

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

### Electrophorese en ζ-potentiaal

door

J. TH. G. OVERBEEK.

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

#### Inleiding:

Toen er besloten werd op dit symposium een aparte voordracht te wijden aan de electrophorese, hebben daar twee motieven bij medegewerkt. In de eerste plaats vormt de electrophoresesnelheid het kolloidchemische analoon van het geleidingsvermogen der electrolyten en het leek de moeite waard te bespreken, in hoeverre de in de theorie van het geleidingsvermogen gebruikte begrippen ook bij veel grootere deeltjes toegepast kunnen worden. Een tweede, niet minder belangrijke reden was de groote voorliefde en ijver waarmee in kolloidchemie en biochemie electrophoresesnelheden gemeten worden. Het heeft zeker zijn nut, ons te bezinnen over de waarde en interpreteerbaarheid van deze metingen.

Onder de electrophoresesnelheid (E.S.) verstaan we de loopsnelheid van een sol- of suspensiedeeltje in een electrisch veld van de eenheid van veldsterkte. De E.S. is meestal van de grootte-orde van eenige  $\frac{\mu}{\text{sec}} \Big| \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ , dat is van dezelfde orde als de loopsnelheden der ionen.

De meest voor de hand liggende beschouwing doet verwachten, dat de E.S. evenredig is met de lading van het deeltje en dat dus bij gegeven wrijvingsconstante (bijv.  $6\pi\eta a$ ) de lading uit de E.S. berekend kan worden. Reeds de oudste onderzoeker, die zich met de theorie der electrophorese bezig hield, Helmholtz<sup>1)</sup>, wees er op, dat men rekening moet houden met de remming door de in tegengestelde richting bewegende electrische dubbellaag. Deze remming is volkomen te vergelijken met wat in de electrolytheorie de electrophoretische remming genoemd wordt.

#### De electrophoretische remming.

Men kan verwachten, dat de electrophoretische remming evenredig is met de lading en omgekeerd evenredig met de dikte van de dubbellaag. We verwachten dus voor de electrophoresesnelheid,  $U$ , een formule van den vorm  $U = Ae - B\kappa e$  ( $e$  is deeltjeslading).

<sup>1)</sup> H. von Helmholtz, Ann. Physik, 7, 337 (1879).

Ook voor de  $\zeta$ -potentialaals geldt in 1e benadering  $\zeta \propto e - C\kappa e$ . Het blijkt nu dat er een zoodanige betrekking tusschen de verschillende constanten bestaat, dat de E.S. juist evenredig met  $\zeta$  wordt, ook zelfs in hogere benadering.

Helmholtz<sup>1)</sup> en Smoluchowski<sup>2)</sup> hebben afgeleid dat de E.S. gegeven wordt door

$$(1) \dots \dots \dots \frac{U}{E} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}$$

waarin  $E$  de veldsterkte is, die op de deeltjes werkt, en  $D$  en  $\eta$  de diëlectrische constante en de viscositeit van de vloeistof.

Hückel<sup>3)</sup> paste op een bol van kolloide afmetingen de berekening van de electrophoretische remming toe, zooals die in de electrolyththeorie gebruikt wordt en kwam tot de conclusie dat de 4 in den noemer van formule (1) door een 6 vervangen moet worden.

$$(2) \dots \dots \dots \frac{U}{E} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}$$

Henry<sup>4)</sup> heeft de formules (1) en (2) met elkaar kunnen verzoenen door een nauwkeurige analyse van de er aan ten grondslag liggende praemissen. Hückel neemt aan, dat het electriche veld overall buiten het deeltje de waarde  $E$  heeft, terwijl Helmholtz en v. Smoluchowski ook rekening houden met de vervorming van het veld door de aanwezigheid van het deeltje, dat in het algemeen een ander geleidingsvermogen heeft dan de vloeistof. Bovendien nemen zij aan dat de dubbellaag zeer dun is.

Henry heeft zelf het probleem voor een bol en voor cylinders in verschillende standen opnieuw aangepakt. Hij komt tot de volgende electrophorese formule voor een bol:

$$(3) \dots \dots \dots \frac{U}{E} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a, \mu)$$

De correctiefactor  $f$  hangt af van  $\mu$ , de verhouding van het geleidingsvermogen van deeltjes en vloeistof en van de verhouding van de dikte  $\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  der dubbellaag en den straal ( $a$ ) van het deeltje.

Fig. 1 laat zien hoe  $f$  alle mogelijke waarden tusschen nul en  $3/2$  kan aannemen als functie van  $\kappa a$  voor 3 bijzondere gevallen van  $\mu$ , nl.  $\mu = 0$  (isoleerend deeltje),  $\mu = 1$  (deeltje geleidt even goed als

<sup>2)</sup> M. von Smoluchowski, Z. physik. Chem. 92, 129 (1918).

<sup>3)</sup> E. Hückel, Physik. Z. 25, 204 (1924).

<sup>4)</sup> D. C. Henry, Proc. Roy. Soc. London 133, 106 (1931).

de vloeistof, geval van H ü c k e l) en  $\mu = \infty$  (geleidend deeltje).

Hierbij moge worden opgemerkt, dat we in de practijk vrijwel altijd met het geval  $\mu = 0$  te maken hebben, aangezien een eindig geleidingsvermogen der deeltjes toch niet tot uiting kan komen, door de aan voor- en achterkant van het deeltje optredende polarisatie bij stroomdoorgang.

#### *Invloed van den vorm van de deeltjes.*

Voor niet bolvormige deeltjes heeft  $f$  in het algemeen een andere waarde dan voor bollen. Alleen bij kleine dikte der dubbellaag (grootte  $\kappa a$  en isoleerende deeltjes ( $\mu = 0$ ) geldt  $f = 3/2$  onafhankelijk van vorm en oriëntering der deeltjes, in overeenstemming met de formule (1) van Helmholtz en Smoluchowski.

#### *Het relaxatie-effect.*

Uit de theorie van Debye en Hückel<sup>5)</sup> en van Onsager<sup>6)</sup> over het geleidingsvermogen van sterke electrolyten is echter bekend, dat behalve de beweging van de dubbellaag ook de *vervorming* van de dubbellaag een remmende werking uitoefent. In de kolloidchemie heeft men deze tweede remming, het zgn. relaxatie-effect, meestal maar verwaarloosd, minder uit overtuiging dat het klein zou zijn, dan wel omdat de berekening zoo onaantrekkelijk is. Integendeel, uit de formules van Onsager blijkt, dat de correctie voor het relaxatie-effect niet alleen met  $\kappa$ , maar ook met de lading van het deeltje evenredig is en dus steeds belangrijker wordt, naarmate de deeltjes grooter en hooger geladen worden. Toch kan men Onsager's vergelijkingen niet direct op de electrophorese toepassen, daar in Onsager's theorie slechts puntvormige ionen beschouwd worden, althans ionen met een diameter veel kleiner dan de dikte der dubbellaag en bovendien de heele theorie slechts doorgerekend is voor de oplossing van een enkel

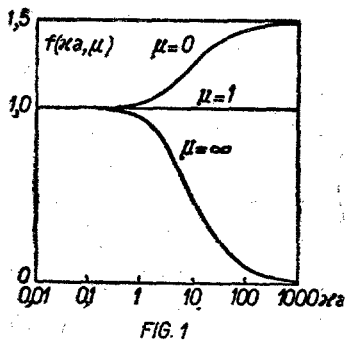


FIG. 1. Invloed van het geleidingsvermogen en de dikte van de dubbellaag op de electrophoresesnelheid.  $f(\kappa a, \mu)$  is de correctiefactor van formule (3).

<sup>5)</sup> P. Debye en E. Hückel, Physik. Z. 24, 305 (1923); 25, 49 (1924).

<sup>6)</sup> L. Onsager, Physik. Z. 28, 277 (1927).

electrolyt en niet voor mengsels, waar we in de kolloïdchemie bijna altijd mee te maken hebben.

In de laatste paragraaf zullen we nog zien, hoe de door *Bennowitz*, *Wagner* en *Küchler*<sup>15)</sup> gegeven theorie voor drie soorten ionen, ook voor de kolloïdchemie belangrijke gegevens verschaft.

Toch hebben wel enkele onderzoekers gepoogd het relaxatie-effect ook bij de electrophorese in rekening te brengen. *Paine*<sup>7)</sup>, *Mooney*<sup>8)</sup>, *Komagata*<sup>9)</sup> en *Hermans*<sup>10)</sup> hebben de beschouwingen van *Debye* en *Hückel* uitgebreid tot grootere deeltjes, *Bikerman*<sup>11)</sup> daarentegen ziet als voornaamste oorzaak van het relaxatie-effect de polarisatie van de betrekkelijk goed geleidende dubbellaag door het aangelegde veld. Geen van deze pogingen om het relaxatie-effect te berekenen is echter volledig geslaagd. Voor een uitvoeriger bespreking zij verwezen naar mijn proefschrift<sup>12)</sup>, waarin ik ook zelf dit probleem heb aangepakt. Ik meen er daarbij beter in geslaagd te zijn dan vorige onderzoekers om een formulering voor de E.S. te vinden, die met het relaxatie-effect rekening houdt en wil U daarom hier in het kort de praemissen en de resultaten van mijn berekeningen geven. De berekeningen zelve zullen we hier geheel achterwege laten.

We beschouwen een bolvormig deeltje, dat zich met eenparige snelheid rechtlijnig door de vloeistof beweegt. De lading is regelmatig over het boloppervlak uitgesmeerd. De tegenionen atmosfeer is een zuiver diffuse dubbellaag. Diëlectrische constante en viscositeit hebben overal, ook in de dubbellaag, hun normale waarde. De deeltjesconcentratie is zoo klein, dat van alle onderlinge wisselwerking afgezien mag worden.

Het probleem valt nu uiteen in een electrisch en een hydrodynamisch gedeelte. Bij gegeven vloeistofstrooming kan de verdeling der ionen en de vorm van het electrische veld om het bewegende deeltje bepaald worden. Als fundament der berekening dienen daarbij de differentiaalvergelijkingen die formuleeren dat, in elk met het deeltje meebewegend volume-element, onder invloed

7) *Paine*, Proc. Cambridge Phil. Soc. 28, 83 (1931—32).

8) *M. Mooney*, J. Phys. Chem. 35, 331 (1931).

9) *S. Komagata*, Researches of the electrotechnical Laboratory (Tokyo) nr. 387 (1935).

10) *J. J. Hermans*, Phil. Mag. (7) 26, 650 (1938).

11) *J. J. Bikerman*, Z. physik. Chem. A 171, 209 (1934).

12) *J. Th. G. Overbeek*, Diss. Utrecht 1942. Kolloïd-Beihefte 54, 287 (1943).

van het totale elektrische veld, de vloeistofstrooming en de diffusie-neiging, de concentratie van elke ionensoort constant blijft. Anderzijds kan bij gegeven elektrisch veld en ladingsverdeling de vloeistofstrooming berekend worden, uitgaande van de normale differentiaalvergelijkingen voor een viskeuze, onsamendrukbare vloeistof.

Van de randvoorwaarden, die bij de oplossing van dit dubbele stel differentiaalvergelijkingen in acht genomen moeten worden, noemen wij alleen diegenen, die afwijken van de overeenkomstige voorwaarden uit de theorie der sterke electrolyten.

Aan de grens van deeltje en vloeistof springt de normale component der veldsterkte met een factor gegeven door de verhouding der diëlectrische constanten der twee media. De tangentele component is aan weerszijden van die grens even groot. Bij de grens van deeltje en vloeistof mogen geen voortdurend aangroeiende ophooping van één der ionensoorten ontstaan. Door oplossen van het bovenbedoelde stel differentiaalvergelijkingen en aanpassen aan de randvoorwaarden, worden de vorm van het elektrische veld en de vloeistofstroom bepaald. De E.S. wordt dan berekend door nulstelling van de som van alle krachten, die op den bol werken, te weten, de hydrodynamische druk- en wrijvingskrachten, de werking van het elektrische veld en van de gedeformeerde dubbellaag op de lading van den bol.

Bij het uitwerken hebben wij ons helaas moeten beperken tot gevallen van kleine  $\zeta$ -potentiaal. De oplossing van het probleem is gegeven als een reeksontwikkeling naar opklimmende machten van  $\frac{e\zeta}{kT}$ , waarbij slechts de eerste termen berekend zijn. ( $e$  = elektronenlading =  $4.80 \times 10^{-10}$  e.s.e.,  $k$  = constante van Boltzmann,  $T$  = absolute temperatuur.)

Wij komen dan tenslotte tot de volgende electrophoreseformule voor een isoleerend deeltje:

a. in een oplossing van een *symmetrisch*  $z_+ - z_-$ -waardig electrolyt

$$(4a) \quad \frac{U}{E} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ f_1(\kappa a) - z^2 \left( \frac{e\zeta}{kT} \right)^2 f_3 \kappa a - \frac{e_+ + e_-}{2\epsilon} \cdot \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left( \frac{e\zeta}{kT} \right)^2 f_4(\kappa a) \right]$$

b. in een oplossing van een *onsymmetrisch*  $z_+ - z_-$ -waardig electrolyt

$$(4b) \quad \frac{U}{E} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ f_1(\kappa a) - (z_- - z_+) \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right) f_2(\kappa a) - \frac{z_+\varrho_+ + z_-\varrho_-}{(z_+ + z_-)\varepsilon} \cdot \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \cdot \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 f_4(\kappa a) \right]$$

Hierin zijn  $\varrho_+$  en  $\varrho_-$  de wrijvingsconstanten (weerstand bij snelheid 1) der ionen. De beteekenis der overige letters is reeds eerder vermeld. De functies  $f_1(\kappa a)$  t.m.  $f_4(\kappa a)$  zijn getabelleerd en in grafiek gebracht.  $f_1(\kappa a)$  is identiek met  $f(\kappa a, 0)$  van Henry en heeft dus op de electrophoretische remming betrekking. De andere termen hangen alle samen met het relaxatie-effect en houden bovendien rekening met een wisselwerking tusschen relaxatie en electrophoretische remming, hetgeen vooral voor groote  $\kappa a$  beslist noodzakelijk is.

De vervorming van de dubbellaag, die wij als relaxatie-effect aangeven, heeft immers tot gevolg, dat in de onmiddellijke omgeving van het deeltje een extra electrisch veld ontstaat, tegengesteld gericht aan het oorspronkelijke veld  $E$ . Dit tegenveld nu, werkt niet alleen vertragend op het deeltje, maar oefent ook op de dubbellaag een kracht uit, die juist *gelijkgericht* is met de electrophoresnelheid, en die dus de van de dubbellaag uitgaande electrophoretische remming doet verminderen.

In het gebied van kleine  $\kappa a$ , waar electrophoretische remming en relaxatie-effect elk de electrophoresnelheid slechts met eenige procenten verlagen, kan de wisselwerking tusschen deze twee gerust verwaarloosd worden. Bij groote  $\kappa a$  echter, waar de werking van het oorspronkelijke veld  $E$  door de electrophoretische remming tot op een fractie ( $\sim \frac{1}{\kappa a}$ ) verminderd wordt, wordt ook de werking der relaxatie door de wisselwerking relaxatie—electrophorese met een factor van de orde  $\frac{1}{\kappa a}$  verlaagd.

Formule (4a) bevat alle termen der reeksontwikkeling die evenredig met  $\zeta^3$  zijn. Pas de termen met  $\zeta^4$  zijn verwaarloosd. In (4b) is dat niet het geval. Hier ontbreekt nog een term evenredig met  $\zeta^3$ , overeenkomend met  $f_3$  uit (4a), die echter voor onsymmetrische electrolyten veel moeilijker te berekenen was. In zoverre is dus (4b) minder nauwkeurig dan (4a). In de theorie van Debye en Hückel komen  $f_1$  en  $f_3$  niet voor, daar ze bij kleine  $\kappa a$  (voor ionen in verdunde oplossing is bijv.  $\kappa a = 0.01$ ) snel tot 1 resp. 0 naderen. Ook  $f_2$  komt niet voor, maar dit berust, waarop Onsager ook reeds heeft gewezen, op een ongeoorloofde verwaarloozing. De term  $f_4$  is de eenige, die in de oorspronkelijke

theorie van Debye en Hückel het relaxatie-effect in rekening brengt.

Voor ons doel blijkt de waarde der verschillende correctietermen het best uit fig. 2.

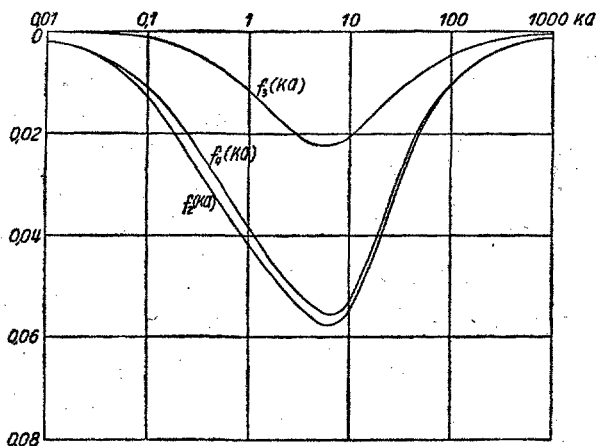


Fig. 2. Waarde der verschillende correctiefuncties uit de electrophorese formule (4).  $f_1(ka)$  is identiek met  $f(ka, 0)$  uit fig. 1.

Dat deze correctietermen voor kleine  $ka$  naar nul naderen verbaast ons niet, hetzelfde vinden we in de electrolyththeorie. Maar dat ze ook voor zeer groote  $ka$  weer tot nul naderen is wel merkwaardig. Dit beteekent, dat voor groote deeltjes en een sterk ingedrukte dubbellaag de formule van Smoluchowski (1) juist blijft, ook als men met het relaxatie-effect rekening houdt.

Men kan hiervoor de volgende elementaire verklaring geven.

Het tegenveld der relaxatie komt tot stand, doordat, eenerzijds het aangelegde elektrische veld en de vloeistofstrooming de ionen van de dubbellaag aan één zijde van het deeltje ophoopen en, anderzijds deze ophooping door de diffusie en door de geleiding in de vloeistof weer wordt tegengegaan.

De eerste strooming is evenredig met de ladingdichtheid der deeltjes, met hun straal en met het aangelegde veld, d.w.z. evenredig met  $\kappa \zeta \times a \times E$ . De terugstrooming is evenredig met het relaxatieveld,  $F$ , met het geleidingsvermogen van de vloeistof, dus met  $\kappa^2$  en met het oppervlak, waardoor de strooming plaats vindt, dus met  $a^2$ . De diffusie oefent bij groote  $ka$  slechts een ondergeschikten invloed uit. De terugstrooming is dus evenredig met  $F \times \kappa^2 \times a^2$ . Daar deze twee stroomingen elkaar in evenwicht houden, moet  $\kappa \zeta \times a \times E$

evenredig zijn met  $F \times \kappa^2 \times a^2$   
of  $\bar{E}$  evenredig zijn met  $\frac{\zeta}{\kappa a}$

en dus nadert voor groote  $\kappa a$  de relaxatie-invloed als  $\frac{1}{\kappa a}$  naar nul.

Bovendien hebben we nog voor groote deeltjes, dus voor groote  $\kappa a$ , de experimenten van Freundlich en Abramson (Z. physik. Chem. 128, 25 (1927); 133, 51 (1928)) over de electrophoresesnelheid van met eiwit bedekte kwartsdeeltjes, die pleiten voor de geldigheid van de formule van Smoluchowski.

De grootste correcties vinden we bij middelmatige  $\kappa a$ , d.i. juist in het kolloïde gebied (voor verreweg de meeste kolloïde oplossingen ligt  $\kappa a$  tusschen 0.1 en 100). Om de grootte-orde der correctie-

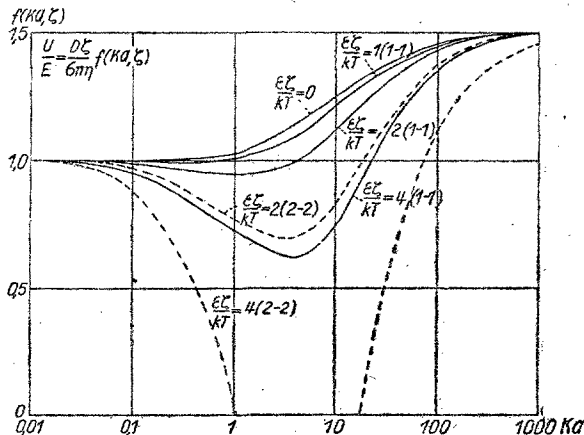


Fig. 3. Electrophoresesnelheid in oplossingen van symmetrische electrolyten volgens formule (4a).

Voor de wrijvingsconstanten  $e_+$  en  $e_-$  zijn normale waarden gekozen.

Ionenbewegelijkheid,  $A_+ = A_- = 70 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ graeq}^{-1}$ .

Dit geldt ook voor fig. 4.

termen te schatten bedenken wij dat de factoren  $z^2$  en  $(z_- - z_+)$  van de orde 1 zijn,

$$\frac{z_+ e_+ + z_- e_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \cdot \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon}$$

zich voor de gebruikelijke electrolyten tusschen 0.1 en 0.6 bevindt

en dat  $\frac{e\zeta}{kT}$  evenredig is met  $\zeta$ , en 1 is als  $\zeta = 25 \text{ mV}$ . Daar de correctiefuncties zelf maximaal 0.06 bedragen, vinden we voor  $\zeta < 25 \text{ mV}$  op de electrophoreseformule van Henry slechts correcties van eenige procenten. Wordt  $\zeta$  echter grooter, en langs



verschillende wegen weten we dat bij kolloïden  $\zeta$  vaak van de orde van 100 mV is, dan worden de relaxatiecorrecties zeer belangrijk. Wel gaat dan het boven reeds genoemde bezwaar meetellen, dat onze reeksontwikkeling niet ver genoeg is doorgezet, maar indien we daarvan, om althans een indruk over het verloop der E.S. bij hogere  $\zeta$ -potentialen te krijgen, even afzien, kunnen we de figuren 3, 4 en 5 construeeren.

Uit fig. 3 is voor een aantal  $\zeta$ -potentialen (tot 100 mV) en voor 1—1- en 2—2-waardige electrolyten de E.S. af te lezen. We zien hier ook al dadelijk een voorbeeld van het gebrekkige van onze benadering. De omkeering der E.S. bij hooge potentiaal en 2—2-electrolyt is stellig niet reëel. Fig. 4, die met behulp van vergelijking

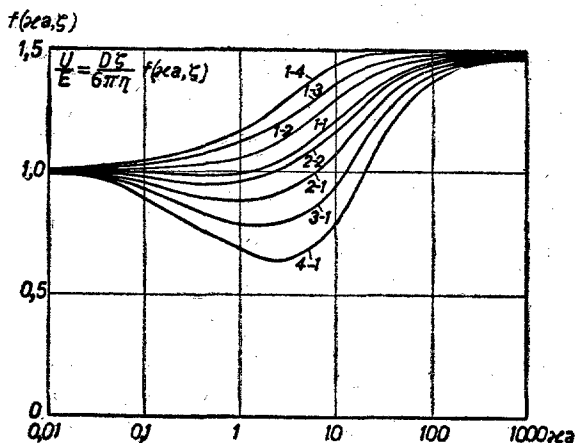


FIG. 4

Fig. 4. Invloed van de valentie der ionen op de electrophoresesnelheid volgens formule (4b) voor  $\frac{e\zeta}{kT} = 2$  ( $\zeta = 50$  mV).

(4) geconstrueerd is, geeft ons een mooi beeld van de ionenspreiding. Bij gelijke  $\kappa$  en  $\zeta$  is de E.S. wel degelijk nog afhankelijk van het ionentype en wel wordt de E.S. verlaagd door polyvalente tegenionen, verhoogd door meerwaardige ionen van hetzelfde ladingsteeken als het kolloïde deeltje.

Figuur 5 demonstreert aardig, hoe, als gevolg van het met hogere  $\zeta$  steeds toenemende relaxatie-effect, de E.S. niet boven een bepaald maximum uitkomt. Dit klopt heel goed met de praktische

ervaring, dat electrophoresesnelheden boven  $5 \frac{\mu}{\text{sec}} / \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$  zeldzaam zijn en dat waarden boven 8 nooit voorkomen.

De verandering der E.S. door toevoegen van electrolyten is vroeger altijd verklaard door een verandering van  $\zeta$ . Zonder te willen ontkennen dat een directe invloed op  $\zeta$  hier een rol speelt, moeten wij er toch op wijzen, dat ook bij constante  $\zeta$  de E.S. steeds functie der electrolytconcentratie zou zijn, omdat met toenemende electrolytconcentratie  $\kappa$  en dus  $\kappa a$  (zie fig. 3 en 4) toeneemt. De vaak geconstateerde verhooging der E.S. door het toevoegen van een weinig (meestal eenwaardig) electrolyt moet wel met groote waarschijnlijkheid worden toegeschreven aan een opheffen van de relaxatieremming. In het „schoone” sol zijn we dan ongeveer

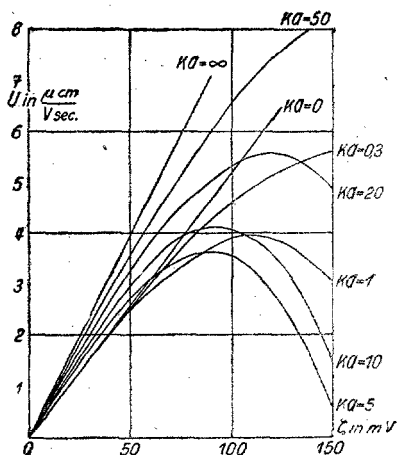


Fig. 5. De electrophorese snelheid als functie van de  $\zeta$ -potential (1—1-waardig electrolyt). Slechts voor waarden van  $\kappa a$  grooter dan 20 of kleiner dan 0.3 kan  $U$  boven 6 stijgen.

weinig  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (overspringen van de 1—1 op de 2—1-curve). Bij meer  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  gaat de invloed op  $\kappa a$  meetellen, waardoor de relaxatie weer minder wordt, en tenslotte geheel rechts overweegt de echte daling van  $\zeta$ .

in het minimum der curven van fig. 3 en 4 en door electrolyt toevoegen schuiven we naar rechts, naar hogere E.S. Een mooi voorbeeld is ook door Troelstra en Kruyt<sup>13)</sup> gevonden. Fig. 6 toont de E.S. van een AgJ-sol met toenemende hoeveelheden  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . De bovenste curve geldt voor hetzelfde systeem, maar nu is overal bovendien 12 mmol./l  $\text{KNO}_3$  toegevoegd. In de bovenste curve is de  $\kappa$  reeds van huis uit vrij hoog, de relaxatieremming dus gering en we zien een directen invloed van  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  op de  $\zeta$ -potential. In het zoutvrije systeem echter is een groote relaxatieremming, die nog vermeerderd wordt door het toevoegen van

<sup>13)</sup> S. A. Troelstra en H. R. Kruyt, Kolloid-Z. 101, 182 (1942).

Zoo zijn er meer voorbeelden te vinden, waar de theorie der electrophorese getoetst kan worden of licht kan brengen. Het blijft echter noodgedwongen meestal bij kwalitatief, ten hoogste half kwantitatief beschrijven der verschijnselen.

### Conclusies:

De belangrijkste conclusies, die men uit het voorafgaande trekken kan, zou ik als volgt willen formuleren.

Bij kleine  $\zeta$ -potentialen ( $\zeta < 25$  mV) is het relaxatie-effect klein genoeg om met vertrouwen volgens de hier gegeven formules be-

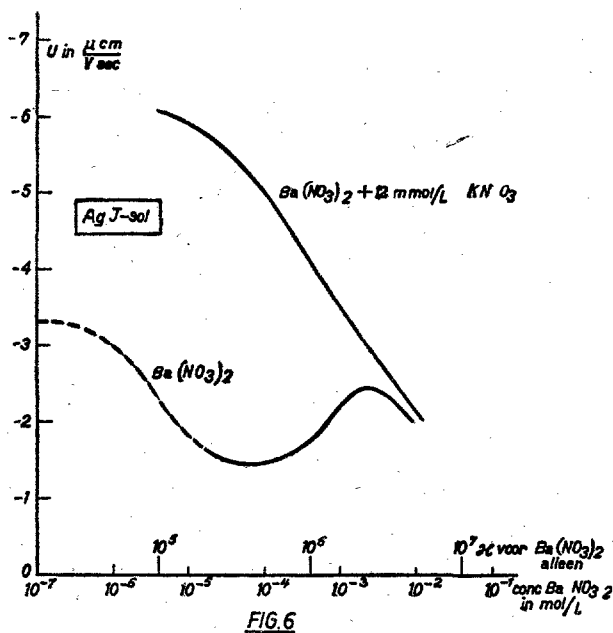


FIG. 6

Fig. 6. Electrophorese snelheid van AgJ solen met  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  en met  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  + een constante hoeveelheid  $\text{KNO}_3$ .  $a = 3,2 \times 10^{-6}$  cm.

rekend te kunnen worden. De relaxatiecorrecties zijn dan zoo klein, dat ze meestal wel verwaarloosd mogen worden. Niet verwaarloozen mag men daarbij den correctiefactor volgens Henry.

Als practisch „recept” om  $\zeta$  te berekenen uit de electrophorese-snelheid voor kleine waarden van  $\zeta$  krijgt men dus: toepassen van formule (3) met  $f(\kappa a, \mu)$  voor  $\mu = 0$  uit fig. 1.

In het bijzonder mag men verwachten, dat de langs electrophoretischen weg bepaalde ladingsnulpunten wel juist zijn.

Bij grootere  $\zeta$ -potentialen en gemiddelde  $\kappa a$ , waar we meestal mee te maken hebben, is de relaxatiecorrectie zoo groot, dat nog geen quantitative relatie tusschen de E.S. en  $\zeta$  kan worden aangegeven.

Slechts bij groote  $\kappa a$  ( $> 100$ ), d.i. practisch alleen bij grove deeltjes, kan men weer met vertrouwen de formule van Smoluchowski gebruiken, omdat dan ook de relaxatiecorrectie klein is.

Verder moeten we altijd nog met de mogelijkheid rekening houden, dat het door ons gebruikte model niet adequaat is en dat het electrophoreseverschijnsel ingewikkelder is dan we het hier voorgesteld hebben <sup>14</sup>).

Wil men werkelijk  $\zeta$ -potentialen meten, dan passe men dus liever de methodiek van stroomingspotentialiaal of electroendosmose toe, dan die der electrophorese.

Om het relaxatie-effect nader te bestudeeren bestaan verschillende mogelijkheden. Men zou de hierboven gegeven theorie nader kunnen uitwerken voor hogere  $\zeta$ -potentialen. Dit zou echter wel zeer groote mathematische hulpmiddelen eischen. Meer belovend is een bestudeering langs experimenteelen weg. Het moet mogelijk zijn door geleidingsvermogen metingen bij zeer hooge frequenties, waarbij de asymmetrie der dubbellaag zich niet meer kan instellen, de bijdrage van het relaxatie-effect tot de remming der deeltjes uit te schakelen. We kennen kolloide systemen van voldoende hooge concentratie om hier een goed meetbaar effect te doen verwachten, bij nog behoorlijk hanteerbare frequenties (bijv.  $10^7$  à  $10^8$ ).

#### *Verhouding van onze electrophorese formule tot de theorie van Onsager.*

Tot slot willen wij ons nog rekenschap geven van de plaats, die onze theorie der electrophorese inneemt ten opzichte van de theorieën van Debye en Hückel, resp. Onsager over de sterke electrolyten.

De theorie van Onsager verschilt van die van Debye en Hückel in twee opzichten. Onsager houdt beter dan Debye en Hückel rekening met den invloed van het electriche veld op de ionenverdeeling, waar D. en H. althans voor onsymmetrische

<sup>14</sup>) Hier zou op kunnen wijzen het bestaan van een betrekkelijk groote E.S. in systemen waar de  $\xi$ -potentialiaal volgens de Bruyn practisch nul is. Zie H. R. Kruyt en M. A. M. Klompé, Kolloid-Beihfte 54, 546 (1943).

electrolyten een term ten onrechte verwaarloosd hebben. In dit opzicht komt onze berekening met die van Onsager overeen. In de tweede plaats houdt Onsager rekening met de Brownsche beweging van het centrale ion, terwijl Debye en Hückel dit a priori een rechte lijnige beweging voorschrijven. Dit komt er op neer, dat Onsager's formules voldoen aan den eisch dat de relaxatiekracht op de positieve ionen tegengesteld gelijk is aan die op de negatieve ionen, een eisch, die direct volgt uit „actie is reactie”, maar waar D. en H. niet aan voldoen. Deze tweede verfijning hebben wij in de theorie der electrophorese niet aangebracht, omdat daarbij in het algemeen door den grooteren straal der deeltjes de Brownsche beweging van het kolloide deeltje minder belangrijk zal zijn.

Een krachtig argument voor het geoorloofd zijn van onze behandelingswijze is nog te vinden in de theorie van het geleidingsvermogen van mengsels, berekend volgens de methode van Onsager. Bennewitz, Wagner en Küchler<sup>15)</sup> hebben de loopsnelheid berekend voor een ionensoort die in een kleine hoeveelheid aan een binaire electrolyt is toegevoegd. Dit komt dus geheel overeen met het electrophorese probleem zooals wij het gesteld hebben (weinig kolloide deeltjes in een electrolytoplossing). We kunnen dus de formules van Bennewitz c.s. vergelijken met onze electrophorese formule gespecialiseerd voor kleine  $\kappa$  (Bennewitz c.s. rekenen met puntvormige ionen) en vinden dan, dat er wel een verschil tusschen beide relaxatiecorrecties is,

maar dat dit van de orde  $\frac{e \text{ ion}}{q \text{ deeltje}}$  is en dus voor een kolloid

deeltje, waarvan de diameter al gauw  $100 \times$  zoo groot als een ionendiameter is, gerust verwaarloosd mag worden. Ook voor grootere  $\kappa$  verwachten we nu in dit opzicht geen belangrijke fouten meer.

Voor deze beschouwing is de kleine concentratie der kolloide deeltjes wel degelijk een essentiële voorwaarde. Uit de beschouwingen van van der Hammen<sup>16)</sup> blijkt immers, dat in een systeem, bestaande uit enkel kolloide deeltjes met tegenionen het verwaarlozen van de Brownsche beweging der deeltjes niet geoorloofd is.

In verreweg de meeste gevallen zal het sol waarvan men de

<sup>15)</sup> K. Bennewitz, C. Wagner en K. Küchler, Physik. Z. 30, 623 (1929).

<sup>16)</sup> J. P. van der Hammen, dit symposium.

electrophorese meet in dit verband als verdund opgevat mogen worden. Als criterium hiervoor moeten we eischen dat de dikte der dubbellaag niet door de solconcentratie beïnvloed wordt, of, dat de totale lading der soldeeltjes klein is tegenover die van de in het sol aanwezige electrolyt-ionen. Alleen scherp gedialyseerde solen van zeer hooge concentratie zouden hier buiten vallen.

#### *Slotwoord van den Voorzitter.*

In zijn slotwoord kon de voorzitter, Prof. Dr. J. M. Bijvoet, met voldoening constateeren, dat het voor dit symposium gestelde doel bereikt is. Uit de uitvoerige discussies blijkt wel hoezeer de voordrachten de belangstelling der toehoorders getrokken hebben en hoe — een eerste vereischte voor een goed symposium — het contact tusschen sprekers en publiek geen oogenblik verloren ging. Spreker bracht den dank der organiseerende sectiebesturen over, in de eerste plaats wel aan de sprekers voor hun arbeid bij de voorberekingen, voor het opstellen van hun lezingen en voor het tijdig beschikbaar stellen van den tekst hunner voordrachten. Vervolgens aan Dr. T. v a n d e r L i n d e n, Secretaris van de Nederlandsche Chemische Vereeniging, zonder wiens medewerking het rondzenden der voordrukken niet mogelijk geweest zou zijn. Prof. Dr. F. K ö g l werd bedankt voor het beschikbaar stellen van zijn collegezalen. Dr. O v e r b e e k voor het voorbereidende werk en Drs. K l a a r e n b e e k, die wederom op zoo uitstekende wijze de verzorging van de koffietafel op zich heeft genomen. Tenslotte eenige dankwoorden aan hen, die in bescheiden anonimiteit de koffietafel met bijzondere lekkernijen in den vorm van roggebrood en kersen hebben verrijkt.

Vervolgens sloot de voorzitter het symposium onder dankzeggen voor aller aanwezigheid.

---