

J. TH. G. OVERBEEK : *Wisselwerking van electrochemische dubbellen. Stabiliteit van hydrophobe colloïden.*

Voordracht gehouden voor het symposium over « Grens-laagverschijnselen » op 5 en 6 Juli 1946 te Brussel, georganiseerd door de Klasse der Wetenschappen van de Koninklijke Vlaamse Academie en de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

SUMMARY

Considerations on the structure of the electrochemical double layer lead to a relation between the charge and the potential of a surface in contact with a solution of an electrolyte. It is shown that the surface charge will be diminished by the interaction of two double layers.

If LIPPMANN's equation (1) for the free energy of the double layer is applied it follows that interaction of double layers leads to a free energy which is less negative and consequently is the cause of a repulsion.

Apart from this repulsion the *London - van der Waals* attraction has to be taken into account. Potential curves have been given for the attraction and the repulsion.

If the combined potential curve shows a maximum of sufficient height, the corresponding colloidal system may be termed stable.

The more important conclusions are :

1) The rule of SCHULZE and HARDY for the concentrations of electrolyte necessary to flocculate a hydrophobic sol is explained, the concentrations of monovalent, bivalent and trivalent ions being in the

proportion $\frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6}$.

2) The *London - van der Waals* constant A is equal to a few times 10^{-12} .

3) Very small colloidal particles cannot be stable because their kinetic energy is always able to overcome the potential barrier between them. The critical magnitude is found in the neighbourhood of 10^{-7} cm.

4) Slow flocculation of a hydrophobic sol (viz. flocculation in the

presence of a small potential barrier) is a self retarding process in consequence of the growing of the potential barrier by the agglomeration of the particles. In rapid flocculation (potential barrier absent) such a retarding effect does not exist.

5) The stability properties of coarse suspensions demonstrate that the *London - van der Waals* forces must decay more rapidly than according to the customary theory.

This extra decay is a consequence of the retardation effects not included in LONDON's non relativistic theory.

The retardation effect destroys the L. v. d. W. forces beyond distances of a few 100 Å.

I. INLEIDING.

Deze voordracht geeft een overzicht van enige resultaten door Dr. VERWEY en den spreker verkregen bij theoretische beschouwingen over de stabiliteit van hydrophobe colloïden. Voor uitvoerige inlichtingen en voor de details der berekeningen waarvan hier gebruik gemaakt is, zij verwezen naar het binnenkort verschijnende boek (*) over dit onderwerp.

Een hydrophoob sol is te beschouwen als een dispersie van kleine deeltjes van een slecht oplosbare stof in een verdunde electrolyt-oplossing.

Als voorbeelden noemen we : metaalsolen (Au, Pt), solen van sulfiden (HgS , As_2S_3), solen van zilverhalogeniden (Ag J.) Zo'n sol bevat zeer vele (10^{10} à 10^{14}) deeltjes per cm^3 . De lineaire afmetingen der deeltjes zijn van de orde van $10 \text{ m}\mu$. In een dergelijk systeem is dus een zeer groot grensvlak vast-vloeistof aanwezig, dat een groot bedrag aan vrije oppervlakte energie vertegenwoordigt. Dientengevolge is een hydrophoob sol nooit stabiel in thermodynamische zin. Het zal er altijd naar streven zijn vrije oppervlakte energie te verlagen door vergroving, d. i. door rekristallisatie. Dat er toch met deze systemen gewerkt kan worden, ja, dat zij vaak jarenlang praktisch onveranderd bewaard kunnen worden berust er op, dat deze rekristallisatie door de geringe oplosbaarheid in vele gevallen uiterst langzaam verloopt.

In plaats van door rekristallisatie zou de vrije grensvlak-energie ook verlaagd kunnen worden door een rechtstreeks aan elkaar leggen van de colloïde deeltjes. Daar de deeltjes van een sol in levendige Brownse beweging zijn en elkaar herhaaldelijk ontmoeten zou men kunnen verwachten, dat dit tot een spoedige vergroving aanleiding geeft. Deze vergroving blijkt nu in vele gevallen niet op te treden en als verklaring daarvoor moet men wel aannemen, dat de deeltjes elkaar afstoten en dus ondanks hun Brownse beweging geen werkelijk contact met elkaar kunnen maken.

Al vroeg heeft men ingezien dat deze afstoting samenhangt met de elektrische dubbellaag die aan het grensvlak deeltje vloeistof aanwezig is. In het volgende zullen wij laten zien hoe een quantitative uitwerking van deze opvatting tot een bevredigende theorie over de betrekkelijke stabiliteit van hydrophobe solen leidt. Het zal daarbij blijken, dat, ofschoon we dus met thermodynamisch niet in evenwicht

(*) E. J. W. VERWEY and J. TH. G. OVERBEEK. *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Amsterdam 1948.

zijnde systemen te maken hebben niettemin de toepassing van de thermodynamica op de elektrische dubbellaag de sleutel tot het probleem levert.

2. STRUCTUUR EN VRIJE ENERGIE VAN DE ELECTROCHEMISCHE DUBBELLAAG.

Indien wij aannemen, dat de afstoting tussen twee colloïde deeltjes berust op een nadering van de hen omringende dubbellen, betekent dit, dat arbeid verricht moet worden om twee dubbellen naar elkaar toe te brengen m. a. w. de vrije energie van het systeem van twee dubbellen is groter naarmate ze dichter bij elkaar zijn. Om dus in ons probleem verder door te dringen zullen we nadere, liefst quantitative gegevens moeten hebben over de vrije energie van dubbellen en systemen van dubbellen.

Aan de voordracht van DR. VERWEY (blz 32, formule 6) ontleenen we de formule van LIPPMANN voor de vrije energie F van een systeem van dubbellen

$$F = - \int_0^{\Psi_0} Q \, d\Psi \quad (1)$$

waarbij Q de lading van het oppervlak bij potentiaal Ψ voorstelt en Ψ_0 de potentiaal van het oppervlak, die bij evenwicht bereikt wordt.

In het volgende zullen wij Ψ_0 als een door de aard van het systeem bepaalde constante beschouwen.

In beginsel wordt de potentiaal Ψ_0 bepaald door de eis dat de overgang van een kleine hoeveelheid van een ionensoort die in beide fasen voor kan komen geen verandering van vrije energie veroorzaakt.

De moleculaire thermodynamische potentiaal voor die ionensoort moet in beide fasen dezelfde waarde hebben.

Als wij de potentiaal ver van het grensvlak nul stellen, wordt de moleculaire thermodynamische potentiaal in de oplossing (μ_1) bepaald door de concentratie, die in de vaste stof (μ_2) door de potentiaal van de vaste stof.

Dus :

$$\mu_2 = \mu_{20} + ve \Psi_0 = \mu_{20} + kT \ln c$$

Of wel :

$$\Psi_0 = \text{Const} + \frac{kT}{ve} \ln c \quad (2)$$

de bekende formule van NERNST.

Indien dus slechts de concentratie der ionen, die in beide fasen kunnen voorkomen (*de potentialbepalende* ionen bv. Ag^+ of J^- bij AgJ , H^+ bij edele metalen)

constant is, mogen we Ψ_0 als constant beschouwen onafhankelijk van de concentratie van andere ionen en onafhankelijk van de toevallige vorm van het systeem.

Om nu verder van formule (1) gebruik te kunnen maken moeten we het verband tussen lading en potentiaal kennen en dit eist een nadere beschouwing van de structuur van de dubbellaag.

In de voordracht van Prof. RUTGERS (blz. 80, formule 1) is reeds gebruik gemaakt van de formule van POISSON :

$$\Delta \Psi = - \frac{4 \pi \rho}{\epsilon} \quad (3)$$

Het is duidelijk dat de ladingsdichtheid in de vloeistof gegeven wordt door de algebraïsche som der ionenladingen

$$\rho = n_+ v_+ e - n_- v_- e \quad (4)$$

(n_{\pm} is het aantal + resp. - ionen per cm^3 ; v_{\pm} is de valentie der ionen en e de lading van het proton).

Verder voeren wij in dat de ionenconcentratie in de dubbellaag gegeven wordt door een BOLTZMANN evenwicht (*) waardoor wij een tweede verband tussen ladingsdichtheid en potentiaal krijgen.

$$n_{\pm} = n_{\pm 0} e^{\mp \frac{v_{\pm} e \Psi}{kT}} \quad (5)$$

(n_{\pm} = zijn de ionenconcentraties ver van de dubbellaag af, dus daar waar de potentiaal nul is).

Door (5) in (4) in te vullen en daarna uit (4) en (3) de ρ te elimineren krijgen we de volgende differentiaalvergelijking voor Ψ als functie van de coördinaten.

$$\Delta \Psi = \frac{4 \pi v n e}{\epsilon} \begin{pmatrix} \frac{v_- e \Psi}{kT} & - \frac{v_+ e \Psi}{kT} \\ e & -e \end{pmatrix} \quad (6)$$

waar $vn = v_+ n_{+0} = v_- n_{-0}$.

(*) Voor een rechtvaardiging van het toepassen van de formule van BOLTZMANN op dit evenwicht, zie H. B. G. CASIMIR, 2^e symposium over sterke electrolyten en over de elektrische dubbellaag, blz. 6. Utrecht, 1944.

Voor kleine waarden van de potentiaal, nl. wanneer $\frac{ve\Psi}{kT} < 1$ of $v\Psi < 25$ millivolt kunnen de e-machten ontwikkeld worden en kan men volstaan met de eerste termen dezer ontwikkeling. (6) gaat dan over in

$$\Delta \Psi = \frac{4 \pi n v (v_+ + v_-) e^2 \Psi}{\epsilon kT} = \kappa^2 \Psi \quad (6')$$

waarin
$$\kappa = \sqrt{\frac{4 \pi n v (v_+ + v_-) e^2}{\epsilon kT}} \quad (6'')$$

In mathematisch opzicht biedt natuurlijk (6') belangrijke voordelen boven (6) maar voor de toepassing op colloid-chemische problemen kunnen wij ons met deze eerste benadering niet tevreden stellen daar zij, zoals in het volgende nog blijken zal, essentiële trekken der verschijnselen verdoezelt.

Wel is de grootheid $1/\kappa$, die in de benaderende theorie met recht de dikte van de dubbellaag genoemd mag worden, ook in de exacte theorie, uitgaand van vergelijking (6), nog een goede maat voor die dikte.

Vergelijking (6) is nu exact op te lossen voor eenvoudige gevallen bv. voor de dubbellaag van een vlakke wand en een electrolyt waarvan beide ionen dezelfde valentie hebben. We kennen dan het potentiaalverloop in de vloeistof.

Om de vrije energie van de dubbellaag uit te rekenen moeten we nog de oppervlaktelading als functie van de oppervlaktepotentiaal kennen. Deze oppervlaktelading is tegengesteld gelijk aan de ruimtelading in de vloeistof. Denken we weer aan een vlakke dubbellaag dan is de oppervlaktelading per cm^2

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho \, dx = - \frac{\epsilon}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} \, dx = - \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (7)$$

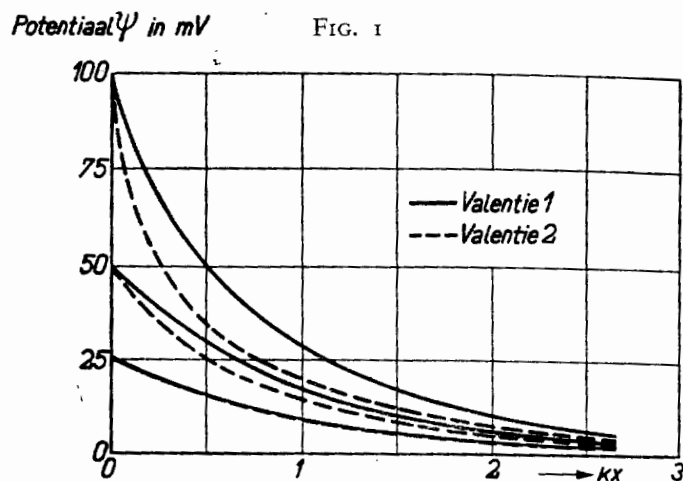
Als dus Ψ als $f(x)$ bekend is, is ook σ bekend en de vrije energie van 1 cm^2 vlakke dubbellaag kan dan berekend worden volgens (1).

Het resultaat is

$$F = - \frac{\kappa}{v^2} \frac{\epsilon k^2 T^2}{\pi e^2} \left(\cosh \frac{v e \Psi}{2 kT} - 1 \right) \quad (8)$$

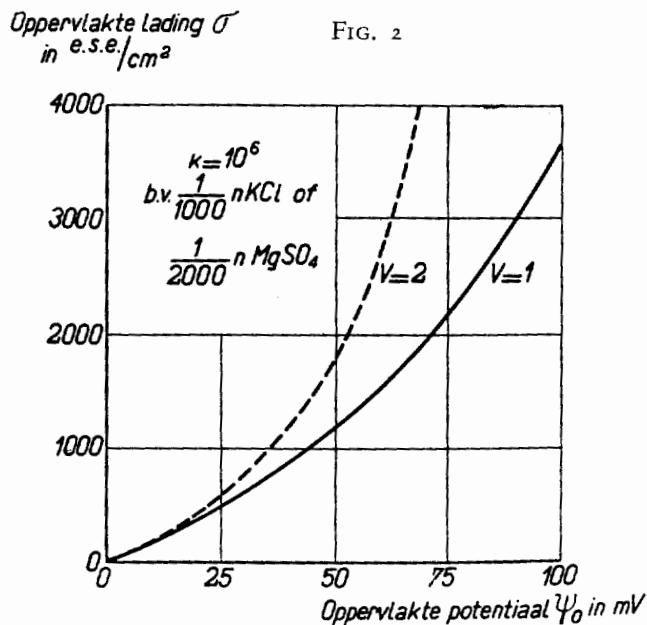
In Fig. 1 is het verloop van de potentiaal in de dubbellaag voor een aantal gevallen weergegeven. Als abscis is niet de afstand van de wand,

maar de verhouding van deze afstand tot $1/\kappa$ uitgezet. Duidelijk is te zien, dat de helling der kromme voor $x = 0$, die volgens (7) evenredig met de wandlading is, sterk toeneemt met toenemende potentiaal en met



Potentiaal verloop in de dubbellaag. x is de afstand van de wand.

toenemende κ (andere schaal der abscis) dus met toenemende concentratie van electrolyt. De invloed der valentie is gering bij lage wand-

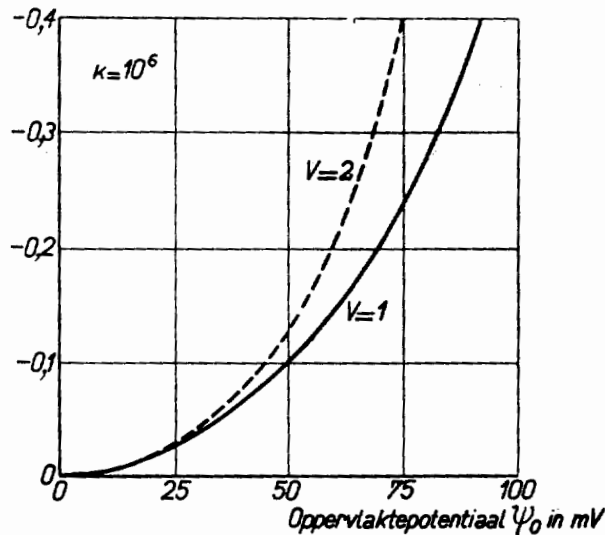


Wandlading als functie van de wandpotentiaal ψ_0 voor 1—1 waardig en 2—2 waardig electrolyt

potentiaal maar bij hogere potentialen veroorzaakt een toenemende valentie ook een toenemende wandlading.

Fig. 2 laat zien hoe de wandlading meer dan evenredig met de wandpotentiaal toeneemt en tenslotte geeft fig. 3 een schets van de vrije energie van de dubbellaag als functie van de wandpotentiaal.

Vrije oppervlakte energie F in ergs/cm^2 FIG. 3



Vrije energie van de dubbellaag als functie van de wandpotentiaal ψ_0 .

De grote invloed van de valentie der ionen voor wat grotere potentialen, die in de figuren duidelijk tot uiting komt, is een typisch gevolg van het werken met de onbenaderde betrekking (6). In de benaderde (6') komt de valentie niet expliciet voor, slechts voor zover κ van de valentie afhangt heeft deze een invloed op de verschijnselen.

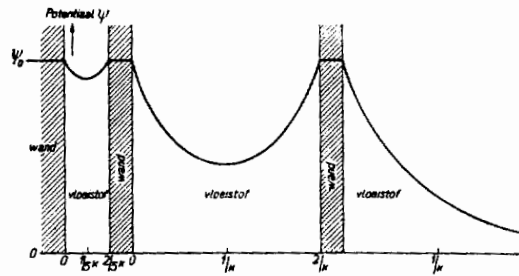
Maar in (6) komt de valentie voor in de exponent van de e -macht en dat betekent voor een potentiaal van bv. 100 mV dat we met e^4 te maken hebben bij eenwaardige ionen doch met e^8 voor tweewaardige, een verschil van een factor 50!

3. WISSELWERKING VAN TWEE VLAKKE DUBBELLAGEN.

Als eerste model van de wisselwerking van colloïde deeltjes kiezen wij de wisselwerking van twee evenwijdige vlakke platen. Naderen

deze elkaar zo dicht, dat de dubbellaagen elkaar merkbaar gaan doordringen, dat is dus tot op een afstand van de orde van $1/\kappa$, dan heeft de dubbellaag niet meer de gelegenheid zich volledig te vormen. De potentiaal op de wand behoudt volgens de in 2 gegeven argumentering haar waarde Ψ_0 maar tussen de platen bereikt de potentiaal nergens een waarde nul.

FIG. 4



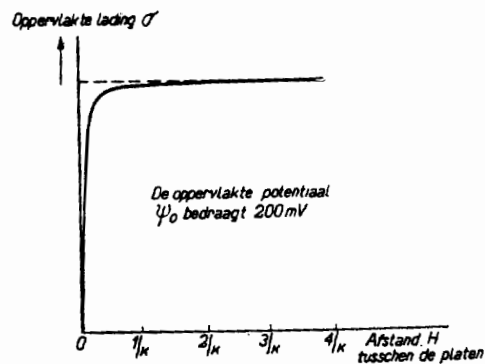
Potentiaalverloop tussen twee vlakke platen op verschillende afstanden. Rechts is het potentiaal verloop in de enkele dubbellaag getekend.

Zij blijft daarboven. Het potentiaalverloop gaat er dan uitzien zoals in figuur 4 geschetst is. Men kan wel inzien dat daarbij de wandlading moet dalen. Door het naderen der twee platen wordt de gehele potentiaallijn als het ware opgetild, en dientengevolge treft hij de platen ook onder een minder scherpe hoek, hetgeen in overeenstemming met (7) betekent dat de wandlading kleiner is.

Figuur 5 brengt dit verminderen der wandlading bij kleine afstanden in beeld.

Dit verminderen van de wandlading kunnen wij nu direct in verband

FIG. 5



Daling van de oppervlakte lading bij vermindering van de afstand tussen de platen.

brengen met de vrije energie van het systeem van dubbellen. Immers passen wij op de dubbellen tussen twee platen formule (1) toe, dan zullen wij een vrije energie vinden die *minder negatief* is dan voor het geval de platen ver van elkaar zijn, omdat in beide gevallen de potentiaal hetzelfde traject van 0 tot Ψ_0 doorloopt, maar de ladingen Q voor de platen dicht bij elkaar telkens kleiner zijn dan voor verder van elkaar verwijderde platen.

Het minder negatief worden van de vrije energie, dus het toenemen van de vrije energie betekent dat er arbeid verricht moet worden om de platen naar elkaar toe te brengen, dus ook dat de platen *elkaar afstoten*.

We kunnen dit ook nog op enigszins andere wijze toelichten. De vrije energie van de dubbellaag is negatief, omdat de ionen die de wandlading opbouwen, zoveel liever op de wand dan in de vloeistof zitten (zie voordracht I, blz. 15).

Als de platen elkaar naderen wordt de wandlading kleiner (verdwijnt zelfs helemaal als de platen elkaar raken).

Daarbij moeten de wandladingsionen weer terug in de vloeistof, waar ze het minder aangenaam vinden en de daarvoor nodige arbeid verrichten wij door de platen tegen hun afstoting in naar elkaar toe te drijven.

Indien wij de hierboven gegeven redenering kwantitatief uitwerken vinden wij voor de potentiële energie der twee platen op een afstand H bij benadering (dat is voor niet te kleine H) :

$$V_{\text{Rep}} = + \frac{x}{v^2} \frac{4 \varepsilon k^2 \Gamma^2}{\pi e^2} \gamma^2 e^{-xH} \quad (9)$$

waarin

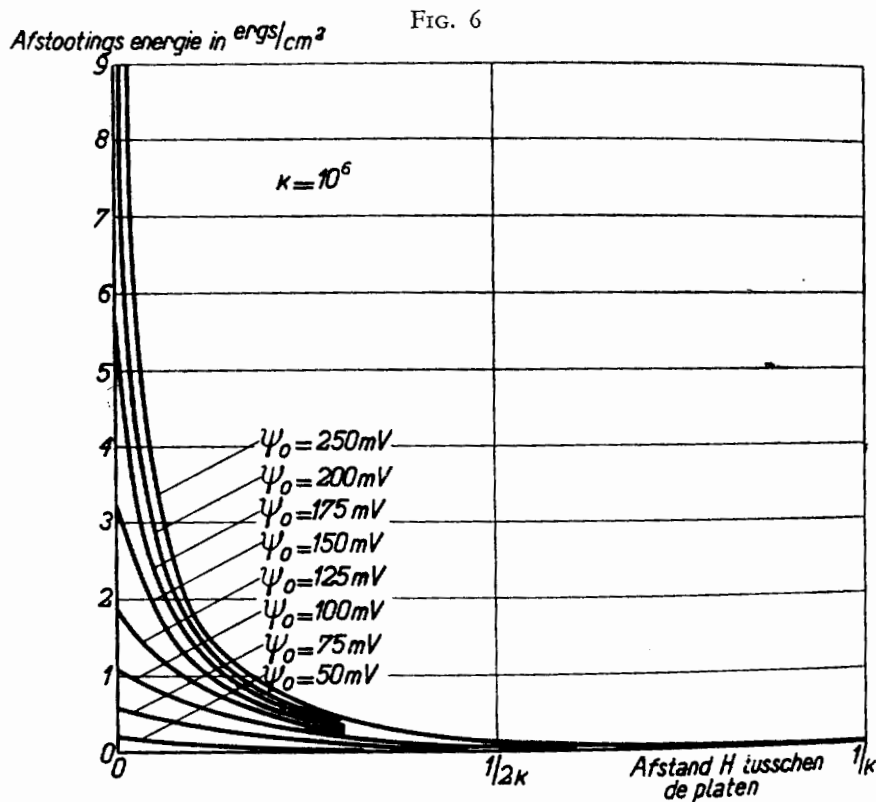
$$\gamma = \frac{ve \Psi_0}{e^{2kT} - 1} \frac{e^{ve \Psi_0}}{e^{2kT} - 1}$$

Dat de afstotingspotentiaal V_{Rep} evenredig is met x/v^2 kan men als volgt aannemelijk maken. Bij toenemen van x dus afnemen van de dikte van de dubbellaag moet bij gelijkblijvende potentiaal Ψ_0 de wandlading evenredig met x stijgen. Bij wisselwerking van twee platen zal dan het bedrag waarmee de wandlading vermindert ook een factor x groter worden en daarmee ook de voor deze afname nodige energietoever V_{Rep} . De factor $\frac{1}{v^2}$ (die alleen bij relatief hoge potentialen

optreedt, bij kleine potentiaal valt hij weg) berust op het volgende.

Uit figuur 1 blijkt dat de potentiaal dicht bij de wand zeer steil gaat verlopen en dat dit des te sterker het geval is naarmate de valentie hoger is. Voor grotere valentie is dus op enige afstand van de wand de potentiaal (bij gelijke κ) juist kleiner en daardoor wordt ook de wisselwerking geringer. Om langs elementaire weg aan te tonen dat dit precies tot een factor $\frac{1}{V^2}$ voert zou ons te veel op een zijpad voeren.

In fig. 6 zijn een aantal afstotingskrommen getekend voor verschillende waarden van de wandpotentiaal Ψ_0 .



Afstotingsenergie als functie van de afstand tussen de platen bij verschillende waarden van de wandpotentiaal Ψ_0 .

4. DE ATTRACTIE TENGEVOLGE VAN DE LONDON - VAN DER WAALS KRACHT. DE VOLLEDIGE POTENTIALFIGUUR.

Behalve de in § 3 besproken afstotingskracht bestaat er tussen colloide deeltjes ook een aantrekking van zeer algemene aard nl. de aantrekking volgens *van der Waals - London*.

De potentiële energie van de *van der Waals - London* attractie tussen twee moleculen op een afstand r van elkaar bedraagt

$$V = -\frac{\lambda}{r^6} \quad (10)$$

waarbij λ een constante is, typisch voor de beschouwde molecuulsoort.

Teneinde ons beeld van de wisselwerking van twee platen te voltooien willen wij ook de attractiepotentiaal voor twee evenwijdige zeer dikke vlakke platen berekenen.

Daartoe beschouwen wij de materie als continu en vinden dan voor de totale *van der Waals - London* potentiaal per cm^2 oppervlak der platen door een eenvoudige integratie

$$V_{\text{att}} = -\frac{A}{12\pi} \frac{1}{H^3} \quad (11)$$

waarbij A een constante is die op eenvoudige wijze met λ samenhangt en volgens de theorie van London op 10^{-11} à 10^{-13} geschat mag worden.

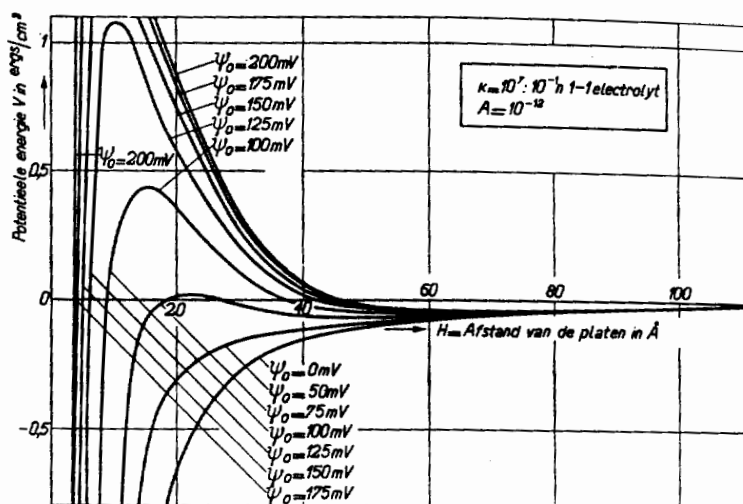
Dat de attractie tussen platen zoveel langzamer (nl. als $\frac{1}{H^2}$) afvalt dan die tussen twee moleculen is gemakkelijk in te zien. Een molecuul (1) in het oppervlak van de rechter plaat, ondervindt de grootste kracht van het molecuul (2) in de linker plaat, dat er recht tegenover ligt. Maar ook andere moleculen, die binnen een afstand van ongeveer H van (2) liggen oefenen nog een merkbare werking op (1) uit, terwijl voor grotere afstanden dan H de kracht snel afneemt. Dit levert in de integratie dus een factor van de orde H^3 . Eenzelfde redenering geldt voor andere moleculen in de rechterplaat die wat verder van het oppervlak liggen maar niet verder dan H . Deze geven dus bij de integratie nog een factor H . De twee andere richtingen in de rechter plaat leveren in de integratie een bijdrage van de orde 1 (We beschouwen 1 cm^2 oppervlak) en zo wordt de totale attractie potentiaal dus op een evenredigheidsconstante na gelijk aan

$$\frac{H^3 \cdot H \cdot 1 \cdot 1}{H^6} = \frac{1}{H^2}$$

De totale potentiële energie V der wisselwerking tussen twee vlakke platen krijgen we nu door de aantrekkingspotentiaal V_A en de afstotingspotentiaal V_R te sommeren. In figuur 7 zijn een aantal van deze krommen gegeven voor een constante waarde van A maar voor wisselende waarden van de potentiaal Ψ_0 . Zowel voor zeer kleine als voor zeer grote waarden van de afstand is V negatief. Voor kleine waarden van H gaat V_A naar $-\infty$ terwijl V_R eindig blijft. Voor grote waarden

van H nadert de functie $1/H^2$ langzamer tot 0 dan de in (9) voorkomende $e^{-\kappa H}$. Bij voldoende hoge potentiaal Ψ_0 overtreft echter in het tussengebied de afstoting de aantrekking en ontstaan krommen met een potentiaal berg.

FIG. 7



Voorbeelden van de wisselwerkingsenergie van twee vlakke platen (som van dubbellaagafstoting en van der Waals aantrekking).

Op het bestaan van deze potentiaalberg berust nu de stabiliteit der colloïden.

5. STABILITEIT VAN COLLOÏDEN. REGEL VAN SCHULZE EN HARDY.

In een sol zijn de colloïde deeltjes onderworpen aan de Brownse beweging. De kinetische energie der deeltjes is van de orde van kT . Als er dus tussen de deeltjes een potentiaalberg is, hoger dan kT zullen de deeltjes elkaar wel naderen maar niet aan elkaar verkleven, terwijl als de potentiaalberg ontbreekt iedere toevallige ontmoeting tot blijvende verkleving leidt. Deze verkleving geeft aanleiding tot vorming van conglomeraten van deeltjes die in korten tijd bezinken, het sol *vlokt uit*. Wij moeten dus stabiele solen verwachten als de potentiaalberg hoog is, hetgeen bevordert wordt door hoge potentiaal Ψ_0 (hooggelegen repulsiekromme), lage electrolyt concentratie (kleine κ , d. i. een ver reikende repulsiekromme), lage valentie (grote afstoting, zie verg. (9)). Door toevoegen van electrolyt kan de stabiliteit vernietigd worden.

In eerste benadering kunnen wij de grens tussen stabiliteit en uit-

vlokkingsgrens leggen bij die potentiaalkromme waarvoor het maximum juist een waarde $V = 0$ heeft. Een korte berekening voert ons dan tot een interessante conclusie over de vlokkingsgrens. Als het maximum juist een waarde 0 heeft kunnen wij schrijven :

$$V = 0 \quad \text{en} \quad \frac{dV}{dH} = 0$$

of

$$\frac{x}{v^2} C_1 \gamma^2 e^{-xH} - \frac{C_2}{H^2} = 0 \quad \text{en} \quad -\frac{x^2}{v^2} C_1 \gamma^2 e^{-xH} + \frac{2 C_2}{H^3} = 0$$

Door H uit deze twee betrekkingen te elimineren vinden we :

$$xv^2 = \frac{4 C_1 \gamma^2 e^{-2}}{C_2}$$

en daar volgens (7) x evenredig is met $v \sqrt{n}$, is n , de electrolyt concentratie op de grens van vlokkingsgrens en stabiliteit evenredig met $\frac{1}{v^6}$.

Dus de vlokkingsgrenzen voor 1-1-, 2-2 en 3-3 waardige electrolyten verhouden zich als :

$$\frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 100 : 1,6 : 0,13$$

Dit klopt zeer goed met experimenteel gevonden vlokkingsconcentraties zoals uit tabel I blijkt. Dat hier niet met symmetrische maar met onsymmetrische electrolyten gewerkt wordt is slechts van ondergeschikt belang daar wegens de zeer grote waarde van de positieve e-macht in (6) en de kleine waarde van de negatieve e-macht de verschijnselen toch praktisch geheel beheerst worden door de valenties van de aan het colloide deeltje tegengesteld geladen ionen.

TABEL I
Vlokkingsconcentraties voor enige solen

Ag J-sol (negat.)		As ₂ S ₃ -sol (negat.)	Al ₂ O ₃ -sol (posit.)
KNO ₃	100 m mol/l	KCl 50 m mol/l	KCl 46 m mol/l
Ba(NO ₃) ₂	2.28	BaCl ₂ 0.69	K ₂ CrO ₄ 0.63
La(NO ₃) ₃	0.066	AlCl ₃ 0.093	K ₃ Fe(CN) ₆ 0.080

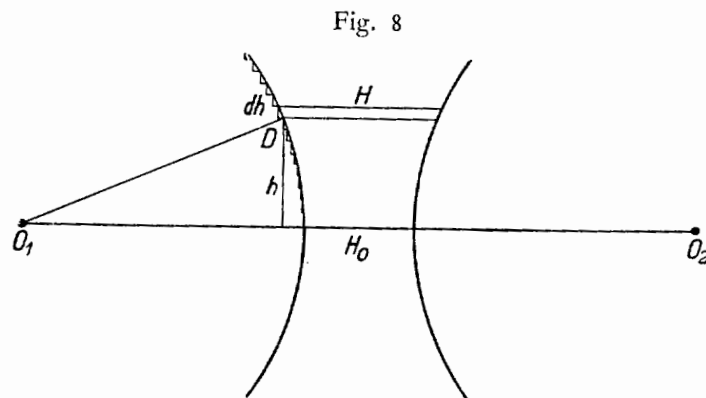
Niet alleen de verhouding der vlokkingwaarden voor verschillende electrolyten, ook de absolute waarde laat zich door de theorie goed verklaren.

Bij voldoende grote waarde van Ψ_0 , waarbij dus $\gamma \approx 1$ wordt en een waarde van $A = 1.5 \times 10^{-12}$ dus binnen het volgens de theorie van LONDON waarschijnlijke gebied wordt een vlokkingsgrens van 100 m mol/l voor 1-1 waardig electrolyt berekend.

Een nadere uitwerking der theorie waarbij minder benaderd wordt dan we hier gedaan hebben maakt de overeenstemmingen zeker niet slechter.

6. DE WISSELWERKING VAN TWEE BOLVORMIGE DEELTJES.

Geeft zo het model der vlakke platen ons reeds een bevredigende verklaring van de stabiliteits- en vlokkingseigenschappen van colloïden, het is toch gewenst om onze beschouwingen ook uit te breiden tot deeltjes van andere vorm en dan wel in de eerste plaats tot bolvormige



Opbouw van de wisselwerking tussen twee bollen uit ringen dh die als stukjes van vlakke platen beschouwd worden.

deeltjes. Hierdoor kunnen we ook op een ongedwongen wijze de afmeting der deeltjes in rekening brengen.

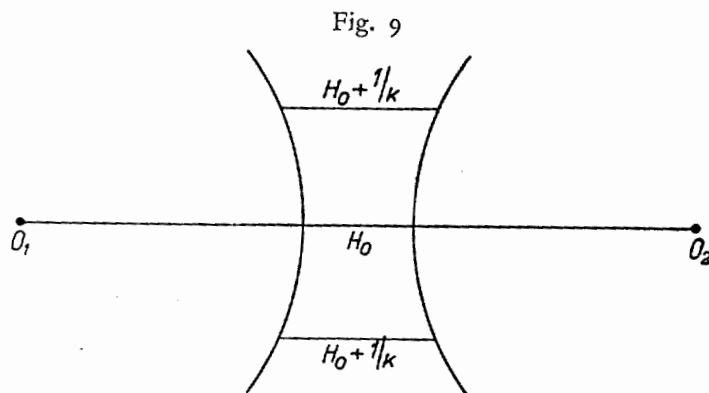
DERJAGUIN (*) heeft een elegante methode aangegeven om de wissel-

(*) B. DERJAGUIN, *Kolloid - Z.* 69, 155 (1934) *Acta physicochimica U. R. S. S.* 10, 333 (1939).

werking tussen twee bollen te berekenen, als die tussen twee vlakke platen bekend is. Deze methode mag toegepast worden als de werkingssfeer der krachten klein is in vergelijking met de deeltjesstraal. Hij benadert de boloppervlakken door een trapjesfiguur als getekend in fig. 8 en beschouwt de wisselwerkingsenergie der bollen als een som (resp. integraal) van bijdragen van ringen op elk waarvan de vlakke-platenformule mag worden toegepast.

Zonder uitvoerig op de betreffende berekeningen in te gaan willen wij hierover toch het volgende opmerken.

Als de wisselwerking tussen vlakke platen ongeveer exponentieel afvalt zoals dat bv. het geval is met de afstoting door de dubbellen (e^{-xH}), en de kortste afstand tussen de boloppervlakken is H_0 , dan werkt aan de wisselwerking van de bollen practisch slechts dat gedeelte van het boloppervlak mee, dat niet meer dan $(H_0 + 1/\kappa)$ van het sym-



Het oppervlak van de bolschijf is

$$\frac{1}{2\kappa} \times 2\pi a = \frac{\pi a}{\kappa}$$

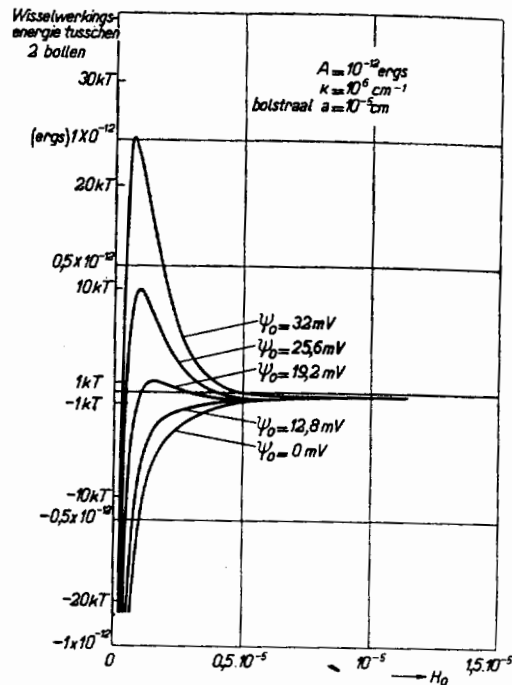
De wisselwerking is practisch beperkt tot de bolschijven, begrensd door de cylinder met lengte $H_0 + 1/\kappa$.

metrische punt van de andere bol verwijderd is. Zie fig. 9. De totale wisselwerking wordt dan dus ongeveer $\frac{\pi a}{x} \times$ de wisselwerking per cm^2 tussen twee vlakke platen op een afstand H_0 , als a de straal van de bollen voorstelt.

Het belang van deze overigens vrij ruwe redenering wordt gevormd door het feit dat hij duidelijk maakt dat de wisselwerking tussen twee bollen evenredig met de straal is en niet zoals men misschien zou verwachten met het oppervlak.

Met behulp van deze beschouwingen is het mogelijk nu ook de

Fig. 10



Voorbeelden van de wisselwerkingsenergie van twee bollen met een straal van 10^{-5} cm.

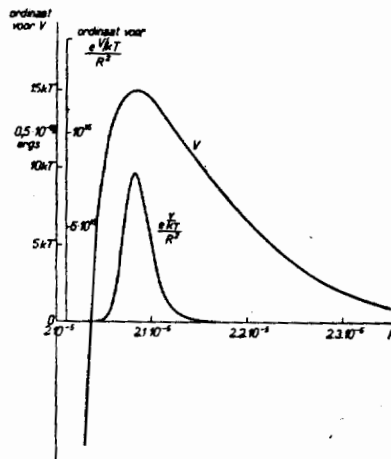
potentiaalfiguren voor bollen te construeren, die veel gelijkenis vertonen met die voor vlakke platen. Vgl. fig. 10. In het model der vlakke platen hebben we er ons mee vergenoegd als grens tussen stabiel en gevlokt het geval te nemen waarbij het maximum in de potentiaalkromme juist de waarde nul had. Nu we met bollen rekenen kunnen we de hoogte der potentiaalberg vergelijken met de energie der warmte beweging en daaruit nadere gegevens over de snelheid van uitvlokken verkrijgen. Zoals bekend, is door SMOLUCHOWSKI de kinetica der vlokking berekend door de vlokking als een diffusieproces te beschouwen. Hij hield daarbij geen rekening met krachten tussen de deeltjes behalve een oneindig steile potentiaalput voor 't geval de deeltjes elkaar raakten. Het is niet heel moeilijk SMOLUCHOWSKI's beschouwingen uit te breiden tot het geval dat er wel krachten tussen de deeltjes werken en het blijkt dan dat de verhouding van de snelheid der vlokking als er wisselwerking is tot die van een volkomen krachten-vrije vlokking gegeven wordt door ;

$$w = \frac{1}{2a \int_{2a}^{\infty} \frac{e^{V/kT}}{R^2} dR} \quad (12)$$

waarin a de deeltjesstraal, R de afstand der centra en V de wisselwerkingsenergie voorstelt.

In fig. 11 zijn een wisselwerkingskromme $V(R)$ en de functie

FIG. 11



Wisselwerkingsenergie V en de grootheid $\frac{e^{V/kT}}{R^2}$ als functie van de afstand tussen de centra van twee bollen met straal $a = 10^{-5}$ cm. ($\kappa = 10^6$ cm $^{-1}$, $A = 10^{-12}$, $\Psi_0 = 28,2$ mV). Door grafische integratie blijkt

$$W = \frac{1}{\int_{2a}^{\infty} \frac{v/kT}{e^{\frac{V}{kT}}}{R^2} dR} = 5,4 \cdot 10^4.$$

Door de getekende potentiaalberg wordt dus de vlokking 54.000 maal vertraagd vergeleken bij de « snelle vlokking ».

$1/R^2 \exp(V/kT)$ uitgezet. Door het voorkomen van V in de exponent heeft deze tweede kromme een zeer steil verloop en de waarde van de integraal in (12) wordt dan ook voornamelijk bepaald door de topwaarde van V .

Practisch blijkt een redelijke stabiliteit (vertraging der vlokking tot meer dan een week voor niet al te geconcentreerde solen) verkregen te worden als $V_{\max} > 15$ kT en een niet meer merkbare vlokking ook van de geconcentreerde solen als $V_{\max} > 25$ kT. We kunnen daarmee het stabiliteitsprobleem nog een stap dichterbij benaderen dan met het in § 5 besprokene.

7. INVLOED VAN DE GROOTTE DER DEELTJES OP DE STABILITEIT.

Als toepassing van het bovenstaande willen wij twee bijzondere gevallen bespreken.

Het is bekend dat het zeer moeilijk is en vaak onmogelijk solen te maken met zeer kleine deeltjes terwijl solen van dezelfde stof bij een iets grovere dispersiegraad wel stabiel zijn. In vele gevallen wordt een colloid bereid uitgaande van atomaire of moleculaire dispersie bv. een goudsol door reductie van goudchloride oplossingen, een kwik sulfide sol door inleiden van H_2S in een oplossing van een kwikzout, etc. Waarom vindt men in deze solen nu niet deeltjes bestaande uit slechts enkele moleculen maar steeds deeltjes groter dan een bepaalde minimum diameter die in het algemeen boven $1 m\mu$ ligt?

Dat komt omdat de kinetische energie onafhankelijk is van de deeltjesgrootte terwijl de wisselwerkingsenergie evenredig met de deeltjesgrootte toeneemt.

De absolute waarde van de potentiaalberg wordt kleiner naarmate de deeltjes kleiner worden en daalt voor een deeltjesstraal van ongeveer 10^{-7} cm beneden de bovengenoemde waarde $15kT$ ook al zijn verder gunstige condities dwz. hoge oppervlakte potentiaal en lage electrolytconcentratie vervuld.

Een tweede verschijnsel dat vroeger moeilijk te verklaren was, is de zgn. langzame vlokking. Als aan een sol veel electrolyt is toegevoegd dus de stabiliteit zeer gering is gemaakt vindt zgn. snelle uitvlokking plaats.

Het verloop van deze snelle uitvlokking is door verschillende onderzoekers bestudeerd (*) en voldoet aan de door VON SMOLUCHOWSKI(**) ontwikkelde theorie.

In deze theorie wordt aangenomen, dat altijd wanneer twee deeltjes elkaar tengevolge van de Brownse beweging zo dicht naderen dat ze (practisch) materieel contact maken, ze onverbrekkelijk aan elkaar gehecht blijven.

Als men nu deze theorie uitbreidt voor het geval de vlokking langzaam geschiedt, d.w.z., voor het geval niet elke botsing tot verkleving leidt, dan zou het hele vlokkingproces vergeleken bij de snelle vlokking slechts over een zekere factor in de tijd langzamer gaan.

(*) H. R. KRUYT en A. E. VAN ARKEL, Rec. trav. chim. 39, 656 (1920); 40, 169 (1921); Kolloid-Z. 32, 29 (1923).

A. WESTGREN en J. REITSTÖTTER, Z. physik. Chem. 92, 750 (1918); J. Phys. Chem. 26, 537 (1922).

(**) M. VON SMOLUCHOWSKI, Physik. Z. 17, 557, 583 (1916); Z. physik. Chem. 92, 129 (1918); Kolloid-Z. 21, 98 (1917).

KRUYT en VAN ARKEL toonden echter aan dat dit niet met de feiten klopt. Uit hun experimenten volgt, dat de kans op verkleving afneemt naarmate de vlokking in een verder voortgeschreden stadium is en soms zelfs vrijwel nul wordt.

We kunnen hiervoor thans een eenvoudige en ongedwongen verklaring geven. Bij het uitvlokken worden conglomeraten van deeltjes gevormd, die zich naar buiten min of meer als één enkel groter deeltje gedragen.

Deze grotere deeltjes hebben een hogere potentiaalberg dan kleine deeltjes en de kans om over deze potentiaalberg heen te komen (dwz. de verkleevingskans) zal afnemen naarmate de vlokking in een verder stadium is. Bij de snelle vlokking doet zich dit verschijnsel niet voor daar hier in het geheel geen potentiaalberg aanwezig is, zomin voor de kleinere als voor de grotere deeltjes.

8. STABILITEIT VAN GROVE SUSPENSIES. CORRECTIE OP DE LONDON-VAN DER WAALS ATTRACTIE.

In het voorafgaande hebben wij geen rekening gehouden met de invloed van het minimum in de potentiaalkromme voor grote afstand der deeltjes (vgl. fig. 7). Zolang we met colloïde deeltjes te maken hadden was dit ook wel geoorloofd, daar het minimum dan nooit erg diep wordt, hoogstens enkele malen kT . Naarmate de deeltjes echter groter worden, wordt dit minimum ook dieper, en voor deeltjes, zoals die in suspensies voorkomen, met een diameter van 1μ en groter kan dit minimum bv. $10\ kT$ of groter worden *ook bij lage electrolyt concentraties*.

We zien hier een heel typische invloed van het langzaam afvallen van de *van der Waals-London*-attractie.

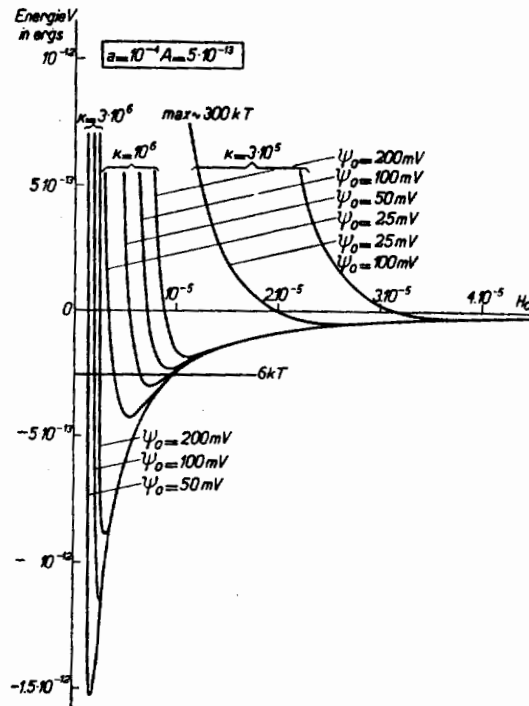
De werkingssfeer van de dubbellaag repulsie hangt practisch alleen van κ , dus van de electrolyt concentratie af, en is bv. bij $1/1000$ n.1—1 waardig electrolyt 10^{-6} cm. HAMAKER (*) heeft laten zien dat de werkingssfeer van de *L. v. d. W.* aantrekking van dezelfde orde is als de deeltjesstraal (a) dwz. dat als de oppervlakken der deeltjes een afstand a van elkaar verwijderd zijn, de *L. v. d. W.* energie ongeveer $1\ kT$ be draagt. Hoe groter dus de deeltjes hoe meer we de invloed der attractie op betrekkelijk grote afstand gaan merken.

Fig. 12 laat dit gedeelte van de potentiaalkromme zien voor een geval met nog tamelijk lage van der Waals attractie ($A = 5 \times 10^{-13}$) en tamelijk kleine deeltjes. Toch bereikt het minimum voor $\kappa = 10^6$

(*) H. C. HAMAKER. Rec. trav. chim. 57, 61 (1938).

al waarden van ongeveer 6 kT, hetgeen zou betekenen dat een suspensie reeds door 1 millimol/l 1-1 waardig electrolyt uitgevlokt zou worden. Dit nu is tegen de ervaring, die leert dat de grens tussen stabiliteit en vlokking van grove suspensies nauwelijks anders ligt dan voor fijne colloïde deeltjes.

FIG. 12.



De minima in de potentiaal krommen bereiken voor grote deeltjes al spoedig waarden, belangrijk groter dan kT . De minima liggen bij een afstand der oppervlakken van de grootte orde van 10^{-5} cm.

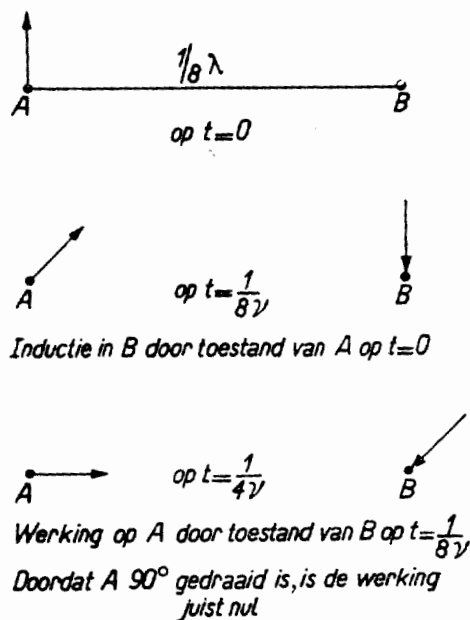
De stabiliteit van suspensies eist een iets andere beoordeling dan die van solen, omdat ook stabiele suspensies in korten tijd bezinken. Een stabiele suspensie heeft daarbij echter een klein sediment volume (de deeltjes rollen langs elkaar en zoeken de gunstigste pakking op) en het sediment gedraagt zich als een viskeuze vloeistof, terwijl een gevlokte suspensie een groot sediment volume heeft en het sediment hiervan zich gedraagt als een plastische stof.

De uitweg uit deze moeilijkheid moet gevonden worden door het aanbrengen van een correctie op de theorie van LONDON. Zoals boven is uiteengezet wordt het minimum veroorzaakt door het ver reiken van de *London van der Waals* kracht. Op die grote afstand echter is er een

zekere tijd nodig voor het overbrengen van die kracht en met deze tijd is in een niet-relativistische theorie geen rekening gehouden.

Een schematisch model van de theorie van LONDON wordt gevormd door het volgende beeld. In één molecuul bevindt zich een in richting en grootte snel wisselende dipool. De frequentie van wisseling komt ongeveer overeen met een aanslagfrequentie van het beschouwde molecuul. De wisselende dipool induceert in het tweede molecuul een dipool

Fig. 13



Schematische voorstelling van het wegvallen der London - van der Waals kracht bij een afstand tussen de moleculen gelijk aan $\frac{1}{8} \lambda$.

tegengesteld met de eerste en de LONDON wisselwerking wordt gevormd door de aantrekking tussen deze twee dipolen.

Aangezien het veld van een dipool omgekeerd evenredig met r^3 en ook de wisselwerking van twee dipolen met $1/r^3$ evenredig is, wordt de LONDON energie netjes evenredig met $1/r^6$.

Maar indien we nu met grote afstanden te maken krijgen draait de eerste dipool gedurende de tijd, die het veld nodig heeft om van A naar B te komen (zie fig. 13) en gedurende de tijd, die het door B uitgezonden veld weer nodig heeft om A te bereiken. Als de dipool in A

nu juist een kwart slag gedraaid is d. w. z. na $1/4$ trillingstijd, dan is de wisselwerkingsenergie nul. We moeten verwachten dat dit gebeurt als tweemaal de afstand tussen A en B met lichtsnelheid afgelegd kan worden in $1/4$ trillingstijd, d. w. z. als de afstand tussen A en B gelijk is aan $1/8$ van de golflengte overeenkomende met de LONDON frequentie. Nemen we voor deze golflengte ongeveer 1000 \AA dan zal dus tengevolge van het hier aangegeven effect de LONDON kracht nooit verder kunnen reiken dan ongeveer 100 of 200 \AA en daardoor zouden de in fig. 12 geschetste minima die op een deeltjes afstand van ongeveer 500 à 1000 \AA gevonden worden verdwijnen.

Een nauwkeurige quantenmechanische theorie van bovengenoemd effect kon gegeven worden door Prof. CASIMIR en Drs. POLDER van dit laboratorium. Daarbij blijkt de afval iets minder steil te zijn dan volgens het ruwe beeld.

De afval wordt goed merkbaar als de afstand AB $1/2$ golflengte bedraagt.

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

- Dr. E. J. W. VERWEIJ (Eindhoven) zegt :
- In tegenstelling tot Dr. OVERBEEK ben ik geneigd aan te nemen dat gasbelletjes in het algemeen in verdunde electrolyt-oplossingen een onvoldoende dubbellaagpotentialaal krijgen, omdat de adsorptie aan de grenslaag geen adsorptie van potentiaalbepalende ionen is (zoals J^- bij AgJ, Hg_2^{++} bij Hg, H^+ en OH^- bij oxyden) volgens $dx = k d \log c$, maar een adsorptie, die andere wetten gehoorzaamt en in zeer verdunde oplossingen te kleine oppervlakte-ladingen levert.
- Dr. OVERBEEK is het met Dr. VERWEIJ eens, dat een lage oppervlakte-potentiaal hier een rol kan spelen. Hij wijst echter op de proeven van J. J. HERMANS, die voor het grensvlak water-lucht een ζ -potentialaal van ongeveer 120 mV vond. Ook een apolaire stof als parafine heeft in water een hoge ζ -potentialaal (RUYSSSEN).
- Dr. J. L. VAN DER MINNE (Delft) merkt op, dat in grof verdeelde toestand gassolen bekend zijn, maar daar zijn capillair actieve stoffen voor nodig.
- Dr. OVERBEEK : Dit argument zou pleiten voor de opvatting van Dr. VERWEIJ, daar de rol van de capillair-actieve stof toch wel in de eerste plaats zal zijn, verhoging van de adsorptie en daarmee van de grensvlakpotentialaal.
- Dr. A. J. STAVERMAN (Leiden) : In verband met de vraag naar colloïdaal gedispergeerde gassen, is het van belang op te merken dat de proeven van ALTY over kataphorese van gasbellen bewijzen, dat de aard van het gas geen invloed heeft op de dubbellaagstructuur. Dus kunnen wij door verandering van het gas niets meer aan de mogelijkheid tot colloïdaal- worden veranderen, waarmede wij dus veel minder kans hebben een colloïdaal gas tegen te komen dan een colloïdale vaste stof, omdat er in het laatste geval veel meer mogelijkheden zijn.
- Dr. OVERBEEK : Dit argument lijkt mij niet overtuigend. De mogelijkheid colloïdale oplossingen te bereiden is geen specifieke eigenschap van de te dispergeren vaste stof, maar is aanwezig zodra de stof voldoende onoplosbaar is. We moeten letten op algemene verschillen tussen vaste stoffen en gassen. Dit zijn : een grote oplosbaarheid, een ander mechanisme voor de ladingsopbouw, en waarschijnlijk een grote London - van der Waals - constante.
- Dr. G. E. VAN GILS ('s-Gravenhage) :
1. Het is me nog niet duidelijk hoe bij het bijeenbrengen van de platen (voorzien van een dubbellaag) op een afstand kleiner dan $1/x$ de lading kleiner wordt.
 2. Bij alle geprojecteerde repulsie-attractie-curven meende ik behalve de energie maxima ook energie-minima te zien (op grotere afstand).

Is dit in het algemeen zo?

Zo ja, is dit experimenteel na te gaan door het meten van b.v. de viscositeit van geconcentreerde suspensies waar dus de deeltjes binnen elkaars (attractie-minimum) bereik komen.

Dr. OVERBEEK :

1. In het extreme geval, dat de platen zeer dicht bij elkaar zijn, is het afnemen van de lading gemakkelijk te begrijpen. De wandpotentiaal is dan onveranderd Ψ_0 , en in de dunne laag vloeistof tussen de platen wijkt de potentiaal ook slechts weinig van Ψ_0 af. De potentiaalcurve is dus weinig gekromd en zowel de ruimtelading als wandlading zijn laag.
2. Het minimum op grote afstand komt algemeen voor, is echter ondiep tengevolge van het versnelde afvallen van de London-van der Waals - kracht. Experimentele aanwijzingen moeten gezocht worden bij grove suspensies of bij systemen met althans in een richting een vrij grote afmeting (staafjes, schijfjes). Het lijkt niet uitgesloten, dat het optreden van tactoïden in staafjes en schijfjesolen op dit minimum in de energiekromme berust.

Dr. A. J. STAVERMAN (Leiden) : Het is duidelijk, dat althans wat het kwantitatieve aspect betreft, de van der Waals - energie - berekening als het zwakke punt van de theorie van OVERBEEK en VERWEIJ moet worden beschouwd. Zo lijkt het me b.v. nog steeds zeer twijfelachtig of die tweede macht in de energieafhankelijkheid van de afstand werkelijk betekenis heeft. Mijn vraag is dus :

1. Verandert er iets aan het kwalitatieve beeld van de wisselwerking tussen colloïdale deeltjes, wanneer die tweede macht eens een vierde of zesde zou zijn?
2. Verandert er iets aan de kwantitatieve bevestiging van de valentieafhankelijkheid van het uitvlokkend vermogen?
3. Er werd opgemerkt dat het niet-voorkomen van deeltjes van $10 - 100 \text{ \AA}$ veroorzaakt wordt door het verdwijnen van het maximum in V. Echter leidt in dat geval de additiviteit van de van der Waals - kracht, zelfs als die zou bestaan, zeker niet tot een tweede macht, immers een molecuul ($= 3 \text{ \AA}$) leidt tot een zesde macht.

Dr. OVERBEEK :

1. Neen.
2. Ja, de vlokkingconcentraties zouden omgekeerd evenredig worden met een lagere macht van de valentie dan de zesde. Echter komt het voor het beschrijven van de uitvlokking vooral aan op het verloop van de energiekromme bij kleine afstand, en daar is m. i. aan een lage exponent in de attractie-kromme niet te twijfelen.
3. Bij het niet stabiel zijn van de zeer kleine deeltjes speelt de vorm van de van der Waals - attractie geen rol. De afstotingsenergie

zelf is dan zo laag, dat de warmtebeweging er tegen op kan en de deeltjes in materieel contact kan brengen.

Drs. K. S. NIEUWENHUIS (Aerdenhout) :

1. Bij Uw wiskundige afleiding van de verschijnselen bij de onderlinge nadering van twee dubbellagen lijkt het mij essentieel, dat U de potentiaal van de wand a priori constant houdt. Daarvoor moet U toch een voldoende groot geleidingsvermogen in het colloïde deeltje aannemen, zodat er geen geïsoleerde laag van andere potentiaal op het deeltje kan ontstaan?
2. Het verwaarlozen van de wisselwerking tussen « bolstrookjes » op afstanden groter dan $(H_0 + 1/2)$ geldt voor de elektrische energie met de e-macht. Toch niet in dezelfde mate voor de London - van der Waals - krachten met de factor $1/r^2$.

Dr. OVERBEEK :

1. Om de potentiaal constant te houden is het geleidingsvermogen van het deeltje niet de belangrijkste factor, maar de snelheid van uitwisseling van ionen tussen het oppervlak van het deeltje en de vloeistof. Zelfs indien deze uitwisseling te traag zou zijn, en men dus eerder de lading dan de potentiaal als constant zou moeten beschouwen, wordt het beeld kwalitatief niet veranderd, quantitatief slechts in geringe mate. De afstotingsenergieën worden vooral bij kleine afstanden wat groter.
2. Inderdaad. Voor de van der Waals - attractie van bollen bestaat echter een volledige berekening van HAMAKER, Physica, 4, 1058 (1937).

Prof. Dr. J. M. W. MILATZ (Utrecht) : De spreker heeft behandeld als bijdragen tot de vrije energie :

1. De electrostatische krachten tussen de ionen,
2. De van der Waals - krachten tussen de deeltjes.

Indien de ionen de deeltjes naderen, treden echter nog wisselwerkingskrachten op. Hoe worden deze laatste wisselwerkingskrachten in de functies verantwoord?

Dr. OVERBEEK : De specifieke wisselwerking tussen de potentiaalbepalende ionen en het deeltje wordt geheel verantwoord door gebruik te maken van de betrekking $\mu_1 - \mu_{20} = v e \Psi_0$, en wordt dus uitgedrukt in de (bekend veronderstelde) wandpotentiaal Ψ_0 . Men kan ook voor de tegenionen andere dan electrostatische krachten in rekening brengen, b.v. door het invoeren van een specifieke adsorptie-potentiaal, zoals STERN dat gedaan heeft. Hiermee kan men de theorie verfijnen. Het elegante van de theorie zoals zij hier is voorgedragen is echter juist, dat men zonder specifieke eigenschappen der tegenionen in te voeren de stabiliteit van colloïden in grote trekken verklaren kan.