potentialen.

Teneinde een beter overzicht te krijgen, hebben we bij ψ_0 -waarden van 0, 51.3, 102.7, 154.0 en 205.3 mV $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ als functie van u berekend.

(We hebben voor $\frac{\varepsilon\psi_0}{kT}$ de waarden 0, 2, 4, 6 en 8 gekozen, hetgeen bij 25° C. bovenstaande getallen voor ψ_0 geeft.)

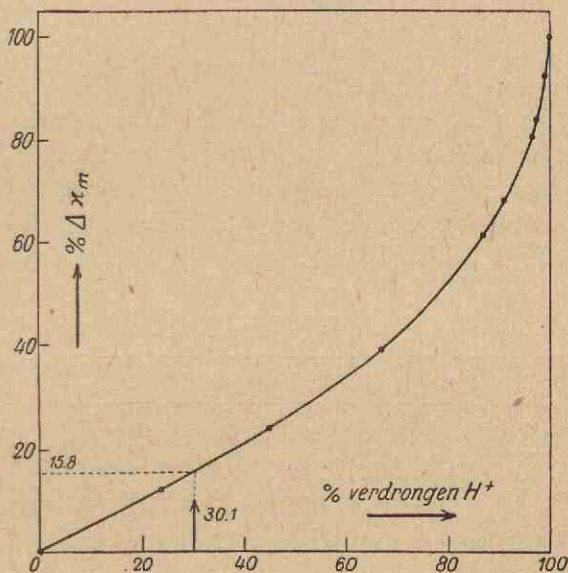
In fig. 25 is het percentage tweewaardig electrolyt in de dubbellaag uitgezet tegen het percentage tweewaardig electrolyt in de intermicellaire vloeistof. De grote verdringingskracht van het tweewaardige ion komt dus zeer duidelijk tot uiting, en wel des te sterker naarmate ψ_0 hoger is. Volledigheidshalve hebben we ook de kromme voor $\psi_0 = 0$ getekend. Praktische waarde heeft deze niet, omdat ze de uitwisseling weergeeft voor het geval dat ψ_0 tot nul nadert. Dan verliest echter het begrip uitwisseling zijn betekenis.

3. Wij komen nu nog eens terug op een der metingen, vermeld in hoofdstuk III, en wel op de verdringing van het H^+ -ion door het Ba^{++} -ion. Wanneer we n.l. uit deze meting het percentage tweewaardig electrolyt in de dubbellaag zouden kunnen berekenen als functie van het percentage tweewaardig electrolyt in de intermicellaire vloeistof, dan zouden we door vergelijking met de theoretisch berekende krommen een indruk kunnen krijgen van de potentiaal, die de uitwisseling beheerst. Een dergelijke berekening hebben we reeds uitgevoerd in hoofdstuk III sub 6 voor de uitwisseling H-Na. Voor de berekening van het percentage electrolyt in de dubbellaag was noodzakelijk de maximaal te verwachten $\Delta\kappa$, die we in het geval H-Na hebben moeten berekenen.

Bij de verdringing van het H^+ -ion door het Ba^{++} -ion echter hebben we deze maximale waarde kunnen meten, en vonden daarvoor 213×10^{-6} . In zoverre is dus de berekening hier eenvoudiger. Echter zijn er twee omstandigheden, die de berekening weer gecompliceerder maken:

a. De toevoeging van $Ba(NO_3)_2$ geeft een b-lijn (fig. 21), die in het begin vrijwel recht is. Nemen we eens even aan, dat al het toegevoegde Ba aanvankelijk quantitatief in de dubbellaag verdwijnt, dan komt dus een aequivalente hoeveelheid H^+ -ionen vrij, zodat het is alsof we HNO_3 inplaats van $Ba(NO_3)_2$ aan het sol toevoegen. Nu viel het ons op, dat de helling van het beginstuk der b-lijn zelfs iets groter is dan met de som der beweeglijkheden van H^+ en NO_3^- overeen zou komen. Dat zou dan betekenen, dat er meer H^+ vrijkomt dan er Ba^{++} wordt toegevoegd. Natuurlijk is dat onmogelijk. Bedenken we echter, dat we bij toevoeging van HNO_3 aan het H-sol eveneens een te grote helling

vonden, dan is het verschijnsel volkomen verklaarbaar. Immers, het sol gaat bij toevoeging van Ba langzamerhand van een H-sol in een Ba-sol over. Vooral in het begin kunnen we dus ook hier een „salpeterzuur-effect” verwachten. Bij de berekening van de hoeveelheid Ba, die bij de uitwisseling in de intermicellaire vloeistof overblijft, zullen we daarom in het begin kleine negatieve waarden moeten vinden, die niet reëel zijn. Aan de met deze beginwaarden overeenkomende meetpunten zal dus weinig waarde toegekend kunnen worden. Daar waar de b-lijn begint af te buigen is het sol echter reeds voor een groot deel Ba-sol geworden, zodat deze meetpunten betrouwbaarder zullen zijn.



Figuur 26.

Correctiekromme, afgeleid uit fig. 2.

b. Een tweede moeilijkheid ligt in de verandering van κ_m . Bij de uitwisseling H-Na waren de twee termen waaruit $\Delta \kappa$ bestond beide recht evenredig met de uitgewisselde hoeveelheid ionen. Dat ook de tweede term $\Delta \kappa_m$ daarmee evenredig was, volgde uit de volmaakt rechte neutralisatietak bij titratie van het zure sol met NaOH (fig. 3). De titratie van dit sol met $Ba(OH)_2$ levert echter een sterk gebogen neutralisatietak (fig. 2). We kunnen hier dus niet meer zeggen, dat $\Delta \kappa_m$ evenredig is met c_v . Gingen we bij de berekening op dezelfde manier te werk als bij de uitwisseling H-Na, dan maakten we dus een fout. Nu is

weliswaar $\Delta \kappa_m$ slechts ongeveer 8% van de maximale $\Delta \kappa$ (zie hoofdstuk III, sub 9), zodat deze fout niet erg groot kan zijn, maar indien er een mogelijkheid tot correctie is, zou die fout verminderd kunnen worden. Wij hebben deze correctie, zij het dan op een vrij ruwe manier, trachten aan te brengen met behulp van fig. 2.

Het laatste deel (BC) van de neutralisatietak is n.l. een rechte. Het is dus alsof in dit laatste stuk de vrije H^+ -ionen door het $Ba(OH)_2$ worden geneutraliseerd. Het gebogen gedeelte (AB) geeft dan de verandering van κ_m weer. Juist is dit zeker niet, want de helling van BC komt niet overeen met $u_H - u_{Ba}$, doch is aanmerkelijk kleiner. Bovendien is $\kappa_A - \kappa_B$ vrij veel groter dan de werkelijke $\Delta \kappa_m$. Toch hebben we ons deze voorstelling gekozen, overwegend dat $\Delta \kappa_m$ toch slechts 8% van de maximale $\Delta \kappa$ bedraagt, terwijl in elk geval een ruwe correctie beter is dan geen correctie.

Uitgaande van de genoemde onderstellingen, laat zich nu uit het gedeelte AB van de kromme in fig. 2 gemakkelijk een kurve afleiden, die de verandering van κ_m weergeeft als functie van het percentage uitgewisselde H^+ -ionen (fig. 26). Het gebruik van deze krommen lichten we toe aan de hand van tabel VIII. Kolom 1 geeft de toegevoegde hoeveelheid

TABEL VIII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
c_t $Ba(NO_3)_2$	$\Delta \kappa \times 10^6$	$\frac{\Delta \kappa}{\Delta \kappa_{max}} \times 100$	% $\Delta \kappa_m$	$\Delta \kappa_m \times 10^6$	$\Delta \kappa_{max} \times 10^6$ gecorr.	$\frac{\Delta \kappa}{\Delta \kappa_{max}} \times 100$ gecorr.	Ba in d.l.	Ba in i.v.	Totaal electrolyt in i.v.	% Ba in i.v.
0.000	0.0	0.0	0.0	0.0	229.0	0.0	0.000	0.000	0.059	0
0.102	29.6	13.9	7.0	1.1	227.9	13.0	0.104	-0.002	0.161	0
0.216	64.1	30.1	15.8	2.5	226.5	28.3	0.228	-0.012	0.275	0
0.324	97.9	45.9	24.8	4.0	225.0	43.5	0.350	-0.026	0.383	0
0.430	128.9	60.5	34.2	5.5	223.5	57.7	0.464	-0.034	0.489	0
0.540	157.7	74.0	45.5	7.3	221.7	71.2	0.572	-0.032	0.599	0
0.646	181.5	85.2	58.7	9.4	219.6	82.8	0.666	-0.020	0.705	0
0.756	195.7	91.9	69.0	11.0	218.0	89.8	0.722	0.034	0.815	4.2
0.846	205.5	96.5	81.0	13.0	216.0	95.3	0.766	0.080	0.905	8.8
0.978	206.5	97.0	82.0	13.1	215.9	95.8	0.771	0.207	1.037	20.0
1.086	208.1	97.7	84.5	13.5	215.5	96.6	0.777	0.309	1.145	27.0
1.312	211.0	99.1	91.8	14.7	214.3	98.5	0.792	0.520	1.371	38.0
1.536	210.2	98.7	88.5	14.2	214.8	97.9	0.788	0.748	1.595	46.9
1.874	211.7	99.4	93.0	14.9	214.1	98.9	0.795	1.079	1.933	55.8
2.318	213.2	100.2	100.0	16.0	213.0	100.1	0.804	1.514	2.377	63.8
2.776	211.7	99.4	93.0	14.9	214.1	98.9	0.795	1.981	2.835	69.9

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in m aeq. p. L sol, kolom 2 de gemeten $\Delta\kappa$ -waarden (zie fig. 22 Ba.A). In kolom 3 is aangegeven het percentage uitgewisselde H^+ -ionen, nog zonder correctie dus. Deze getallen zijn berekend met $\Delta\kappa_{\text{max}} = 213 \times 10^{-6}$. Daarbij is dus feitelijk een $\Delta\kappa_m = 16 \times 10^{-6}$ in rekening gebracht (vgl. hoofdstuk III, sub 9), zodat de verandering van κ_i hier maximaal 229×10^{-6} is.

Nemen we nu als voorbeeld het punt waar $c_t = 0.216$ m aeq. Volgens kolom 3 zou dan in eerste benadering 30.1 % der H^+ -ionen uitgewisseld zijn. Fig. 26 leert echter, dat dan $\Delta\kappa_m$ niet 16×10^{-6} , doch slechts 15.8 % van 16×10^{-6} bedraagt (kolom 4), dat is dus 2.5×10^{-6} (kolom 5). De in rekening te brengen $\Delta\kappa_{\text{max}}$ is dan $229 \times 10^{-6} - 2.5 \times 10^6 = 226.5 \times 10^{-6}$ (kolom 6). Het met deze $\Delta\kappa_{\text{max}}$ berekende percentage uitgewisselde H^+ -ionen is dan $\frac{64.1}{226.5} \times 100 = 28.3$ % (kolom 7). Dit procédé zouden we herhaalde malen kunnen toepassen; eenmaal is echter reeds voldoende. De kolommen 8, 9, 10 en 11 worden nu op soortgelijke manier berekend als de kolommen 4, 5, 6 en 7 van tabel VI.

Zoals we hadden verwacht, krijgen we in het begin voor de hoeveelheid Ba in de intermicellaire vloeistof inderdaad kleine negatieve waarden. We hebben, daar dit niet mogelijk is, in de laatste kolom de daarmede overeenkomende percentages nul genomen. Waarschijnlijk moeten dit dus kleine positieve getallen zijn. In fig. 25 hebben we de aldus verkregen waarden tegen elkaar uitgezet. Alhoewel dus de eerste helft der meetpunten meer naar rechts moet liggen, kunnen we toch wel zeggen, dat deze kromme overeenkomt met een potentiaal tussen 150 en 200 mV, waarschijnlijk dichter bij 150 mV dan bij 200 mV. Dit is in goede overeenstemming met de ζ -potentiaal van een stabiel AgJ-sol, waarvoor men tegenwoordig ook een waarde in de buurt van 150 mV meent te moeten aannemen.

HOOFDSTUK V.

HET „SALPETERZUUREFFECT”

1. In hoofdstuk III vonden we experimenteel, dat de toevoeging van NaNO_3 aan een Na-sol een lineaire toename van het geleidingsvermogen geeft. De rechte, die daarbij verkregen werd, had een iets grotere helling dan de rechte, die verkregen wordt bij toevoeging van NaNO_3 aan water. Deze iets grotere helling was behoorlijk te verklaren met het eigen volume der soldeeltjes.

Toevoeging van HNO_3 aan een H-sol gaf echter een rechte, die een aanmerkelijk grotere helling had dan de rechte, verkregen door toevoeging van HNO_3 aan water. Deze te grote helling was zeker niet meer te verklaren met het eigen volume der soldeeltjes. De vraag is nu, hoe het verschijnsel dan wèl te verklaren is. Bij toevoeging van HNO_3 aan een H-sol kan er geen uitwisseling plaats hebben. Nu is er wel een ander effect, dat enige invloed op het geleidingsvermogen zou kunnen hebben. Het toevoegen van indifferent electrolyt doet n.l. de dikte der dubbellaag afnemen. De toename van de dubbellaagcapaciteit, die daarvan het gevolg is, zou, bij gelijkblijvende deeltjeslading, een vermindering van het potentiaalverschil tussen vloeistof en deeltjeswand veroorzaken. Dit potentiaalverschil wordt echter bepaald door de concentratie der J^- -ionen in de intermicellaire vloeistof, die nog niet veranderd is. Het gevolg zal zijn, dat de wandlading toeneemt door adsorptie van J^- -ionen uit de intermicellaire vloeistof, totdat zich een nieuw evenwicht heeft ingesteld. Een aequivalente hoeveelheid H^+ -ionen wordt daarbij in de diffuse dubbellaag opgenomen, zodat er een hoeveelheid HJ aan de intermicellaire vloeistof is onttrokken. Dit kan het waargenomen effect echter niet verklaren, hetgeen uit het volgende voorbeeld moge blijken.

Bij sol I vonden we:

$$\begin{aligned} z_i &= 25.0 \times 10^{-6} & z_m &= 20.8 \times 10^{-6} \\ c_{HJ} &= 0.059 \text{ m aeq. p. L} \end{aligned}$$

en een uitwisselingscapaciteit van 0.804 m aeq. p. L.

Zou c_{HJ} b.v. tot de helft afnemen, dan zou $\kappa_i = 12.5 \times 10^{-6}$ worden, terwijl de hoeveelheid H^+ -ionen in de dubbellaag van 0.804 tot 0.834 m aeq. p. L zou stijgen. De toename van κ_m zou dus praktisch wegvallen tegen de afname van κ_i . De onttrekking van jodide aan de intermicellaire vloeistof zou zich dus uiten in een afname van het geleidingsvermogen, in plaats van in een toename.

In werkelijkheid is echter deze afname veel kleiner dan in het gekozen voorbeeld, want de onttrekking van jodide zou, als deze merkbaar is, zeker te voorschijn moeten komen bij de titratie van een Na-sol met $NaNO_3$, waarbij zich immers geen afwijkingen voordoen. Blijkbaar is dus bij de electrolytconcentraties waarmede wij werkten de onttrekking van jodide nog geheel te verwaarlozen. Het enige geval waar we iets van dien aard hebben gevonden, was bij de overgang van een H-sol naar een Ba-sol (zie hoofdstuk III sub 9), waar het effect echter ook nog gering was.

2. De verklaring van het „salpeterzuureffect” moet dus in een geheel andere richting gezocht worden en moet blijkbaar in verband worden gebracht met de grote beweeglijkheid der H^+ -ionen, daar immers onder gelijke omstandigheden het effect met Na^+ -ionen niet optreedt. Dat dit inderdaad zeer goed mogelijk is, moge blijken uit de volgende redenering.

Stel we hebben een nietgeleidend medium, waarin een groot aantal zeer goed geleidende bolletjes gedispergeerd zijn. De invloed van deze bolletjes is dan niet merkbaar, het gehele systeem is nietgeleidend. Denken we ons nu het geleidingsvermogen van het medium toenemend, dan zal de invloed der bolletjes merkbaar worden, het geleidingsvermogen van het systeem zal sneller toenemen dan zonder bolletjes het geval zou zijn.

Dit beeld nu kunnen we op ons H-sol overbrengen. Elk soldeeltje is immers omringd door een vrij uitgebreide dubbellaag, die een grote hoeveelheid H^+ -ionen bevat. Schematisch zouden we dus zo'n soldeeltje kunnen opvatten als een zeer goed geleidend bolletje in een vrij slecht geleidende vloeistof. In een publicatie van Bradfield⁴⁸⁾ vonden we een experiment beschreven, dat in deze richting wijst. Tussen twee platina-electroden van 1 cm^2 oppervlakte, op 2 cm afstand van elkaar, bracht hij een verdund H-Bentoniet-sol, waarna tussen de electroden een potentiaalverschil van 110 Volt werd gezet. In korte tijd verzamelde zich bijna alle klei aan de anode, terwijl de ruimte tussen de electroden bijna geheel overbrugd werd door een neerslag van georiënteerde klei-

⁴⁸⁾ R. Bradfield, Journ. Phys. Chem. 36, 340 (1932).

deeltjes. De stroomsterkte bedroeg toen 220 mA. Na roeren viel deze onmiddellijk tot 10 mA terug. Dit wijst er dus op, dat de deeltjes, wanneer ze voldoende dicht bij elkaar komen, een zeer groot geleidingsvermogen vertonen, blijkbaar tengevolge van de grote hoeveelheid ionen aan het oppervlak.

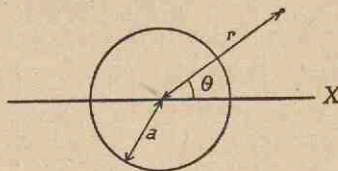
3. Het probleem van een geleidend medium, waarin geleidende bolletjes gedispergeerd zijn, is een tamelijk bekend probleem uit de electriciteits-theorie en kan opgelost worden als de invloed der deeltjes op elkaar te verwaarlozen is. Dat betekent dus in ons geval: bij niet te grote solconcentratie. Wij willen de wijze, waarop deze berekening wordt uitgevoerd, hier in grote trekken weergeven. We denken ons een bol, straal a , met geleidingsvermogen κ_i , geplaatst in een medium met geleidingsvermogen κ_u . Oorspronkelijk is aanwezig een homogeen elektrisch veld ter sterkte X . Noemen we de veldsterkte, de stroomdichtheid en de potentiaal, binnen en buiten de bol resp. $\vec{E}_i, \vec{E}_u, \vec{i}_i, \vec{i}_u, \varphi_i, \varphi_u$, dan geldt:

$$\begin{array}{ll} \vec{E}_i = -\text{grad } \varphi_i & \vec{E}_u = -\text{grad } \varphi_u \\ \vec{i}_i = \kappa_i \vec{E}_i & \vec{i}_u = \kappa_u \vec{E}_u \\ \text{div } \vec{i}_i = 0 & \text{div } \vec{i}_u = 0 \end{array}$$

De betrekking $\text{div } \vec{i} = 0$ levert ons de differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\sin \Theta \frac{\partial \varphi}{\partial \Theta} \right) = 0$$

waarin Θ de hoek, die de verbindingslijn van het beschouwde punt met het middelpunt van de bol, met de oorspronkelijke veldrichting maakt, en r de lengte van deze verbindingslijn voorstelt (fig.27).



Figuur 27.

Deze vergelijking geldt zowel binnen als buiten de bol. Stelt men $\varphi = \psi \cos \Theta$ waarin ψ slechts een functie van r is, dan gaat de vergelijking over in:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) - 2\psi = 0$$

Twee onafhankelijke oplossingen van deze vergelijking zijn: r en $\frac{1}{r^2}$.
Kiezen we de potentiaal in het middelpunt der bol nul, dan vinden we:

$$\varphi_u = -Xr \cos \Theta + \frac{\mu}{r^2} \cos \Theta \quad (1)$$

$$\varphi_i = -X_1 r \cos \Theta$$

(φ_i mag geen term met $\frac{1}{r^2}$ bevatten, daar dan de potentiaal binnen de bol oneindig groot zou kunnen worden).

Het veld binnen de bol is dus weer homogeen, met een veldsterkte X_1 , terwijl het veld buiten de bol bestaat uit het oorspronkelijke veld X , waarop het veld van een dipool met moment μ gesuperponeerd is.

Daar aan de rand van de bol moet gelden:

$$\varphi_i = \varphi_u \quad \text{en} \quad \kappa_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} = \kappa_u \frac{\partial \varphi_u}{\partial r}$$

vinden we voor X_1 en μ :

$$X_1 = \frac{3\kappa_u X}{\kappa_i + 2\kappa_u} \quad \text{en} \quad \mu = a^3 X \frac{\kappa_i - \kappa_u}{\kappa_i + 2\kappa_u} \quad (2)$$

Wat gebeurt er nu, als we een groot aantal van deze bolletjes in het medium gedispergeerd denken. Dit probleem is reeds door Maxwell⁴⁴⁾ op een zeer elegante manier opgelost. We geven de door hem gevolgde methode hier enigszins gewijzigd weer.

We denken ons n bolletjes, straal a , opgesloten in een grote bol, straal a_1 . Wanneer we nu de invloed van de bolletjes op elkaar verwaarlozen, dan is volgens (1) in een punt op zeer grote afstand r van het middelpunt van deze bol, de potentiaal:

$$\varphi_u = -Xr \cos \Theta + \frac{n\mu}{r^2} \cos \Theta$$

Nu is het volume der kleine bolletjes $\frac{n a^3}{a_1^3} \times$ het volume van de grote bol. Stellen we dit volumepercentage $\frac{n a^3}{a_1^3} = \delta$, dan volgt met gebruikmaking van (2):

⁴⁴⁾ J. C. Maxwell, A treatise on electricity and magnetism, Clarendon Press, Oxford (1881), blz. 403.

$$\varphi_u = -Xr \cos \Theta + \delta a_1^3 \frac{\kappa_i - \kappa_u}{\kappa_i + 2\kappa_u} \cos \Theta \quad (3)$$

Noemen we het gemiddelde geleidingsvermogen in de grote bol κ , dan moet echter ook gelden:

$$\varphi_u = -Xr \cos \Theta + a_1^3 \frac{\kappa - \kappa_u}{\kappa + 2\kappa_u} \cos \Theta \quad (4)$$

Door gelijkstelling van (3) en (4) vinden we dan na enig omrekenen:

$$\kappa = \kappa_u \frac{1 + 2\delta \frac{\kappa_i - \kappa_u}{\kappa_i + 2\kappa_u}}{1 - \delta \frac{\kappa_i - \kappa_u}{\kappa_i + 2\kappa_u}} \quad (5)$$

4. Een exacte toepassing van formule (5) op ons geval is niet mogelijk, daar we κ_i niet kennen. Echter kunnen we wel een indruk krijgen van de invloed der bolletjes, als we κ_i zeer groot denken t.o.v. κ_u . Dan gaat n.l. (5) over in:

$$\kappa = \kappa_u \frac{1 + 2\delta}{1 - \delta} \quad (6)$$

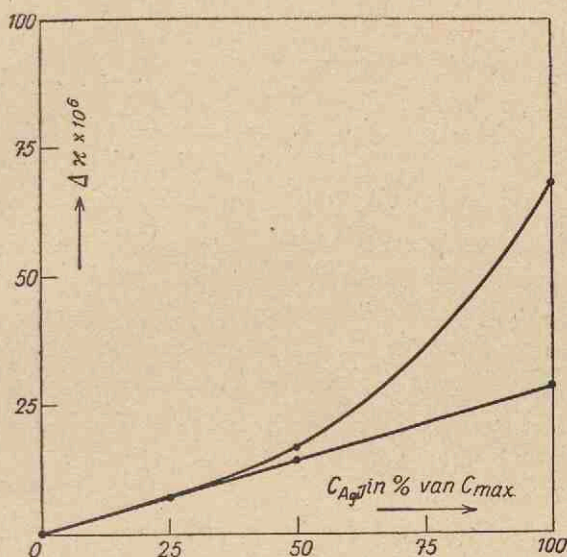
en daar δ in ons meest geconcentreerde sol nog slechts $1\frac{1}{2}\%$ bedroeg, kunnen we hiervoor schrijven:

$$\kappa = \kappa_u (1 + 3\delta) \quad (7)$$

Inderdaad blijkt dus κ groter te zijn dan κ_u . We kunnen dit resultaat nu vergelijken met de meting die we beschreven hebben in hoofdstuk III sub 3.

We hebben in fig. 28 nog eens de kromme van fig. 16 getekend, terwijl tevens in deze figuur is opgenomen de geleidingsvermogenstoename, berekend volgens betrekking (7). De gemeten kromme nadert de berekende kromme asymptotisch. Voor kleine solconcentraties schijnt deze verklaring dus inderdaad goed te zijn. Voor grote solconcentraties gaan de deeltjes elkaar blijkbaar beïnvloeden, zodat met toenemende solconcentratie steeds grotere afwijkingen optreden. Dan gaat dus het „bruggeffect” van Bradfield (zie dit hoofdstuk sub 3) een rol spelen. Overigens mag hier niet uit het oog worden verloren, dat de gemeten kromme van fig. 28 slechts een betrekkelijk subtiel effect beschrijft, zodat aan de gevonden meetpunten geen grote nauwkeurigheid kan worden

toegekend. Hoewel dus een quantitative vergelijking van gemeten en berekende kromme een weinig gewaagd is, schijnt het ons toch wel toe, dat de verklaring van het „salpeterzuureffect” op de hier aangegeven wijze in de goede richting gaat.



Figuur 28.

„Salpeterzuureffect” gemeten (boven) en berekend (onder).

Tenslotte nog een opmerking over de schematisering die we hebben toegepast, door ons de soldeeltjes als goed geleidende bolletjes te denken. In werkelijkheid bestaat een soldeeltje uit een weinig geleidende kern, waaromheen zich de zeer goed geleidende diffuse dubbellaag bevindt. Beter ware het dus geweest, het soldeeltje vervangen te denken door een zeer goed geleidende bolschil met slecht geleidende kern. Nu heeft echter reeds Maxwell aangetoond, dat een bol met geleidingsvermogen κ_1 , straal a_1 , die omgeven is door een bolschil met geleidingsvermogen κ_2 , straal a_2 , vervangen kan worden door een bol met een straal a , en een geleidingsvermogen κ , waarbij

$$\kappa = \kappa_2 \frac{(\kappa_1 + 2\kappa_2) a_2^3 - 2(\kappa_2 - \kappa_1) a_1^3}{(\kappa_1 + 2\kappa_2) a_2^3 + (\kappa_2 - \kappa_1) a_1^3}$$

Principieel verandert dit aan de redenering dus niet veel. De κ_i uit onze formule (5) wordt daardoor kleiner, waartegenover echter staat dat δ groter wordt.

HOOFDSTUK VI.

BEREKENINGEN.

1. In dit hoofdstuk hebben wij enige berekeningen bijeengebracht, die wij, om niet te veel in details te vervallen, in de uitwisselings-theorie van hoofdstuk IV hebben weggelaten. We willen hier de berekening nogmaals voor twee electrolyten algemeen opzetten, en gaan daarbij uit van de formules (1) en (2) van hoofdstuk IV, die voor de ladingsdichtheden ϱ_1 en ϱ_2 van de twee electrolyten 1 en 2 op een plaats met potentiaal ψ de volgende uitdrukkingen gaven:

$$\varrho_1 = n_1 \nu_{1+} z_{1+} \varepsilon e \frac{-z_{1+} \varepsilon \psi}{k T} - n_1 \nu_{1-} z_{1-} \varepsilon e \frac{z_{1-} \varepsilon \psi}{k T} \quad (1)$$

$$\varrho_2 = n_2 \nu_{2+} z_{2+} \varepsilon e \frac{-z_{2+} \varepsilon \psi}{k T} - n_2 \nu_{2-} z_{2-} \varepsilon e \frac{z_{2-} \varepsilon \psi}{k T} \quad (2)$$

Beschouwen we weer de deeltjeswand als vlak, dan is het totale ladingsoverschot η_1 , afkomstig van electrolyt 1:

$$\eta_1 = \int_0^{\infty} \varrho_1 dx$$

Een soortgelijke integraal geldt voor η_2 .

In hoofdstuk IV gaven we reeds aan, dat oplossing van deze integralen kan geschieden door overgang op een nieuwe integratievariabele, n.l. ψ , als volgt:

$$\eta_1 = \int_0^{\infty} \varrho_1 dx = \int_{\psi_0}^0 \varrho_1 \frac{dx}{d\psi} d\psi \quad (3)$$

hetgeen mogelijk is, omdat ψ een monotone functie van x is. Voor de oplossing is dus de kennis van $\frac{dx}{d\psi}$ noodzakelijk. Daarom maken we ge-

bruik van de vergelijking van Poisson, die voor een vlakke wand in ons geval luidt:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{D} (\varrho_1 + \varrho_2)$$

Met deze vergelijking is $\frac{d\psi}{dx}$ eenvoudig te vinden. Teneinde de berekening te vergemakkelijken, voeren we nieuwe variabelen in, en wel:

$$\xi = \sqrt{\frac{8\pi \varepsilon^2}{D k T}} \cdot x \quad \text{en} \quad y = \frac{\varepsilon \psi}{k T}$$

Met deze variabelen gaat de integraal (3) over in:

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{D k T}{8\pi \varepsilon^2}} \int_{y_0}^0 \varrho_1 \frac{d\xi}{dy} dy \quad (4)$$

terwijl we voor de vergelijking van Poisson, gebruik makend van de formules (1) en (2), krijgen:

$$2 \frac{d^2 y}{d\xi^2} = -n_1 \nu_{1+} z_1 + e^{-z_1+y} + n_1 \nu_{1-} z_1 - e^{z_1-y} - \\ - n_2 \nu_{2+} z_2 + e^{-z_2+y} + n_2 \nu_{2-} z_2 - e^{z_2-y} \quad (5)$$

Vermenigvuldigen we linker- en rechterlid van deze vergelijking met $\frac{dy}{d\xi}$, dan krijgen we na integratie:

$$\left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 = n_1 \nu_{1+} e^{-z_1+y} + n_1 \nu_{1-} e^{z_1-y} + n_2 \nu_{2+} e^{-z_2+y} + \\ + n_2 \nu_{2-} e^{z_2-y} + c$$

De waarde van de integratieconstante c kunnen we bepalen met behulp van de randvoorwaarde. Immers: voor $y=0$ is $\frac{dy}{d\xi} = 0$, zodat:

$$\left(\frac{dy}{d\xi}\right)^2 = n_1 \nu_{1+} e^{-z_1+y} + n_1 \nu_{1-} e^{z_1-y} + n_2 \nu_{2+} e^{-z_2+y} + \\ + n_2 \nu_{2-} e^{z_2-y} - n_1 \nu_{1+} - n_1 \nu_{1-} - n_2 \nu_{2+} - n_2 \nu_{2-} \quad (6)$$

Stellen we het rechter lid van deze vergelijking $F(y)$, dan gaat, met gebruikmaking hiervan, de integraal (4) over in:

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{D k T}{8 \pi \epsilon^2}} \int_{y_0}^0 \frac{e_1}{\sqrt{F(y)}} dy$$

Nemen we nu voor electrolyt 1 een 1-1-electrolyt en voor electrolyt 2 een 2-1-electrolyt, dan laat deze integraal zich, als we tevens $e^y = t$ stellen, herleiden tot:

$$\eta_1 = n_1 \sqrt{\frac{D k T}{8 \pi}} \int_{t_0}^1 \frac{(t^{-1} - t) dt}{t \sqrt{(n_1 + 2 n_2) t - (2 n_1 + 3 n_2) + n_1 t^{-1} + n_2 t^{-2}}}$$

We ontmoetten deze integraal reeds in hoofdstuk IV, waar we een soortgelijke integraal vonden voor η_2 . Door de gelukkige omstandigheid, dat de vorm onder het wortelteken in de integrand de factor $(1 - t)^2$ bleek te bevatten, waren deze integralen gemakkelijk oplosbaar.

We willen nu aantonen, dat dit geen toevalligheid is, doch een eigenschap die in de diffuse-dubbellaagtheorie ligt opgesloten. We keren daartoe weer terug tot het algemene geval. Met $e^y = t$ krijgen we voor $F(y)$ volgens (6):

$$F(y) = \varphi(t) = n_1 \nu_1 + t^{-z_1} + n_1 \nu_1 - t^{z_1} + n_2 \nu_2 + t^{-z_2} + n_2 \nu_2 - t^{z_2} - \\ - n_1 \nu_1 + - n_1 \nu_1 - n_2 \nu_2 + - n_2 \nu_2 -$$

Nu is voor $y = 0$, $\frac{d\xi}{dy} = 0$. In verband met (6) betekent dit, dat $y = 0$ een nulpunt is van $F(y)$, dus $t = 1$ een nulpunt van $\varphi(t)$. Nu is echter $\varphi'(t)$ niets anders dan het rechterlid van (5), vermenigvuldigd met t^{-1} , en men overtuigt er zich door substitutie gemakkelijk van, dat ook $\varphi'(t) = 0$ voor $t = 1$. (Ook zonder substitutie is dat in te zien, daar voor $t = 1$, dus voor $y = 0$, d.w.z. zeer ver van het deeltje, $\frac{d^2y}{d\xi^2} = 0$ moet zijn.)

Daarmee is dus aangetoond, dat $t = 1$ een tweevoudig nulpunt van $\varphi(t)$ is, zodat $\varphi(t)$ deelbaar moet zijn door $(1 - t)^2$.

2. Alhoewel verder van weinig belang, willen we volledigheidshalve nog aangeven, hoe we de limietkromme voor $\psi_0 = 0$ van fig. 25 hebben gevonden.

Met t als variabele wordt de integraal (4):

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{D k T}{8 \pi \varepsilon^2}} \int_{t_0}^1 \frac{q_1}{t \sqrt{\varphi(t)}} dt = n_1 \nu_1 z_1 \sqrt{\frac{D k T}{8 \pi \varepsilon^2}} \int_{t_0}^1 \frac{t^{-z_1+} - t^{z_1-}}{t \sqrt{\varphi(t)}} dt$$

waarbij we $\nu_1 + z_1 + = \nu_1 - z_1 - = \nu_1 z_1$ genomen hebben.

Zoals we hebben aangetoond, kunnen we $\varphi(t) = (1-t)^2 f(t)$ stellen, zodat dan:

$$\eta_1 = n_1 \nu_1 z_1 \sqrt{\frac{D k T}{8 \pi \varepsilon^2}} \int_{t_0}^1 \frac{1 - t^{z_1- + z_1+}}{(1-t) t^{z_1+ + 1} \sqrt{f(t)}} dt$$

Op soortgelijke wijze krijgen we:

$$\eta_2 = n_2 \nu_2 z_2 \sqrt{\frac{D k T}{8 \pi \varepsilon^2}} \int_{t_0}^1 \frac{1 - t^{z_2- + z_2+}}{(1-t) t^{z_2+ + 1} \sqrt{f(t)}} dt$$

De twee in deze uitdrukkingen voorkomende integralen zijn functies van t_0 , en wij noemen ze resp. $a(t_0)$ en $b(t_0)$. Nu ontwikkelen we $a(t_0)$ in de omgeving van $t=1$ in een reeks als volgt:

$$a(t_0) = a(1) + \left(\frac{da}{dt_0} \right)_{t_0=1} \times (t_0 - 1) + \dots$$

Nu is

$$\frac{da}{dt_0} = \frac{1 - t_0^{z_1- + z_1+}}{(1-t_0) t_0^{z_1+ + 1} \sqrt{f(t_0)}} = \frac{1 + t_0 + t_0^2 + \dots + t_0^{z_1- + z_1+ - 1}}{t_0^{z_1+ + 1} \sqrt{f(t_0)}}$$

Voor $t_0 = 1$ krijgen we

$$\frac{da}{dt_0} = \frac{z_1- + z_1+}{\sqrt{f(1)}}$$

Daar verder $a(1) = 0$, is dus: $a(t_0) = \frac{z_1- + z_1+}{\sqrt{f(1)}} \times (t_0 - 1) + \dots$

Zo is ook $b(t_0) = \frac{z_2- + z_2+}{\sqrt{f(1)}} \times (t_0 - 1) + \dots$

Daarmee krijgen we dan:

$$\lim_{t_0 \rightarrow 1} \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{n_1 \nu_1 z_1}{n_2 \nu_2 z_2} \times \frac{z_{1-} + z_{1+}}{z_{2-} + z_{2+}}$$

Hierin is $\frac{n_1 \nu_1 z_1}{n_2 \nu_2 z_2}$ niets anders dan de concentratieverhouding van de twee electrolyten ver in de vloeistof, uitgedrukt in aequivalenten. Deze verhouding hebben we in hoofdstuk IV u gesteld, zodat voor $\psi_0 \rightarrow 0$:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \rightarrow u \times \frac{z_{1-} + z_{1+}}{z_{2-} + z_{2+}}$$

Nemen we weer voor electrolyt 1 een 1-1-electrolyt en voor electrolyt 2 een 2-1-electrolyt, dan vinden we:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = u \times \frac{2}{3} \quad (7)$$

In fig. 25 hebben we niet de concentratieverhoudingen, doch de percentages tweewaardig electrolyt in dubbellaag en intermicellaire vloeistof tegen elkaar uitgezet, m.a.w. fig. 25 geeft $\frac{\eta_2}{\eta_2 + \eta_1} = d$ als functie van $\frac{1}{u+1} = i$.

Met (7) vinden we dan tussen d en i de betrekking: $(i+2)(3-d) = 6$, een orthogonale hyperbool.

HOOFDSTUK VII.

SLOTBESCHOUWING.

1. Alvorens tot een nadere beschouwing van de verkregen resultaten over te gaan, willen we eerst enkele onderzoeken bespreken, die met de onze overeenkomst vertonen.

Voor zover ons bekend, waren het Rabinowitsch en Dorfmann ⁴⁵⁾ die het eerst de uitwisseling bij een zuur As_2S_3 -sol aantoonde op soortgelijke wijze als wij het hebben gedaan. Zij titreerden dit sol met BaCl_2 en vonden een kromme van precies dezelfde vorm als wij vonden bij de titratie van ons zure sol met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. De overgang van het gebogen gedeelte naar het rechte gedeelte, welke zij met de naam „buigpunt” aanduiden, lag ook hier even voorbij de BaCl_2 -concentratie, die met de uitwisselingscapaciteit van het sol overeenkwam. Dat betekent dus, zoals wij hebben gezien, dat de Ba^{++} -ionen ook bij dit sol de H^+ -ionen praktisch totaal uit de dubbellaag verdringen, zodra ze worden toegevoegd. Titratie van het sol met KCl gaf een zeer flauw gebogen kromme, hetgeen dus met onze ervaringen overeenstemt. Het eenwaardige K^+ -ion zal immers pas in zeer hoge concentratie praktisch alle H^+ -ionen kunnen verdringen. Daar echter de oude vlokkingstheorie van Freundlich, waarbij men aannam, dat een ontlading van het deeltje optrad bij toevoeging van indifferent electrolyt, toen nog niet geheel verlaten was, meende men, dat van verschillende electrolyten aequivalente hoeveelheden nodig zouden zijn voor de ontlading. Rabinowitsch en Dorfmann „construeerden” daarom uit de zeer flauw gebogen KCl -titratie-kromme een „buigpunt” op dezelfde plaats waar het BaCl_2 dit „buigpunt” vertoont. Deze conclusie wordt echter door de figuur, die dit zou moeten aantonen, in het geheel niet bevestigd; het is niet uit te maken of er inderdaad een „buigpunt” is. Het is duidelijk, dat hier de uitwisseling tussen het H^+ -ion en het K^+ -ion te voorschijn komt, die echter veel minder uitgesproken verloopt dan de uitwisseling $\text{H}-\text{Ba}$. Metingen met

⁴⁵⁾ A. J. Rabinowitsch en W. A. Dorfmann, *Zeitschr. phys. Chem.* **131**, 313 (1928).

andere eenwaardige ionen werden niet gedaan, zodat geen conclusies te trekken zijn over eventuele lyotrope effecten.

Door Charin ⁴⁶⁾ werden nog soortgelijke metingen als de onze uitgevoerd aan zure zwavelsolen, waarbij een titratie met BaCl_2 weer een dergelijke kromme gaf als wij vonden bij de titratie van het zure AgJ -sol met $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, zodat ook bij dit sol de grote verdringingskracht van het tweewaardige Ba^{++} -ion blijkt.

2. Wanneer we nu overgaan tot een nadere beschouwing van de verkregen resultaten, dan komt als belangrijkste resultaat van dit onderzoek naar voren het feit, dat de verdringingskracht der eenwaardige ionen slechts heel weinig verschilt, dat dus de neiging der ionen om in de dubbellaag te dringen vrijwel uitsluitend bepaald wordt door electrostatische krachten. Specifieke krachten zijn bijna geheel afwezig. Nog sterker komt dit tot uiting bij de tweewaardige ionen, hetgeen natuurlijk, wegens de grotere lading van deze ionen, geheel in de lijn der verwachtingen ligt. De lyotrope effecten, die men in vele gevallen bij de uitwisseling en de vlokking vindt, heeft reeds Wiegner ⁴⁷⁾ trachten te verklaren. Hij zocht verband met de hydratatie der ionen, zodat een dubbellaag die b.v. Li^+ -ionen bevat, door de grotere watermantel dikker zou zijn dan bij een ander eenwaardig ion. Wanneer men met deze voorstelling de lyotrope effecten zou moeten verklaren, dan is het begrijpelijk, dat we bij het AgJ -sol deze effecten niet vinden. Het totale volume der tegenionen is n.l. in vergelijking met het volume der diffuse dubbellaag zo klein, dat de grootte van het ion geen rol kan spelen.

Zelfs wanneer alle tegenionen zich in één enkele laag vlak bij de wand zouden bevinden, dan nog zouden de afmetingen der ionen weinig invloed kunnen hebben. De ladingsdichtheid van de AgJ -deeltjes is immers zeer klein en concentreert zich op bepaalde ladingsplekken, vooral hoeken en kanten, zodat de tegenionen, wanneer ze zich alle vlak bij de wand bevinden, zijdelings nog ruimte genoeg over hebben.

Als er dus bij het AgJ -sol lyotrope effecten zouden optreden, zouden deze alleen verklaard kunnen worden uit de krachten, die werken op ionen, welke zich vlak bij de wand van het deeltje bevinden. Bij zulke ionen immers zouden specifieke krachten kunnen optreden. Daar wij weinig of geen lyotrope effecten vinden, betekent dat dus, dat de ionen, die zich dicht bij de wand bevinden, deze toch niet zo dicht naderen, dat specifieke krachten merkbaar worden. Men zou zich kunnen voor-

⁴⁶⁾ A. Charin, *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 12, 703, 722 (1940).

⁴⁷⁾ G. Wiegner, *Koll. Zeitschr.* 36, 341 (1925) (Zsigmondy Festschrift).

stellen, dat de ionen bij het naderen van de wand hun hydratatiemantel behouden en zodoende op behoorlijke afstand van de wand blijven.

3. De eerste aanwijzing, dat de eenwaardige ionen dezelfde verdringingskracht hebben, vonden we in de conductometrische titratie van het zure AgJ -sol met NaOH , welke een volmaakt rechte neutralisatietak geeft. Nu is het AgJ -sol niet het enige sol, dat deze eigenschap vertoont. Ook bij vele andere zure solen vindt men dit verschijnsel. Zo vond Charin ⁴⁶⁾ bij de conductometrische titratie van een zuur zwavel-sol met NaOH een rechte neutralisatietak, die, evenals bij ons AgJ -sol een helling had, welke veel kleiner was dan de helling die men krijgt bij titratie van een zuur met NaOH . Dat betekent een sterk verminderde beweeglijkheid der H^+ -ionen, zodat behalve vrije H^+ -ionen ook H^+ -ionen uit de dubbellaag getitreerd worden, terwijl de rechte neutralisatietak ook hier een gering verschil in verdringingskracht tussen eenwaardige ionen doet vermoeden. In dit verband willen we nog wijzen op proeven, genomen door Pauli en Schmidt ⁴⁸⁾, met een aluminiumoxyde-sol, dat het Cl^- -ion als tegenion bevatte. Zij titreerden dit sol conductometrisch met AgNO_3 , AgClO_3 , AgCOOCH_3 , AgF en Ag_2SO_4 . Deze titraties zijn geheel vergelijkbaar met de titratie van het zure AgJ -sol met NaOH , daar ook hier bij het titreren een product ontstaat, n.l. AgCl , dat aan het geleidingsvermogen niet meer deelneemt. Merkwaardig is, dat zij eveneens een rechte „neutralisatietak” vinden bij titratie met de zilverzouten, die een eenwaardig anion bevatten. Alleen het Ag_2SO_4 met een tweewaardig anion, geeft weer een sterk gebogen „neutralisatietak”. Het lijkt dus in het geheel niet uitgesloten, dat ook bij vele andere solen het verschil in verdringingskracht tussen eenwaardige ionen veel kleiner is dan men algemeen aanneemt.

4. In hoofdstuk IV sub 3 vonden we voor de potentiaal, die de uitwisseling beheerst, een waarde tussen 150 en 200 mV. Nu bedroeg de werkelijke P_j van ons sol ongeveer 4.2. Daar het ladingsnulpunt van AgJ overeenkomt met een $P_j = 10.4$, betekent dit, dat het potentiaalverschil tussen deeltjeswand en vloeistof ongeveer $6.2 \times 58 = 360$ mV bedraagt. De gemeten potentiaal is dus ongeveer de helft van de totale potentiaal sprong. Dat deze gemeten potentiaal zo veel kleiner is dan de totale potentiaal, is overigens, naar wij menen, heel begrijpelijk. De diffuse dubbellaagtheorie van Gouy beschouwt n.l. de tegenionen als puntladingen, die dus de wand oneindig dicht kunnen naderen. De

⁴⁸⁾ Wo Pauli en E. Schmidt, Zeitschr. phys. Chem. 129, 199 (1927).

hoogste potentiaal, waarop een ion zich dan kan bevinden, is natuurlijk de wandpotentiaal. In werkelijkheid echter hebben de tegenionen afmetingen, zodat een ion, dat de wand raakt, toch altijd nog opgevat moet worden als een puntlading, die zich op zekere afstand van de wand bevindt. De hoogste potentiaal, waarop dit ion zich kan bevinden, moet dus lager zijn dan de wandpotentiaal. Het zal van de afstand der eerste ionenlaag tot de wand, en van de wandlading zelf, die immers $\frac{d\psi}{dx}$ en daarmee het potentiaalverval vlak bij de wand bepaalt, afhangen of de potentiaal van deze laag veel van de wandpotentiaal verschilt of niet.

Nu heeft De Bruyn ⁴⁹⁾ langs een geheel andere weg conclusies kunnen trekken over de potentiaalverschillen in de diffuse dubbellaag. Bij een $P_1 = 7.6$ vindt hij een totale potentiaalsprong van 215 mV, en een potentiaalverval van 100 mV in de diffuse laag (de z.g. ξ potentiaal). Deze uitkomst is dus in uitstekende overeenstemming met de onze.

Men zou tenslotte nog als bedenking tegen onze potentiaalbepaling kunnen aanvoeren, dat bij de theorie is uitgegaan van de onderstelling, dat het deeltje een vlakke wand heeft. Inderdaad houdt deze onderstelling in, dat de theorie slechts bij benadering gelden kan. Een betere benadering zou misschien zijn, de deeltjes als bolvormig te beschouwen en dan de stapsgewijze integratiemethode toe te passen, zoals die door Müller ⁴²⁾ is aangegeven. Daarmede is een exacte oplossing van het probleem voor een bolvormig deeltje te verkrijgen. In werkelijkheid zijn echter de AgJ-deeltjes noch vlak noch bolvormig, zodat ook een theorie voor bolvormige deeltjes een benadering blijft.

⁴⁹⁾ H. de Bruyn, Dissertatie Utrecht (1938) blz. 72.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Nach einer Besprechung der verschiedenen Methoden, welche für die Messung des Austausches von Gegenionen üblich sind, wobei die Vorteile der konduktometrischen Methode dargelegt werden, wird mittels experimentellen Materials gezeigt, dass der Austausch beim AgJ-Sol, durch den einfachen Bau dieses Sols, vermutlich sehr einfachen Gesetzen gehorcht. Deshalb wurde das AgJ-Sol als Gegenstand der Untersuchung gewählt, während die konduktometrische Methode angewandt wurde.

2. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde eine mit Wechselstrom betriebene Wheatstonesche Brücke benutzt. Durch einige Verfeinerungen konnte ein hoher Genauigkeitsgrad erreicht werden.

3. Nach Elimination eines Nebeneffektes wird experimentell nachgewiesen, dass Na^+ - und H^+ -Ionen beim AgJ-Sol eine gleiche Verdrängungskraft besitzen und dass auch Li^+ -, K^+ - und Rb^+ -Ionen in dieser Hinsicht nur sehr geringe Unterschiede mit H^+ -Ionen aufweisen. Weiter wird gezeigt, dass Ba^{++} - und Mg^{++} -Ionen die H^+ -Ionen sehr leicht aus der Doppelschicht verdrängen und sich gegen diese Ionen in völlig gleicher Weise verhalten.

4. Mit der Theorie der diffusen Doppelschicht von Gouy für die flache Wand als Grundlage wird eine Theorie des Austausches gegeben, wobei spezifische Kräfte vernachlässigt werden. Es stellt sich heraus, dass das Konzentrationsverhältnis der Ionen in der Doppelschicht bei konstantem Potential nur eine Funktion des Konzentrationsverhältnisses in der intermizellaren Flüssigkeit ist, während die „Dicke“ der diffusen Schicht bei dem Austausch keine Rolle spielt. Das theoretische Ergebnis ist mit dem Experiment in Uebereinstimmung, während die Anwendung der Theorie auf die Verdrängung von H^+ durch Ba^{++} die Möglichkeit bietet, das Potential, das den Austausch beherrscht, zu berechnen. Es ergibt sich, dass dieses Potential in gutem Einklang ist mit den Werten,

welche man heutzutage für das ζ -Potential glaubt annehmen zu müssen (± 150 mV).

5. Für den obenerwähnten Nebeneffekt, der in einer scheinbar erhöhten Beweglichkeit der Ionen von HNO_3 bestand, das einem konzentrierten AgJ-sol hinzugesetzt war, wurde eine befriedigende Erklärung gefunden, indem die Solteilchen als sehr gut leitende Kügelchen betrachtet wurden.

SUMMARY.

1. After discussing the various methods generally used for measuring the exchange of counter-ions pointing out the advantages of the conductometric method, it is proved by means of experimental data, that in the case of the AgJ-sol, owing to its simple structure, the exchange probably obeys very simple laws. For this reason we chose the above-mentioned sol as the object of investigation, applying the conductometric method.

2. For conductometric measurements a Wheatstonebridge was used, applying alternating current. By means of some refinements a high degree of accuracy could be attained.

3. After eliminating an incidental effect it is shown experimentally that Na^+ -ions and H^+ -ions in the AgJ-sol have equal exchanging power and that also Li^+ -, K^+ -and Rb^+ -ions show in this respect only very slight differences from H^+ -ions. It is further demonstrated that the ions of Ba^{++} and Mg^{++} drive out the H^+ -ions very easily from the double layer and behave exactly alike towards these latter ions.

4. On the basis of Gouy's theory of the diffuse double layer a theory of exchange is propounded in which specific forces are disregarded. Given a constant potential the ratio of concentration of the ions in the double layer turns out to be only a function of the concentrationratio in the intermicellar liquid, whereas the „thickness” of the diffuse layer proves to play no part whatever. The theoretic result is in agreement with the experiment and the application of the theory to the replacement of H^+ by Ba^{++} makes it possible for the potential governing the exchange to be calculated. This potential appears to agree very well with the values that are at present assumed for the ζ -potential (± 150 mV).

5. For the above-mentioned incidental effect, consisting in a seemingly exhausted mobility of the ions of the HNO_3 , which had been added to a concentrated AgJ-sol, a satisfactory explanation was found by considering the solparticles as spheres of high conductivity.

INHOUD.

	Bladz.
HOOFDSTUK I.	
Inleiding	7
HOOFDSTUK II.	
Experimentele methodiek	15
HOOFDSTUK III.	
Experimentele resultaten	25
HOOFDSTUK IV.	
Theorie van de uitwisseling	48
HOOFDSTUK V.	
Het „salpeterzuureffect”	60
HOOFDSTUK VI.	
Berekeningen	66
HOOFDSTUK VII.	
Slotbeschouwing	71
Zusammenfassung	75
Summary	77

STELLINGEN.

I.

De beweeglijkheid van de tegenionen is een beter criterium voor de zuiverheid van een sol, dan het geleidingsvermogen.

II.

Aan de berekeningen van Rabinowitsch en Shishniashvili, waarmede zij menen aan te tonen, dat de hypothese van Müller, welke een constante deeltjeslading bij electrolyttoevoeging onderstelt, niet juist is, kan weinig waarde worden toegekend, daar zij van onjuiste gegevens uitgaan.

A. Rabinowitsch en M. Shishniashvili,
Acta Physicochimica U.R.S.S. 11, 206 (1939).
H. Müller, Koll. Beih. 26, 276 (1928).

III.

Een extreem dunne planparallele laag (dikte b.v. 5μ), met doorzichtig verzilverde grensvlakken, kan als interferentiefilter worden gebruikt. Enige achter elkaar geplaatste half verzilverde dunne laagjes met geschikt gekozen dikteverhoudingen, laten slechts enkele nauwe spectraalgebieden door („interferentie-monochromator”). Het nadeel t.o.v. het interferentiefilter van Lyot en Öhman is de lichtverzwakking door absorptie in de verzilverde grensvlakken. Het voordeel is echter de toepasbaarheid in een groter spectraalgebied.

B. Lyot, C. R. 197, 1593 (1933).
Y. Öhman, Nature 141, 157 en 291 (1938).

IV.

De toepassing van rood-fluorescerende stoffen kan de fotografische fotometrie voor het gehele zichtbare en ultraviolette spectraalgebied vereenvoudigen. Door toepassing van nalichtende fosforen kunnen de bezwaren van het intermittentie-effect ondervangen worden.

V.

De additieve bindingsenergieën, ontleend aan metingen over de verbrandingswarmte, moeten streng onderscheiden worden van bindingsenergieën die optreden in reacties, waarbij slechts een beperkt aantal bindingen verbroken wordt.

E. Wicke, *Erg. ex. Naturw.*, 20, 1—88 (1942).

VI.

De kristallisatieproeven van Wolff kunnen niet dienen ter bevestiging van de theorie van Volmer en Neumann over kristallisatie uit oververzadigde oplossingen.

K. Wolff (Referaat M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, 1939, blz. 209 e.v.).

VII.

De verdringingskracht van H^+ -ionen wijkt bij het AgJ -sol, en waarschijnlijk ook bij vele andere solen, slechts weinig af van die van andere éénwaardige ionen.

VIII.

Bij het wiskunde-onderwijs in de lagere klassen der middelbare scholen, dient formalisme, om didactische redenen, zoveel mogelijk te worden vermeden.

D
ut
18