

Overgedrukt uit het Tweede Symposium over „Sterke electrolyten en over de electricische dubbellaag”, gehouden te Utrecht op 3 en 4 Juli 1944.

Potentiaalmetingen in kolloïde systemen

door

J. TH. G. OVERBEEK.

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken,
Eindhoven, Holland.

Inleiding: Terwijl in de voorafgaande voordrachten van dit symposium eigenschappen besproken zijn van ware oplossingen, zullen deze en de volgende voordrachten gewijd zijn aan de kolloïde oplossingen en wel in het bijzonder aan die kolloïde oplossingen, die duidelijk als tweefasensystemen te beschouwen zijn, zooals metaal-solen, As_2S_3 -solen, AgJ -solen en dergelijke. Een deel van de te behandelen problemen hangt direct samen met de bijzondere afmetingen ($1m\mu - 1\mu$) der kleine deeltjes, een ander deel met het in deze kolloïde systemen aanwezige zeer groote grensvlak der twee fasen. Hedenmorgen zullen we ons bezig houden met de electricische en electrochemische eigenschappen van de phasengrens en met de methodes, die de kolloïdchemie ons aan de hand doet om die te bestudeeren.

§ 1. *Structuur van de grenslaag tusschen twee fasen.*

Indien twee aan elkaar grenzende fasen een gemeenschappelijke ionensoort bevatten, wordt de potentiaalsprong in het grensvlak bepaald door de concentratieverhouding van deze ionensoort in de twee fasen. Is, zooals meestal in de door ons beschouwde gevallen, de concentratie van deze ionensoort in de disperse phase constant (Ag^+ resp. halogeenion in de zilverhalogeniden, metaalion in de metalen, H^+ -ion in met waterstof verzadigd platina) dan wordt de potentiaalsprong E (de Galvanipotential) geheel beheerscht door de activiteit van deze ionen in de oplossing en wel geldt volgens Nernst

$$(1) \dots \dots \dots E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1$$

Deze ionen noemt men *potentiaalbepalende ionen*.

Het spreekt vanzelf, dat de potentiaalsprong niet in een mathematisch vlak plaats vindt, maar zich ook op eenigen afstand van het grensvlak doet gevoelen. Om over dit ruimtelijk verloop van de potentiaal iets naders te weten te komen, moeten we het verloop van den potentiaalsprong E , die door (1) thermodynamisch vastgelegd is, meer van moleculair kinetisch standpunt bezien.

In de eerste plaats treden aan het grensvlak ionenverschuivingen en dipooloriënteringen op, waarvan men meestal aanneemt, dat ze onafhankelijk zijn van het electrolytgehalte der (verdunde) oplossing. De hierdoor veroorzaakte potentiaalsprong heeft *Lange*¹⁾ χ -potentiaal genoemd. Daar deze χ -potentiaal in het algemeen niet identiek is met E , moet er nog een tweede bron van potentiaalverschillen bestaan. Deze wordt gevonden in een transport van potentiaalbepalende ionen van de eene phase naar de andere. Daardoor krijgt het grensvlak een *lading*. Een aequivalente hoeveelheid ionen met tegengestelde lading (de *tegenionen*) blijft in de vloeistof achter en wordt eenerzijds door de lading van het grensvlak aangetrokken en anderzijds door de *Brown*sche beweging (diffusieneiging) van het grensvlak weggedreven. Er komt een zeker evenwicht tot stand, waarbij een *electrische dubbellaag* ontstaat met eindige dikte. De structuur van deze dubbellaag is volkomen te vergelijken met de ionenatmosfeer volgens *Debye* en *Hückel*. Ja, reeds lang voor het ontstaan van de theorie van *Debye* en *Hückel* was door *Gouy*²⁾ en *Chapman*³⁾ de theorie over den bouw van de *electrische dubbellaag* ontwikkeld.

De dikte van de dubbellaag wordt bepaald door de concentraties van *alle* in de oplossing aanwezige ionen, maar, anders dan in de theorie van *Debye* en *Hückel*, waar de dikte der ionenatmosfeer volkomen gelijkelijk beïnvloed wordt door positieve en negatieve ionen ($\sum z_i^2 n_i$) zijn we in de kolloïdchemie gewoon met een zeer sterke asymmetrie tusschen ionen, die hetzelfde resp. het tegengestelde ladingsteeken als de wand dragen, te rekenen. Deze asymmetrie uit zich in allerlei direct waarneembare effecten (uitvloking volgens den regel van *Schulze* en *Hardy*, invloed van electrolyten op stroomingspotentiaal en electrophorese etc.) en kan in direct verband gebracht worden met de betrekkelijk hoge potentiaalsprongen (grootteorde 100 mV), waardoor de benadering van *Debye* en *Hückel* niet meer geoorloofd is.

Zij ψ de potentiaal ergens in de vloeistof en ρ de ladingsdichtheid, dan geldt volgens *Poisson*

$$(2) \dots \dots \dots \Delta\psi = -\frac{4\pi\rho}{D}$$

$$(3) \dots \dots \dots \rho = e(n_+z_+ - n_-z_-)$$

¹⁾ Zie bijv. *E. Lange*, Handb. d. Exp. Physik XII 2, 265—294 (1933).

²⁾ *G. Gouy*, J. phys. (4) 9, 457 (1910); Ann. phys. (9) 7, 161 (1917).

³⁾ *D. L. Chapman*, Phil. Mag. (6) 25, 475 (1913).

n_+ en n_- geven het aantal ionen van valentie z_+ resp. z_- per cm^3 aan. $\epsilon = 4.80 \times 10^{-10}$ e.s.e. Volgens „Boltzmann” is

$$(4) \quad \begin{aligned} n_+ &= n_{+0} e^{-\frac{z_+ \epsilon \psi}{kT}} \\ n_- &= n_{-0} e^{+\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}} \end{aligned}$$

waarbij n_{+0} en n_{-0} de ionenconcentraties aangeven op een plaats waar de potentiaal nul bedraagt. We kiezen daarvoor een plaats op zeer grooten afstand van wand of deeltjes. Uit 2, 3 en 4 vinden we dan de volgende differentiaalvergelijking tusschen ψ en de ruimtelijke coördinaten

$$(5) \quad \Delta \psi = \frac{4 \pi \epsilon z n}{D} \left(e^{\frac{z_+ \epsilon \psi}{kT}} - e^{-\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}} \right)$$

Hierin geeft $zn = z_+ n_{+0} = z_- n_{-0}$ de ionenconcentratie in equivalenten per $N \text{ cm}^3$. Bij kamertemperatuur wordt $\frac{\epsilon \psi}{kT} = 1$ als $\psi = 25$ millivolt.

Als men nu op de gebruikelijke wijze de e -machten ontwikkelt en alleen de 1e term bewaart, komen z_+ en z_- , de valenties der twee ionensoorten in (5) op volkomen gelijkwaardige wijze voor. Is echter $\psi > 25$ mV, dan weegt in (5) de positieve e -macht veel zwaarder dan de negatieve en dit overwicht komt in alle uit (5) af te leiden formules tot uiting, zooals in het verband tuschen lading en potentiaal der deeltjes, in de „dikte” van de dubbellaag, in de vrije energie van de dubbellaag (zie hierover in het bijzonder de voordracht van Dr. Verwey), etc.

Waar het dan ook mogelijk is (in hoofdzaak bij die problemen, waar men met een vlakken wand mag rekenen en het probleem ééndimensionaal gesteld kan worden) wordt in de kolloïdchemie de volledige betrekking (5) toegepast^{3a)}. Men zou dit kunnen rechtvaardigen, door er op te wijzen, dat de totale lading van de dubbellaag om een kolloïd deeltje vele malen grooter is dan de lading der ionen die haar opbouwen, terwijl bij de electrolyten de bezwaren tegen de volledige betrekking (5) juist samenhangen met het feit, dat de ionenlading van dezelfde grootteorde is als de

^{3a)} Ook het bolsymmetrische geval, waarvoor (5) niet in gesloten vorm geïntegreerd kan worden, kan door numerieke integratie nog bij hogere potentialen opgelost worden. H. Müller, Kolloïdchem. Beihefte 26, 257 (1928).

totale lading van de ionenatmosfeer. Men vergelijke overigens de voordracht van Prof. Casimir voor dit symposium.

Toch draagt de theorie van Gouy, die dus van betrekking (5) uitgaat, nog een principiële foutenbron in zich. Bij de afleiding van (5) en vooral bij verdere toepassingen wordt aangenomen, dat de ionen puntvormig zijn, en dat ze dus ook tot op een afstand nul den wand van het deeltje kunnen naderen. In werkelijkheid zal de eerste ionenlaag zich op een eindigen afstand van den wand moeten bevinden ($2 \text{ à } 3 \text{ \AA}$) en tot aan die eerste laag wordt dan ook het potentiaalverloop niet door (5) beschreven; daar vinden we een lineaire potentiaaldaling waarvan de steilheid evenredig is met de wandladingsdichtheid. Deze eerste laag wordt wel naar den onderzoeker⁴⁾ die zich er het eerst mee heeft beziggehouden, Stern-laag genoemd. De rest van de dubbellaag, waar de betrekking (5) wel geldt, heet Gouy-laag of diffuse dubbellaag. De potentiaalsprong in de diffuse laag is door de Bruyn¹¹⁾ ξ -potentiaal genoemd. Zoo komt men tot het volgende beeld voor het potentiaalverloop in de grenslaag (zie fig. 1).

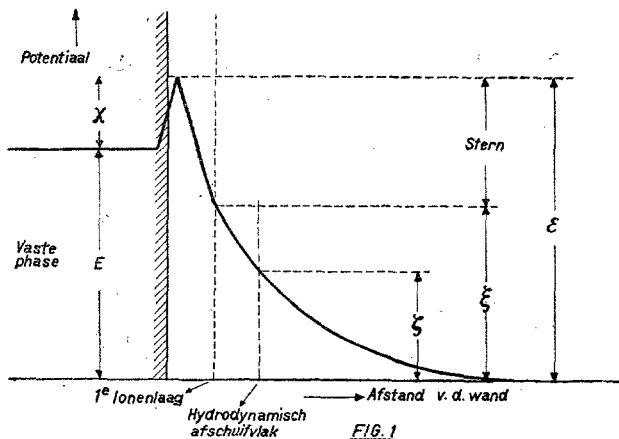


Fig. 1. Potentiaalverloop in de grenslaag.

Om de begrippen duidelijk gescheiden te houden, hebben we hier χ - en Stern-potentiaal ruimtelijk gescheiden geteekend, terwijl ze in werkelijkheid op dezelfde plaats vallen en nauwelijks van elkaar te onderscheiden zijn. Ja, men moet zeker ook met de mogelijkheid

⁴⁾ O. Stern, Z. Elektrochem. 30, 508 (1924).

rekening houden, dat bij opladen van het grensvlak ook de door de dipoolorientatie en polarisatie geleverde potentiaalsprong verandert. En men definieert dus waarschijnlijk het beste: $\chi + \text{Stern-potentiaalsprong} = \text{potentiaalsprong van vaste stof tot aan de ionenlaag}$; $\chi = \text{deze sprong in het ladingsnulpunt}$; $\text{Stern-potentiaal} = \text{verschil der twee vorige}$.

Tenslotte kennen we nog de ζ -potentiaal, d.i. dat gedeelte van den totalen potentiaalsprong, dat zich uit, indien de vloeistof en wand tangentieel langs elkaar bewogen worden. Aangezien het hydrodynamische afschuifvlak (grens tusschen bewegende en niet bewegende vloeistof) wel ongeveer zal samenvallen met de 1e ionenlaag, zullen ζ en ξ veel op elkaar lijken, maar misschien niet identiek zijn. In fig. 1 is dit aangegeven door het afschuifvlak wat verder in de vloeistof te leggen⁵⁾.

§ 2. Bepaling van de verschillende potentialen.

Galvani-potentiaal. De absolute waarde van de Galvani-potentiaal E is niet direct te bepalen, aangezien E_0 in betrekking (1) totaal onbekend is. Wel kan men de veranderingen van de Galvani-potentiaal, die optreden bij concentratieveranderingen in de vloeistofphase bepalen, door de activiteit der potentiaal-bepalende ionen te meten. Het eenvoudigst gaat dit wel indien men van het materiaal X , waarvan men E wil meten, een electrode kan maken. Men meet dan de E.M.K. van de cel

$X \mid \text{oplossing} \mid \text{verz. KCl} \mid \text{calomelelectrode,}$

en ziet in de E.M.K. van deze cel alle veranderingen weerspiegeld, die aan het grensvlak $X \mid \text{oplossing}$ optreden, aangezien de andere potentiaalsprongen constant zijn. Een onzekerheid in deze bepalingen brengt uit den aard der zaak de diffusiepotentiaal-oplossing $\mid \text{verz. KCl.}$ met zich mee. Toch is deze onzekerheid voor verdunde oplossingen, die ook weinig of geen gesuspendeerde deeltjes bevatten, van ondergeschikt belang. Op een moeilijkheid bij metingen in geconcentreerde suspensies of solen kom ik in de laatste § nog terug.

χ -Potentiaal. Over de χ -potentialen bestaan nog zeer weinig gegevens. Te meten zijn ze niet. Slechts voor een enkel geval heeft Verwey⁶⁾ berekeningen uitgevoerd, die tot een schatting over

⁵⁾ Vgl. echter H. R. Kruyt en M. A. M. Klompé, Kolloid-Beihfte 54, 545 (1943) en H. de Bruyn, Rec. trav. chim, 61, 193 (1942), waar gevallen besproken worden, waarbij $\zeta > \xi$.

⁶⁾ E. J. W. Verwey, Rec. trav. chim. 61, 564 (1942).

de grootte der χ -potentialen voeren. Hij vindt voor het grensvlak water—vacuum een potentiaalsprong van 0.5 volt, waarbij het water negatief is. In vele gevallen stoort de onbekendheid der χ -potentialen echter niet, daar ze toch slechts een constante verschuiving van het heele potentiaalniveau veroorzaken. Bovendien zijn ze principieel met alle onzekerheden beladen, die de potentiaalsprong tusschen twee verschillende fasen kenmerken.

ε -Potentiaal. Wel belangrijk en in eenige gevallen bepaald ook is de door vrije ionen veroorzaakte ε -potentiaal. Deze potentiaal zal op dezelfde wijze als E op de activiteit der potentiaalbepalende ionen reageren, maar voor ε kan ook de absolute waarde aangegeven worden, indien slechts bekend is, bij welke ionen-activiteit de wand juist ongeladen is. Dit kan nu op verschillende wijze bepaald worden, bijv. uit het maximum der electrocapillairecurve bij kwik⁷⁾, of langs analytischen weg bij AgJ⁸⁾ en andere zilverhalogeniden⁹⁾. Zoo is het ladingsnulpunt van AgJ gelegen bij een J⁻-ionenactiviteit van $10^{-10.4}$. De potentiaal der vrije ionen is daar dus:

$$(6) \quad \varepsilon = \text{Stern-} + \xi\text{-potentiaal} = \frac{RT}{F} \ln \frac{10^{-10.4}}{a_{J^-}}$$

ζ -Potentiaal. De ζ -potentiaal is op geheel andere wijze gedefinieerd dan de andere hier besproken potentiaalsprongen. ζ wordt dan ook niet bepaald door electrochemische metingen, maar uit de *electrokinetische* verschijnselen, stroomingspotentiaal, electroendosmose en electrophorese. De beste bepalingen van ζ zijn op het oogenblik die uit stroomingspotentiaal en electroendosmose¹⁰⁾. Op de betrekkelijke waarde van de tot op heden meest toegepaste methode, de electrophorese, komen wij hedenmiddag in een aparte voordracht terug.

ξ -Potentiaal. Door de Bruyn¹¹⁾ is een ingenieuze methode aangegeven om de ξ -potentiaal te bepalen en daarmee ook, aangezien de som van ξ - en Stern-potentiaal bekend is, de Stern-

⁷⁾ G. Gouy, Ann. chim. phys. (7) 29, 145, 1903, vgl. ook A. Frumkin, Ergeb. exakt. Naturw. 7, 235 (1928).

⁸⁾ E. J. W. Verwey en H. R. Kruyt, Z. physik. Chem. A 167, 149 (1933).

⁹⁾ A. Basiński, Rec. trav. chim. 60, 267 (1941).

¹⁰⁾ A. J. Rutgers, Trans. Faraday Soc. 36, 69 (1940). M. de Smet, Versl. Kon. Vlaamsche Akad. Wetenschappen III, nr. 12 en 14 (1941).

¹¹⁾ H. de Bruyn, Diss. Utrecht 1938. H. R. Kruyt en H. de Bruyn, Z. physik. Chem. A 186, 282 (1940).

potentiaal. We willen hierop even nader ingaan en daarbij ons direct specialiseeren op het door de Bruyn behandelde voorbeeld, het grensvlak AgJ—water. Beschouwen we daartoe de in fig. 2 geteekende cel.

Een met AgJ electrolytisch bedekte zilverelectrode steekt in een geconcentreerd AgJ-sol. Als tweede electrode dient een calomel-electrode, door een KCl¹²⁾ hevel met het sol verbonden.

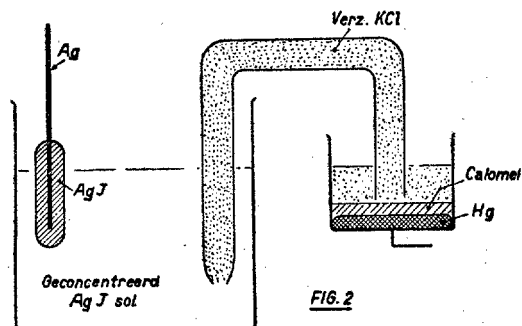


Fig. 2. Galvanische cel voor het bepalen van ξ - en ε -potentiaal.

Het AgJ-sol is bereid door mengen van zilvernitraatoplossing met een overmaat KJ-oplossing. Het bij de reactie gevormde KNO_3 en de overmaat KJ worden door dialyse verwijderd. Een klein deel der J^- -ionen blijft aan het AgJ geabsorbeerd en geeft het een negatieve lading. Als tegenionen fungeren (na voldoende lange dialyse) uitsluitend H^+ -ionen.

Schematisch kunnen we dit sol dus voorstellen door



Een E.M.K.-meting aan bovenbedoelde cel levert ons, wanneer we voorloopig afzien van de diffusiepotentiaal (vgl. echter § 3), in de eerste plaats de waarde van de ε -potentiaal: AgJ-oplossing^{12a)}. Bovendien kunnen we door toepassen van betrekking (6) de activiteit der J^- -ionen berekenen, en daaruit een, zij het globaal gegeven halen over de concentratie der vrije J^- -ionen (act. coëff. ~ 1). De totale hoeveelheid J^- -ionen kan bepaald worden door titratie van de met de J^- -ionen aequivalente H^+ -ionen. Hebben we

¹²⁾ Om verontreiniging der oplossing door de — ook potentiaalbepalende — Cl^- -ionen te vermijden gebruikte de Bruyn in plaats van KCl een geschikt mengsel van KNO_3 en NaNO_3 .

^{12a)} Nauwkeuriger: de ε -potentiaal is gelijk aan de gemeten E.M.K., verminderd met de E.M.K., die we aan dezelfde cel meten, wanneer het sol door een oplossing met een aJ^- van $10^{-10.4}$ vervangen wordt.

nu met een zeer geconcentreerd sol te maken, waarbij verreweg de meeste J^- -ionen op de deeltjes geadsorbeerd zijn (in praktische gevallen bijv. 99 % van het totaal), dan kunnen we de totale hoeveelheid J^- -ionen zonder bezwaar identificeren met de geadsorbeerde hoeveelheid. De E.M.K.-meting en de titratie tezamen geven ons dus een punt van de adsorptie-isotherm. De totale hoeveelheid J^- -ionen kan gevarieerd worden door toevoegen van een jodide of van zilvernitraat en zoo kan de geheele adsorptie-isotherm vastgelegd worden.

Voegen we nu aan het sol een indifferent (d.i. niet-potentiaal-bepalend) electrolyt toe, dan wordt daardoor de diffuse dubbellaag dunner, en bij gelijkblijvende lading de ξ -potentiaal dus kleiner. Daarmee is echter het evenwicht tusschen potentiaal der deeltjes en activiteit van de J^- -ionen verbroken. Door verdere adsorptie

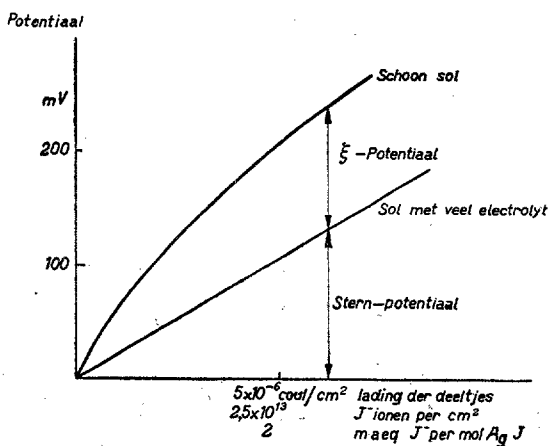


FIG. 3

Fig. 3. Verband tusschen lading en potentiaal van de grenslag AgJ -water *).

tracht het evenwicht zich te herstellen, maar als nu het sol weer zéér geconcentreerd is, kan die kleine extra-adsorptie de lading niet noemenswaard veranderen. De concentratie der vrije J^- -ionen en daarmee hun activiteit en de ϵ -potentiaal zullen echter sterk verminderen. De potentiaalsprong in de Stern-laag, die alleen van de ladingsdichtheid afhangt, blijft practisch aan zichzelf gelijk, die

*) Noot bij de correctie: In het bijschrift der horizontale as moet 5×10^{-6} door 4×10^{-6} vervangen worden.

in de Gouy-laag moet wel dalen, en kan zelfs nul worden, wanneer maar genoeg electrolyt is toegevoegd. Ook in dezen toestand met volledig ingedrukte Gouy-laag kan een adsorptie-isotherm bepaald worden. Fig. 3 laat ons zien, dat de Stern-potentiaal evenredig met de lading is, dus dat de Stern-laag een constante capaciteit heeft, maar dat dit voor de Gouy-laag niet geldt. Hier neemt de capaciteit met toenemende lading en potentiaal toe, d.w.z. gemiddeld komen de tegenionen dichter bij den wand, naarmate de lading grooter is. Dit is weer een van die verschijnselen die de benaderde theorie volgens Debye en Hückel niet verklaren kan, daar deze eischt dat de dikte der dubbellaag $= \frac{1}{\kappa}$ en dus de capaciteit onafhankelijk is van den ladingstoestand. Men moet voor een verklaring teruggrijpen op de volledige betrekking (5) waaruit door den bij toenemende potentiaal steeds sterker wordenden invloed van de positieve e -macht het dunner worden der dubbellaag volgt.

Ook is nog nagegaan hoeveel electrolyt noodig is om de Gouy-laag geheel in te drukken. Het blijkt dat er des te minder noodig is naarmate de valentie van het kation grooter is (die van het anion

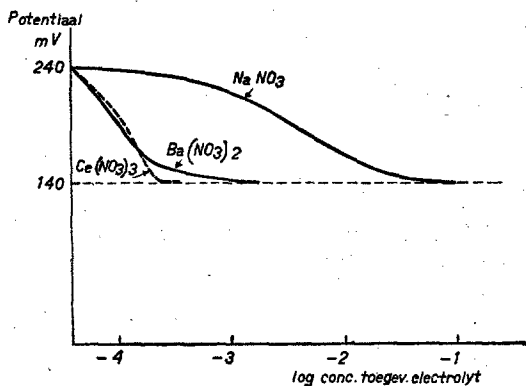


Fig. 4. Het indrukken van de Gouy-laag door indifferent electrolyt.

is helaas niet gevarieerd). Voor een begin ϵ -potentiaal van 240 mV (Gouy = 100 mV, Stern = 140 mV) kreeg de Bruyn de in figuur 4 weergegeven resultaten.

Er zij hier nog gewezen op een andere interpretatie der Stern-

¹³⁾ H. de Bruyn, Rec. trav. chim. 61, 193 (1942).

laag door de Bruyn¹³⁾. Het is opvallend, dat in de door hem gemeten gevallen de capaciteit der Stern-laag onafhankelijk is van den aard van het tegenion, terwijl men a priori verwacht dat die capaciteit antibaat loopt met den straal van het tegenion. De Bruyn wil daarom de Stern-potentiaal buiten de vloeistof localiseeren en wel door polarisatie van het AgJ-rooster door geadsorbeerde J⁻-ionen aan te nemen.

De potentiaal in de ionendubbellaag zou dan bij voldoende verdrukken van deze laag tot nul kunnen zakken doordat de tegenionen zich niet *tegenover*, maar *tusschen* de altijd dun gezaaide ladingsplekken opstellen. Een bezwaar tegen deze verklaring is, dat ook de tegenionen het AgJ polariseeren en dat deze polarisatie toch ook weer afhankelijk zou moeten zijn van hun aard en grootte.

§ 3. *Het solconcentratie-effect en het Pallman-effect.*

Het zal den aandachtigen lezer niet ontgaan zijn dat ik, in tegenstelling tot het standpunt door de vorige sprekers ingenomen, over een aantal moeilijkheden luchtig heengestapt ben. Voor een deel was ik hiertoe genoodzaakt, omdat deze voordracht als inleiding tot het kolloïdchemische gedeelte van het symposium moest dienen en dus moest beginnen een globaal overzicht van de verschijnselen te geven. Veelal echter is ook de kolloïdchemie nog niet ver genoeg ontwikkeld om zich over al te subtiele finesses reeds zorgen behoeven te maken.

Toch is er één moeilijkheid, samenhangend met het begrip activiteit van een ionensoort, die ook op dit gebied groote zorgen heeft gebaard en waaraan ik deze laatste § wil wijden.

Wanneer we zoeken naar het verband tusschen de lading van de dubbellaag en de ε -potentiaal, resp. de activiteit der J⁻-ionen, denken we daarbij aan de potentiaalsprong tusschen den wand en de vloeistof op zeer grooten afstand van den wand, resp. aan de J⁻-ionenactiviteit ver van den wand. Toch worden de metingen uitgevoerd in een geconcentreerd sol, waarbij de meetelektroden zeker ook voor een deel dicht bij de soldeeltjes zullen komen. Dat dit blijkbaar bezwaren met zich mee brengt moge het volgende voorbeeld duidelijk maken¹⁴⁾. Een zuiver zuur AgJ-sol heeft op de gebruikelijke wijze gemeten een p_J ^{15) = 5.28 en een $p_H = -3.76$.}

¹⁴⁾ G. A. J. van Os, Diss. Utrecht 1943, blz. 37.

¹⁵⁾ p_J is de negatieve logaritme der J-ionen activiteit, dus $p_J = 5$ beteekent $a_J = 10^{-5}$.

terwijl zeker wegens den eisch van electroneutraliteit de vloeistof ver van de soldeeltjes een gelijke p_J en p_H moet hebben.

De Bruyn¹⁶⁾ vond dan ook, dat de adsorptie van J^- -ionen in het AgJ -sol niet alleen van de p_J afhangt, maar ook expliciet functie van de solconcentratie is. Bij gelijke p_J is de adsorptie des te hoger, naarmate het sol meer geconcentreerd is. Zie fig. 5.

Een analoog verschijnsel doet zich voor bij het meten van de p_H van suspensies. Pallmann¹⁷⁾ vond dat de (electrometrisch bepaalde) p_H van een suspensie in het algemeen lager was dan die van de met de suspensie in evenwicht zijnde suspensievrije vloeistof.

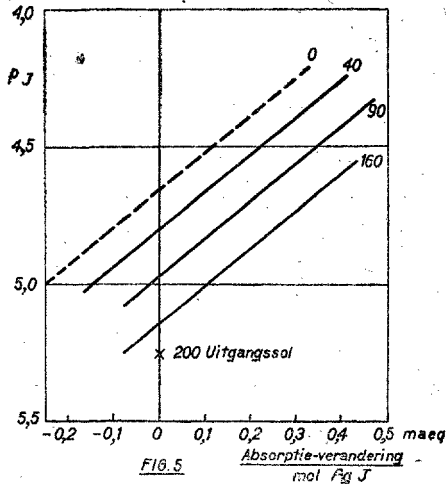
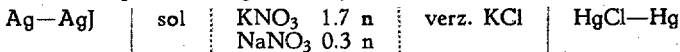


Fig. 5. Invloed van de solconcentratie op de adsorptie-isotherm. De getallen bij de lijnen geven de solconcentratie in mmol. AgJ/l sol aan. De lijn voor solconcentratie nul is verkregen door lineaire extrapolatie der gemeten lijnen. Gemeten met de cel



Zie H. de Bruyn, diss. Utrecht 1938, blz. 28.

Zou men dus experimenten willen doen, die een eenvoudige interpretatie toelaten, dan moet men op een of andere wijze (bijv. door dialyse) evenwichtsvloeistof (d.i. vloeistof ver van de soldeeltjes) bereiden en daarna de p_J of p_H bepalen. In het algemeen is deze evenwichtsvloeistof een verdunde electrolytoplossing, en

¹⁶⁾ H. de Bruyn, Rec. trav. chim. 61, 12 (1942).

¹⁷⁾ H. Pallmann, Kolloidchem. Beihefte 30, 334 (1930).

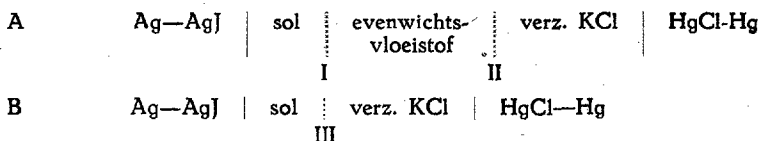
daarbij levert het bepalen van een p_J of p_H meer principieele (zie de voordracht van Dr. Wiebenga) dan praktische moeilijkheden.

In werkelijkheid zijn de metingen uitgevoerd in een geconcentreerd sol of in een geconcentreerde suspensie. Voor een omkeerbare electrode, zoals de Ag—AgJ-electrode, of de waterstof-electrode, brengt dit geen moeilijkheden mee, daar een dergelijke electrode op elk punt van een in evenwicht zijnd systeem dezelfde potentiaal moet aannemen, in het bijzonder dus in het sol precies dezelfde potentiaal heeft als in de, met het sol in contact zijnde, evenwichtsvloeistof¹⁸⁾.

Dit neemt natuurlijk niet weg, dat er tusschen sol of suspensie en evenwichtsvloeistof een potentiaalverschil kan bestaan (z.g.n. Donnan-potentiaal) dat echter juist weer gecompenseerd wordt door het verschil in activiteit der ionen in de twee delen van het systeem.

De Donnan-potentiaal kan men in dit verband het best beschrijven als een diffusie-potentiaal bij vasthouden (door de dialysemembraan) van de kolloïde deeltjes, of ook, als de uitlooper van de dubbellaagpotentiaal behoorende bij de deeltjes die het dichtst tegen de membraan aanzitten. Bij zeer hoge solconcentratie zou de Donnan-potentiaal juist gelijk zijn aan de totale dubbellaagpotentiaal. Als de deeltjes negatief geladen zijn, is het sol negatief, de evenwichtsvloeistof positief.

Maar zodra men een electrode via een zoutbrug aansluit, maakt het wel degelijk verschil of deze zoutbrug met het sol, dan wel met de evenwichtsvloeistof in contact is. We vergelijken eens de twee volgende cellen



In de cel A meten we een zekere E.M.K. en kunnen daaruit de p_J van de evenwichtsvloeistof berekenen, aannemende, dat de diffusiepotentiaal II te verwaarloozen is^{*)}). In deze cel is ook bij I een diffusiepotentiaal aanwezig, die praktisch gelijk aan de Donnan-potentiaal zal zijn (geringe diffusie der soldeeltjes) en dus, bijv. wel 50 millivolt kan bedragen.

¹⁸⁾ Vgl. hierover A. I. Rabinovich en V. A. Kargin, Trans. Faraday Soc. 31, 55 (1935) en in het bijzonder ook R. Loosjes, Diss. Utrecht 1942, hoofdstuk I, C. Du Rietz, Über das Ionenbindungsvermögen fester Stoffe. Diss. Stockholm 1938, 98.

^{*)} Eigenlijk, dat de verschillen van II voor twee evenwichtsvloeistoffen van verschillende p_J te verwaarloozen zijn.

De cel B echter heeft een andere E.M.K. dan A, omdat de diffusiepotentiaal II is uitgevallen (onbelangrijk) en omdat I door III vervangen is. De diffusiepotentiaal III kan men uit I ontstaan denken, doordat de diffusiepotentiaal I kortgesloten wordt door de sterke KCl-oplossing en zich dus niet of vrijwel niet meer ontwikkelen kan. Hierdoor komt de Ag—AgJ-electrode van B op een meer positieve potentiaal dan die van A. (in beide gevallen de calomelelectrode als nulpunt nemend) en dus is de p_J gemeten volgens B hoger dan die gemeten volgens A.

Op dezelfde wijze kunnen we aantonen, dat de p_H , direct gemeten in een sol of suspensie met negatief geladen deeltjes juist lager moet zijn, dan die van de evenwichtsvloeistof. Dit alles geheel in overeenstemming met de door de Bruyn en Pallmann geconstateerde feiten.

Het zou zeker de moeite waard zijn, waarop ook reeds door Loosjes¹⁸⁾ gewezen is, de metingen van fig. 5 te herhalen met tusschenschakeling van evenwichtsvloeistof, om te zien of dan een van de solconcentratie onafhankelijke adsorptie-isotherm verkregen wordt.

Loosjes heeft in het bijzonder van het Pallmann-effect een studie gemaakt, en daarvoor een verklaring gegeven, waarbij de hier geveene zich nauw aansluit.

Uit het bovenstaande mag echter volstrekt niet geconcludeerd worden, dat de metingen van de ξ -potentiaal door de Bruyn hun waarde verliezen. De Bruyn heeft (zie fig. 5) wel degelijk het solconcentratie-effect herkend en er zich op de volgende wijze los van gemaakt.

Zoals boven reeds is uiteengezet wordt het solconcentratie-effect veroorzaakt door het gebruik van een zoutbrug. Zou men meten met twee omkeerbare electroden in het sol, dan moest het solconcentratie-effect geen rol spelen. In het ons interesserende geval van het AgJ-sol is dit heel goed mogelijk door in het sol een AgJ-electrode en een waterstofelectrode (glaselectrode) te steken. Indien men aan het sol wat extra zuur toevoegt, zoodat de p_H van de evenwichtsvloeistof als constant beschouwd mag worden (dus lading der soldeeltjes altijd klein vergeleken bij de lading der totaal aanwezige H^+ -ionen); dan meet men ook zuiver p_J -veranderingen van de evenwichtsvloeistof.

De meeste metingen van de Bruyn zijn met dit stel electroden gedaan. Een typisch voorbeeld geeft fig. 6, waar op vergelijkbare schaal uitgezet zijn een aantal titraties van AgJ-sol van verschil-

lende concentratie met zilvernitraat (dus ontlading) tot aan het ladingsnulpunt en terugtitraties met kaliumjodide (dus oplading). Bij de titratie tot aan het ladingsnulpunt vlokt het sol uit en de terugtitraties met KJ hebben dus geen betrekking op solen maar op deze uitgevlokte suspensies. *We zien dat deze suspensielijnen samenvallen en dus geen concentratie-effect vertoonen.* Daarom heeft de Bruyn zijn metingen van ξ -potentialen steeds aan suspensies gedaan. In de heengaande titratie is nog wel een invloed van de solconcentratie te constateeren. Hiervoor is tot nog toe geen bevredigende verklaring gevonden. Mogelijk, dat de discussies nog een nieuw gezichtspunt openen. De groote moeilijkheid is, dat men hier tusschen sol en suspensie een verschil constateert (en dus

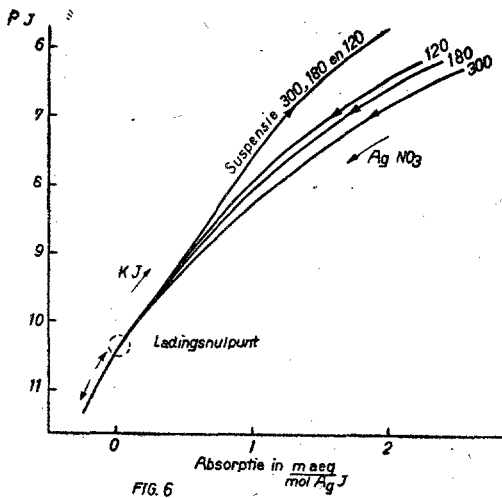


FIG. 6. Volledige adsorptie-isothermen van AgJ-solen van verschillende concentratie gemeten met 2 omkeerbare elektroden (glas en AgJ). De drie sollijnen (ontlading) vallen niet samen. De drie suspensielijnen (oplading) zijn niet van elkaar te onderscheiden. De getallen bij de lijnen geven de concentratie van het AgJ aan in millimolen per liter.

Zie H. de Bruyn, diss. Utrecht 1938, blz. 39.

verklaren moet), dat nog weer van de concentratie van het systeem afhangt.

Ook in dit geval zou een experimenteel onderzoek met toepassing van evenwichtsvloeistoffen wellicht verhelderend kunnen werken.

De Bruyn¹⁹⁾ schrijft het solconcentratie-effect geheel aan amicronen (zeer kleine AgJ-deeltjes) toe, heeft echter van dezen bijzonderen invloed der amicronen nooit een zeer bevredigende verklaring kunnen geven. Bovendien is de experimentele basis waarop hij tot dezen invloed der amicronen concludeert wel zwak, omdat de invloed der amicronen (centrifugaat van een sol) alleen expliciet geconstateerd is bij metingen met een zouthrug waar het andere effect zeker een rol moet spelen. Immers ook amicronvrije zgn. repectisatiesolen hebben geen gelijke p_H en p_J .

Dat de sol- en suspensielijnen niet samenvallen, maar dat de suspensielijn er boven valt (ook boven de geëxtrapoleerde lijn voor solconcentratie nul), is begrijpelijk, want bij de uitvlokking zal het actieve oppervlak van het AgJ kleiner worden en bovendien zullen in de vlokken de AgJ-oppervlakken zeer dicht bij elkaar komen, zoodat daar de invloed van de hedenmiddag door Dr. Verwey te bespreken verlaging der adsorptiecapaciteit bij sterke nadering der deeltjes een rol van betekenis kan spelen.

Uit het in de laatste § behandelde blijkt duidelijk, hoe voorzichtig men de begrippen ionenactiviteit van een sol of suspensie moet hanteeren. Goed gedefinieerd, althans even goed als de ionenactiviteit van een verdunde oplossing is slechts de activiteit van de evenwichtsvloeistof. Deze grootte is experimenteel te bepalen door de evenwichtsvloeistof af te scheiden, of ook direct in de suspensie indien men daarin met twee omkeerbare elektroden kan meten. Bovendien is de op deze wijze bepaalde activiteit der potentiaalbepalende ionen beheerschend voor de adsorptie aan de suspensiedeeltjes. Wil men ook over een p_H of p_J van sol of suspensie als zoodanig praten, dan moet daarbij duidelijk aangegeven worden, hóe deze gemeten is, en op welke wijze de diffusiepotentiaal in rekening gebracht is, maar de waarde van de zoo gevonden p_J 's of p_H 's moeten we niet al te hoog aanslaan.

Discussie:

Prof. Dr. J. M. Bijvoet vraagt: De capaciteit der Stern-laag wordt onafhankelijk gevonden van den straal van het tegenion. Hoe ernstig moet men deze moeilijkheid aanslaan voor het geheele beeld dier laag?

Spreeker meent, dat men hier meer met een quantitative dan met een fundamentele moeilijkheid te maken heeft. Men kan hier opmerken, dat de tegenionen in de Stern-laag zeker sterk gepolariseerd zullen worden, en dat deze polarisatie des te sterker zal zijn naarmate het ion grooter is. Hierdoor wordt de capaciteit van een Stern-laag met groote ionen sterker vergroot dan die van een laag met kleine ionen en het is denkbaar dat door een dergelijk

¹⁹⁾ H. de Bruyn, Rec. trav. chim. 61, 12 (1942). Zie echter R. Loosjes, Diss. Utrecht 1942, blz. 69.

min of meer toevallig compensatie-effect de capaciteit onafhankelijk van de soort van tegenionen wordt. Voor een positief geladen wand met negatieve tegenionen zou men dan een overcompensatie moeten verwachten, dus een groote capaciteit bij groote en een kleine capaciteit bij kleine tegenionen.

Inderdaad wordt dit bij de positieve tak van de electrocapillair kromme van kwik gevonden (Gouy). Bij de negatieve tak wordt gevonden dat Li als tegenion de kleinste, Cs de grootste capaciteit geeft, maar hier is het verschil zeer gering.

Dr. J. J. Hermans vraagt: Als de theorie juist is, moet de capaciteit van dat gedeelte der dubbellaag, waarin de ξ -potential zich verschuilt (kromme van figuur 3), quantitatief door de formule van Gouy-Chapman worden bepaald. Is dit ook het geval?

Sprekker antwoordt: De vorm van de kromme van figuur 3 is in overeenstemming met de formule van Gouy-Chapman. Uit de waarden van ξ als functie van de ladingsdichtheid berekent men een dikte der diffuse dubbellaag ($\frac{1}{\kappa}$) van ongeveer 10^{-6} cm, hetgeen overeenkomt met een electrolytconcentratie van 10^{-3} mol/l. Dit klopt bevredigend met de in de proeven van de Bruyn aanwezige electrolytconcentraties. (Helaas is bij die proeven het electrolytgehalte meestal niet nauwkeurig bekend, zoodat verdergaande conclusies onmogelijk zijn).

Dr. J. C. van Vessem vraagt: De uitdrukking

$$\Delta \psi = \frac{4\pi \epsilon z n}{D} \left(e^{\frac{z_+ \epsilon \psi}{kT}} - e^{-\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}} \right)$$

wordt in de colloïdchemie, in tegenstelling tot de theorie van D. en H. niet in de e -machten ontwikkeld, teneinde de gevoeligheid t.o.v. het uitvlokken door meerwaardige electrolyten, beter te verklaren. Is men nu werkelijk in staat met deze formule een quantitatieve verklaring van dit effect te geven?

Antwoord: Ja. In de lezing van Dr. Verwey worden nog nadere voorbeelden gegeven. De formule kan dit effect uitstekend verklaren. Wij kunnen aan de hand van een getallenvoorbeeld dit meteen inzien. Voor

$\Psi = 125$ mV heeft $\frac{\epsilon \psi}{kT}$ de waarde 5. Een verandering van z_+ van 1 op 2 geeft dus reeds een effect van $\pm e^{10}$, terwijl eenzelfde vergrooting van de lading van het tegenion practisch geen invloed heeft door de zeer kleine waarde van den term $e^{-\frac{z_- \epsilon \psi}{kT}}$.

Dr. G. H. Jonker zegt, dat bij oxyden en eiwitten de ladingen gelocaliseerd zitten, hetgeen bij AgJ niet het geval is. Toch is het algemeene gedrag gelijk en mag men dus bij het vaststellen van de structuur van de dubbellaag niet te zeer aan het specifieke geval van het AgJ vasthouden.

Antwoord: Het gaat hier om de vraag of men de lading van den wand in het algemeen uitgesmeerd mag denken. Bij AgJ zou dit dan dichter bij de werkelijkheid aansluiten dan bij eiwitten. We moeten echter niet vergeten dat een uitgesmeerde wandlading in beide gevallen een benadering is, en blijkbaar een goede, juist omdat het algemeene gedrag (stabiliteit, electrophorese) identiek

is. Wij merken dus niet veel van het gelocaliseerd zijn der ladingen op een eiwitmolecuul.

Dr. E. J. W. Verwey merkt op: Figuur 4 geldt niet voor gedialyseerd AgJ-sol, maar voor een sol waaraan een vrij groote hoeveelheid salpeterzuur (eindconcentratie waarschijnlijk 6 à 7 millimol/liter) is toegevoegd. Is het dus niet onwaarschijnlijk, dat door het nogmaals toevoegen van een dergelijke hoeveelheid 1—1 waardig electrolyt de ξ -potentiala opnieuw daalt van 100 mV tot (naar schatting uit de figuur) ongeveer 30 mV? Van Laar heeft gevonden (in het lab. van Prof. Kruyt), dat ook de glaselectrode zich in deze solen niet als een volmaakt omkeerbare electrode gedraagt, en nog wel afwijkingen van eenige tientallen millivolts kan geven. De volgens de methode van Dr. Bruyn bepaalde ξ -potentialen zijn dus wellicht nog met een fout van een dergelijke grootte-orde behept.

Spreeker antwoordt: Ad 1: Inderdaad is deze groote invloed van de eerste hoeveelheden NaNO_3 vreemd, tenzij in dit geval weinig salpeterzuur was toegevoegd. Uit de beschrijving der proeven is dit niet met zekerheid op te maken*).

Ad 2: Het zou natuurlijk onaangenaam zijn, indien de glaselectrode zich niet als een volmaakt omkeerbare electrode gedraagt en dit zou zeker fouten in de ξ -potentiala met zich mee kunnen brengen. Alvorens hierover een oordeel uit te spreken, zou men echter nader moeten weten in welk opzicht de glaselectrode niet omkeerbaar is en vooral of deze niet-omkeerbaarheid verschillend is in een sol en een suspensie.

Dr. A. J. Staverman vraagt: Waarom wordt blijkens de interpretatie van de Bruyn's proeven de Stern-potentiala principieel niet beïnvloed door de toevoeging van electrolyt?

Antwoord: Volgens een bekende stelling der electrostatica is de potentiala gradient dichtbij het oppervlak (dus in de geheele Stern-laag) $4\pi/\rho$ maal de ladingsdichtheid op het oppervlak en dus is de potentiala sprong in de Stern-laag alleen afhankelijk van de ladingsdichtheid van het oppervlak, niet van het verdere verloop van de potentiala.

Dr. F. J. Nieuwenhuyzen vraagt een toelichting aan de hand van een ruimtelijke voorstelling van de Stern-laag.

Antwoord: De wandlading wordt gevormd door geadsorbeerde potentiala-bepalende ionen, die na hun absorptie deel uitmaken van den rooster en niet te onderscheiden zijn van andere gelijknamige ionen van de vaste fase. Men kan dus niet precies zeggen waar de wandlading zit, maar doet waarschijnlijk het beste zich deze uitgesmeerd te denken ter hoogte van de buitenste ionenlaag van den rooster. De tegenionen echter kunnen niet in den rooster worden opgenomen, maar kunnen het rooster-oppervlak ten hoogste tot op één ionenstraal afstand naderen. Als men zich de Stern-laag dus als een vlakke condensator wil voorstellen moet men voor den plaatafstand de som van ionenstraal plus rooster afstand van AgJ rekenen.

*) Uit een correspondentie met Dr. de Bruyn is gebleken, dat de door Dr. Verwey genoemde hoeveelheid HNO_3 slechts in één geval, nl. bij de proef met $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ gebruikt is. In de andere gevallen, ook die van figuur 4 was de pH gefixeerd op circa 4.4 en bedroeg dus de hoeveelheid vrij HNO_3 minder dan 0.1 millimol/liter.

Dr. P. H. Hermans kan niet goed begrijpen, dat het verbazing moet wekken, dat de uit de capaciteit geschatte „dikte” van de Stern-laag niet varieert met den straal van het geabsorbeerde ion. Is die dikte niet een geheel formeel begrip? De geabsorbeerde ionen zullen toch op het oppervlak zeer zeldzaam zijn, d.w.z. op zeer grote afstanden van elkaar zitten. Wat blijft er dan van het idee „laagdikte” over?

Antwoord: Men kan natuurlijk niet spreken van de potentiaal in de eerste ionenlaag, wel over de *gemiddelde* potentiaal in die laag. De verhouding van de wandlading tot den gemiddelden potentiaalsprong in de Stern-laag bepaalt de capaciteit van die laag. Deze zal des te grooter zijn naarmate de ionestraal kleiner is. Zie ook de antwoorden op de vragen van Prof. Bijvoet en Dr. Nieuwenhuyzen.

Dr. H. A. W. Nijveld vraagt: Ik stel mij niet goed voor, dat de χ -potentiaal niet afhankelijk is van de hoeveelheid ionen in de Stern-laag, tenzij bij gebruik van een groot electrode oppervlak de concentratie relatief gering is.

Antwoord: De χ -potentiaalsprong wordt veroorzaakt door de gezamenlijke werking van alle oppervlaktedipolen, zoowel die in de vaste fase als die in de vloeistof. Het aantal ladingsplekken is in het algemeen zeer veel kleiner dan het aantal oppervlakte-atomen, zoodat men wel aan mag nemen, dat de χ -potentiaalsprong daardoor niet noemenswaard veranderd wordt. Formeel kan men bovendien eventueele veranderingen in de χ -potentiaal bij de Stern-potentiaal rekenen. Zie ook blz. 96 onderaan en blz. 97 bovenaan.

De heer F. P. K. de Jong vraagt:

Is de voorstelling van een mathematisch recht begrenzingsvlak niet te eenvoudig en zou het mogelijk zijn dat de geabsorbeerde ionen in den rooster ingebouwd worden, waardoor een afstand $= 0$ in de formules mogelijk wordt?

Antwoord: Neen, de geabsorbeerde tegenionen passen niet in den rooster. Volgens onze voorstelling van kristallen zijn de begrenzingsvlakken tamelijk gaaf en bevatten zeker niet eenige putten waar de tegenionen in zouden kunnen vallen. Bij de randen en hoeken kan het echter wel wat ingewikkelder worden.

De heer G. W. van Oosterhout vraagt: Is er bezwaar tegen de opvatting de oppervlaktelading van een AgJ deeltje te beschouwen als een gelijkmatige toeneming van de electronendichtheid op het oppervlak van het deeltje in plaats van een vrij ijle verdeling van gelocaliseerde J-ionen over het oppervlak.

Antwoord: Ja, men verhoogt niet alleen de electronendichtheid maar ook het aantal J-kernen. En deze extra J-kernen zitten in den rooster op roosterplaatsen, zonder dat men nu bepaalde J-ionen als de geabsorbeerde ionen kan aanwijzen.