

# Thermodynamica van de micelvorming \*)

door J. Th. G. Overbeek

van 't Hoff Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht

It is shown that application of the law of mass action to the equilibrium between micelle and single detergent molecules or ions explains the existence of a rather sharp critical concentration (c.m.c.) above which the formation of micelles starts. When the micelle contains also some gegenions, the c.m.c. is sharper and its decrease with increasing salt concentration follows immediately from the law of mass action.

The change in standard Gibbs free energy in micelle formation is split in a van der Waals term  $\Delta W$ , an entropy term  $-T\Delta S$  and an electrical term  $F_{el}$  (eq. (9)). By differentiation of the equilibrium equation (10) with respect to the number of detergent ions in the micelle it is shown that the van der Waals + entropy term ( $\Delta W - T\Delta S$ ) when expressed per soap ion decreases slowly with increasing micelle size. Calculation of  $F_{el}$  with the theory of the diffuse electrical double layer leads to a value of about  $-12 kT$  for  $\Delta W - T\Delta S$  (table I) and a distribution of micelle sizes as represented in fig. 5.

As the heat of micellization is very low, it can be shown that entropy makes a greater contribution to  $\Delta W - T\Delta S$  than energy.

## Inleiding

Gaat men na welke processen bij de micelvorming in oplossingen van zeep en andere detergentia een rol spelen, dan blijkt al gauw dat vele factoren hierbij hun invloed uitoefenen. In de eerste plaats wordt vanderwaals-energie gewonnen wanneer de hydrofobe paraffinestaarten zich in groepjes uit het water afscheiden. Voorts zal de configuratie der staarten in de micel anders zijn dan in water. In water ligt de paraffine-keten zo dicht mogelijk in elkaar gerold om zo weinig mogelijk olie/water contacten te geven. Het zal van de structuur van de micel afhangen of de keten hier meer vrijheid heeft, hetgeen bijvoorbeeld in de bolvormige micel het geval zal zijn, of juist minder vrijheid zoals in de platte min of meer kristallijne micel te verwachten is. In het eerste geval neemt de entropie toe bij de micelvorming, in het tweede geval af.

\*) Voordracht, gehouden op het Symposium over Solubiliteit en Emulsies, Utrecht, 17, 18 april 1958.

Op het oppervlak van de micel zullen de hydrofiële koppen elkaar verdringen, hetzij mechanisch, zoals bij niet ionogene detergentia, hetzij elektrisch bij de geïoniseerde. Het elektrolytgehalte van het milieu om de micel zal deze elektrische afstoting beïnvloeden.

In de buurt van de paraffine-keten zal de pakking van het water anders zijn dan in normaal water en door de micelvorming zal er dus in het water een verandering van energie (zie boven, de vanderwaals-energie), van entropie en van volume plaats vinden.

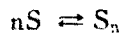
Men vraagt zich dus met zekere zorg af of in een dergelijk ingewikkeld systeem met eenvoudige thermodynamica gebaseerd op een eenvoudig model veel te beginnen valt. In het volgende zal blijken dat dit toch wel meevalt, al blijven een aantal aspecten kwantitatief onzeker.

## Wet van de massawerking.

Reeds thermodynamica van de allereenvoudigste soort, nl. toepassing van de wet van de massawerking, kan ons een der typische aspecten van zeepoplossing

gen, het bestaan van een kritische concentratie voor micelvorming (c.m.c.) doen begrijpen, zoals Bury en medewerkers<sup>1)</sup> aantoonde en vooral Hartley in zijn nog zeer lezenswaardige monografie<sup>2)</sup> uiteenzette.

De wet van de massawerking voor de associatie van  $n$  zeepionen (of moleculen)  $S$  tot een micel  $S_n$  volgens



luit als volgt

$$K = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (1)$$

waarbij de symbolen tussen [ ] moleculaire concentraties betekenen en waarbij we van activiteitscorrecties afzien.

Indien  $n$  groot is, zeg 20 of meer, volgt hieruit onmiddellijk dat de concentratie der micellen een functie van de vrije zeepionen concentratie is, die eerst

zeer langzaam oploopt, om bij  $[S] = \sqrt[n-1]{1/nK}$  plotseling steil omhoog te schieten, zoals in fig. 1 is voor-

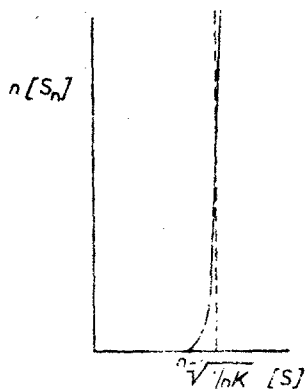


Fig. 1. Micellenconcentratie als functie van de vrije zeepconcentratie voor  $n = 20$ .

gesteld. De overgang is des te abrupter naarmate  $n$  groter is.

Ze men vervolgens  $[S]$  of  $[S_n]$  uit tegen  $[S] + n[S_n]$ , d.w.z. tegen de totale zeepconcentratie, dan

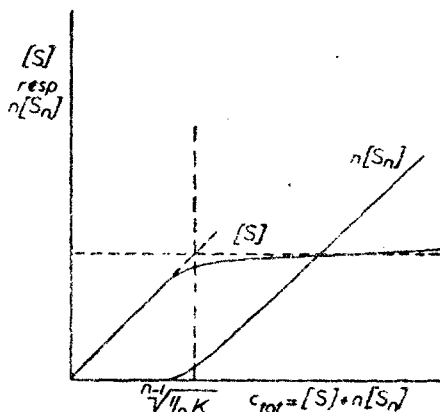


Fig. 2. Vrije zeep resp. micellenconcentratie als functie van de totale zeepconcentratie voor  $n = 20$ .

krijgt men fig. 2, waarin duidelijk uitkomt dat bij  $\sqrt[n-1]{1/nK}$  een kritische concentratie optreedt, waar beneden nauwelijks micellen bestaan en waarboven de vrije zeepconcentratie vrijwel niet meer toeneemt.

Voor micelvorming bij niet ionogene detergentia zou men hiermee kunnen volstaan bij ionogene micelenvormers heeft men ook nog aan de tegenionen te denken die door de hoge lading van de micel worden aangetrokken en mogelijk ten dele worden gebonden.

De meest eenvoudige interpretatie neemt dan de associatie van  $n$  lange-staartionen met  $m$  tegenionen tot een micel  $S_nM_m$  aan, waarvoor men alweer onder het — hier vrij bedenkelijke — verwaarlozen van activiteitscoëfficiënten een massawerkingsconstante als volgt kan formuleren:

$$K_{mn} = \frac{[S_nM_m]}{[S]^n[M]^m} \quad (2)$$

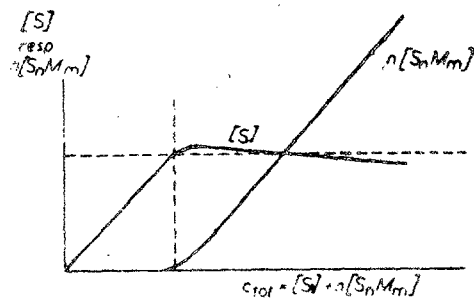


Fig. 3. Vrije zeepconcentratie en micellenconcentratie als functie van de totale zeepconcentratie voor een micel met 20 zeepionen ( $n = 20$ ) en 10 alkali-ionen ( $m = 10$ ).

Construeert men hiervoor de aan fig. 2 analoge fig. 3 bijvoorbeeld voor  $n = 20$  en  $m = 10$ , dan blijkt tengevolge van het blijven toenemen van  $M$  bij toenemende totale zeepconcentratie de vrije zeepconcentratie even voorbij de c.m.c. door een maximum te gaan. Verder treedt de micelvorming nog abrupter op dan zonder tegenionenbinding. Voorts volgt onmiddellijk uit formule (2) dat het toevoegen van zouten aan de oplossing, dus het verhogen van  $[M]$  een verlaging van de c.m.c. veroorzaakt, zoals ook in de praktijk het geval blijkt te zijn.

Ofschoon dus enkele toepassing van de massawerkingswet ons de micelvorming reeds beter leert begrijpen, blijven een aantal vragen over, die een wat dieper ingaan op de thermodynamica vereisen. Kan men de evenwichtsconstante  $K$  uit andere gegevens berekenen? Waardoor wordt de grootte van de micel, dus de waarde van  $n$  bepaald? Komt er maar één soort micellen voor, dus heeft  $n$  één bepaalde waarde of bestaan verschillende micelgrootten naast elkaar?

De betekenis van  $K$  volgt onmiddellijk uit een afleiding van de wet van de massawerking.

In evenwicht mag een kleine omzetting van micellen in vrije moleculen of omgekeerd geen verandering in de vrije enthalpie teweeg brengen. Dernalve moeten de thermodynamische potentialen ( $\mu$ ) voor 1 micel en voor  $n$  losse moleculen aan elkaar gelijk zijn.

$$n\mu_1 = \mu_n \quad (3)$$

Voeren we hier op de gebruikelijke wijze de concentratieafhankelijkheid in, dan mogen we schrijven:

$$n(\mu_1^0 + kT \ln f_1 x_1) = \mu_n^0 + kT \ln f_n \frac{x_n}{n} \quad (4)$$

Hierbij slaat de index 1 op de enkelvoudige moleculen  $n$  op de micellen,  $x_1$  en  $\frac{x_n}{n}$  zijn de mol. fracties,  $x_n$  dus de mol. fractie der micellen, maar nu uitgedrukt in de afzonderlijke moleculen als eenheid,  $f_1$  en  $f_n$  zijn activiteitscoëfficiënten en de  $\mu^0$ 's geven de standaard vrije enthalpie aan. Voor een oplossing met slechts weinig micellen is  $f_1$  dichtbij 1. De activiteitscoëfficiënt  $f_1$  der vrije zeepionen kunnen we gelijk stellen aan die van andere eenwaardige ionen in oplossingen van dezelfde ionensterkte en dus als bekend

Een herschikking van vergelijking (4) geeft dan

$$kT \ln \frac{\left(\frac{x_n}{n}\right)}{(f_1 x_1)^n} = n\mu_1^0 - \mu_n^0 = kT \ln K \quad (5)$$

Door vergelijking met formule (1) zien we dat de evenwichtsconstante, K, direct samenhangt met het verschil in standaard vrije enthalpie tussen micel en afzonderlijke ionen.

#### Grootte van de micel uit evenwichtsbeschouwingen.

In 1948 gaf Debye<sup>3)</sup> een eenvoudig beeld van dit vrije enthalpie verschil en gebruikte het tevens om n, het aantal ionen in de micel te berekenen. Hij veronderstelde dat de micel plaatvormig was met een cirkelvormig boven- en ondervlak, die dicht bezet zijn met de geïoniseerde „koppen”, terwijl daartussen de „staarten” netjes geordend tegen elkaar aan zouden sluiten. De totale elektrische energie van één vlak (bij verwaarlozen van de wisselwerking met het andere) is evenredig met n<sup>3/2</sup>, zoals een eenvoudige berekening leert. De winst aan vanderwaals-energie is voor iedere staart gelijk en voor de hele micel dus evenredig met n.

Derhalve kunnen wij schrijven:

$$\mu_n^0 - n\mu_1^0 = nW_{v.d.w.} + n^{3/2} W_{el} = W_{tot} \quad (6)$$

waarbij W<sub>v.d.w.</sub> negatief en W<sub>el</sub> positief is. Debye eiste nu dat uitdrukking (6) minimaal zou zijn, dat wil dus bij vergelijking met formule (5) zeggen dat K maximaal wordt en f<sub>1</sub>x<sub>1</sub> minimaal (de preciese waarde van x<sub>n</sub>, de micellen concentratie, is zoals we reeds in figuur 1 zagen hier van weinig invloed).

Door (6) te differentiëren en de uitkomst gelijk nul te stellen, vindt men dan

$$\sqrt{n} = -\frac{2W_{v.d.w.}}{3W_{el}} \text{ en } W_{tot} = \frac{1}{3} n W_{v.d.w.} \quad (7)$$

Debye paste hier toen de gegevens over laurylaminehydrochloride toe, waarvoor de c.m.c. 0.013 mol./l bedraagt en uit lichtverstrooiingsproeven n = 66 blijkt te zijn.

Invullen van deze waarden in formule (5) gaat dan als volgt:

$$\frac{1}{n} \ln \frac{x_n}{n} - \ln f_1 x_1 = \frac{n\mu_1^0 - \mu_n^0}{n kT} = \frac{W_{tot}}{n kT}$$

De eerste term is vergeleken bij de andere verwaarloosbaar klein. Een conc. van 0.013 mol./l komt overeen met een mol. fractie x<sub>1</sub> =  $\frac{0.013}{1000/18}$ . f<sub>1</sub> wordt gelijk één gesteld en dus

$$\frac{W_{tot}}{n kT} = \ln \frac{0.013 \cdot 18}{1000} = -8.37 \quad (8)$$

Met behulp van (7) volgt hieruit direct dat

$$W_{v.d.w.} = -25 kT \text{ en } W_{el} = 2.06 kT$$

Toch is de hier gegeven redenering, hoe aantrekkelijk ze ook klinken moge niet correct. Het voornaamste bezwaar is van thermodynamische aard. In formule (5) moet niet naar het maximum van K of van nμ<sub>1</sub><sup>0</sup> - μ<sub>n</sub><sup>0</sup> gezocht worden, maar naar het eventuele maximum van x<sub>n</sub> want dat leert ons welke grootte van micellen in de grootste hoeveelheid voorkomt. Verder zijn er nog allerlei detail-verbeteringen aan te brengen zoals het rekening houden met de tegenionen, het prefereren van een min of meer bolvormige micel boven de platte schijf, het rekening houden met de entropie effecten enz.

#### Nadere thermodynamische beschouwingen.

Van de vele<sup>4-11)</sup> recentere beschouwingen over de micelvorming zullen wij die van Stigter en Overbeek<sup>12)</sup> wat uitvoeriger behandelen.

Wij keren hiertoe terug tot formule (5) en merken op dat de vrije enthalpie verandering μ<sub>n</sub><sup>0</sup> - nμ<sub>1</sub><sup>0</sup> in drie stukken gesplitst kan worden nl. in de verandering van de vanderwaals-energie, ΔW, de verandering in de entropie der staarten en in die van het water ΔS en in de verandering van de vrije elektrische energie F<sub>el</sub> van de geladen koppen met de omringende ionen-atmosferen. Als wij deze grootheden per zeepmolecule rekenen wordt dus

$$\mu_n^0 - n\mu_1^0 = n (\Delta W - T\Delta S + F_{el}) \quad (9)$$

Hierbij verwachten we dat ΔW - TΔS, die in hoofdzaak op nabuurwisselwerkingen berust, ongeveer constant is, terwijl F<sub>el</sub>, waarin de coulombkrachten met hun grotere reikwijdte een rol spelen, me toenemende n zal toenemen. De eenvoudige 2/3 mach in de formule van Debye moet echter door een andere functie vervangen worden, die er ook rekening mee houdt, dat de geladen buitenkant van de micel ionen van tegengesteld teken aantrekt en gelijkgeladen ionen afstoot en zich zo met een ionenatmosfeer omgeeft, waarop de beschouwingen uit de elektrolyt-theorie van Debye en Hückel<sup>12)</sup> of hun variant uit de colloïdchemie, die van Gouy<sup>13)</sup> en Chapman<sup>14)</sup> kunnen worden toegepast. Daarbij blijkt onder meer dat de ionenatmosfeer gemiddeld dichtere om de micel heen ligt als de elektrolytconcentratie het aanbod van tegenionen dus, toeneemt.

De nauwkeurige berekening van deze elektrisch vrije energie is vrij gecompliceerd en eerst onlang door toepassing van elektronische rekenmachines<sup>15)</sup> in voldoende benadering mogelijk geworden.

Stigter en Overbeek gaan er nu van uit dat de F geheel berekend kan worden als de c.m.c. en de micelgrootte (bijv. uit lichtverstrooiingsmetingen) bekend zijn, zodat in de combinatie van formules (5) en (9) ΔW - TΔS als sluitpost optreedt. Verder kan men er rekening mee houden dat niet alle micellen precies even groot zijn en dus voor elke micelgrootte een vergelijking (5) met eigen waarde van n aannemen. Door nu deze vergelijking op geschikte wijze te differentiëren naar n kan men onmiddellijk concluderen dat ΔW - TΔS niet constant kan zijn maar me toenemende n moet afnemen.

Immers uit (5) en (9) volgt

$$\Delta W - T\Delta S = -F_{el} + kT \ln f_1 x_1 - \frac{kT}{n} \ln \frac{x_n}{n} \quad (10)$$

en

$$\frac{d}{dn} (\Delta W - T\Delta S) =$$

$$- \frac{dF_{el}}{dn} + \frac{kT}{n^2} (\ln \frac{x_n}{n} + 1) - \frac{kT}{n} \frac{d}{dn} \ln x_n \quad (11)$$

In formule (11) is de eerste term rechts negatief, want zoals boven betoogd, neemt F<sub>el</sub> toe met n, de tweede term is ook negatief wegens de kleinheid van x<sub>n</sub>/n, en indien, waar de experimenten sterk op duiden er een voorkeursgrootte voor de micellen bestaat dan is bij deze voorkeurs-n de laatste term nul.

Conclusie:  $\frac{d}{dn} (\Delta W - T\Delta S)$  is negatief; b

groter de micel wordt, hoe voordeliger het voor h volgende zeepion is om er in te gaan (afgezien n

tuutlijk van de elektrische effecten). Men kan verwachten dat  $\Delta W - T\Delta S$  onafhankelijk van het elektrolyt-milieu van de micel is, maar dat  $F_{el}$  bij hogere zoutconcentratie zal afnemen<sup>17)</sup> (bij gegeven micelgrootte), aangezien dan de ionenatmosfeer de lading meer afschermt. De gemiddelde micelgrootte zal dus met toenemende zoutconcentratie toenemen. Meet men deze micelgrootte (bijv. met behulp van lichtverstrooiing) en de c.m.c. beide als functie van de zoutconcentratie, dan kan met behulp van formule (10)  $\Delta W - T\Delta S$  over een zeker gebied als functie van  $n$  bepaald worden. Past men deze functie nu bij constante zoutconcentratie toe op (10) of (11), en beschouwt men  $x_n$  als de onbekende, dan kan de verdeling van de zeep over de verschillende micelgrootten berekend worden. Stigter en Overbeek pasten deze gedachtengang toe op natriumlaurylsulfaat in oplossingen van keuzenzout.

Tabel I geeft voor verschillende zoutconcentraties de c.m.c. aan, bepaald door Williams, Phillips en Mysels<sup>18)</sup>, het aantal zeepionen in de micel, uit lichtverstrooiing berekend door Phillips en Mysels<sup>19)</sup> en de met een dichtheid 1.14 berekende micelstraal  $a$ . De micelstraal blijft klein genoeg om een bolvormige micel mogelijk te maken. Uit deze gegevens kan de vrije elektrische energie  $F_{el}$  berekend worden<sup>11)</sup> en daarna met behulp van formule (10) de waarde van  $\Delta W - T\Delta S$ . Hierbij moet een waarde voor de hoeveelheid zeep in de micelvorm worden aangenomen, waarvoor 2% van de c.m.c. gekozen is. De berekening is trouwens zeer weinig gevoelig voor deze keuze, een factor 10 in de hoeveelheid micellen komt slechts met een bijdrage van enkele honderdsten  $kT$  in  $\Delta W - T\Delta S$  overeen.

Tabel I

Gegevens over de micellen in oplossingen van natriumlaurylsulfaat bij 25°

$C_{NaCl}$ in mol/l	c.m.c. in m.mol/l	$n$	$a$ in Å	$F_{el} \cdot kT$	$(\Delta W - T\Delta S) / kT$
0	8.1 <sub>2</sub>	80	20	3.41	-12.14
0.01	5.2 <sub>0</sub>	89	20.7	2.94	-12.14
0.03	3.1 <sub>3</sub>	99 <sup>5</sup>	21.5	2.42	-12.20
0.05	2.2 <sub>7</sub>	104 <sup>5</sup>	21.9	2.08	-12.23
0.1	1.4 <sub>6</sub>	112	22.4	1.58	-12.23
0.2	0.92 <sub>4</sub>	118 <sup>5</sup>	22.8	1.08	-12.25
0.4	0.57 <sub>6</sub>	124	23.1	0.59	-12.28

Men ziet dat inderdaad  $\Delta W - T\Delta S$  met toenemende micelstraal afneemt, maar het effect is wel heel gering. Houdt men de hier gevonden vanderwaals-energie- en entropie-waarden aan, dan kan men nu voor elke zoutconcentratie de micelverdeling

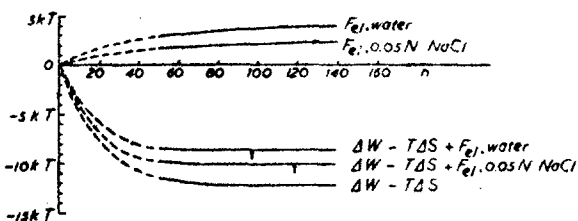


Fig. 4. Verandering van de vrije elektrische energie,  $F_{el}$ , de vanderwaals-energie en de entropie  $\Delta W - T\Delta S$  en de combinatie van beiden bij de micelvorming van Na-laurylsulfaat, berekend per zeepion en uitgedrukt in  $kT$  als eenheid.

De pijltjes geven de zeer flauwe minima in de krommen voor de totale standaard vrije enthalpie verandering aan

690  
uitrekenen. Fig. 4 geeft aan hoe  $F_{el}$ ,  $\Delta W - T\Delta S$  en  $\Delta W - T\Delta S + F_{el} = \frac{\mu_n^0}{n} - \mu_1^0$  met de micelgrootte veranderen voor  $c_{NaCl} = 0$  en voor  $c_{NaCl} = 0.05$  mol./l.

In fig. 5 staat het belangrijkste stuk van de energiekromme nog eens op grotere schaal getekend gecombineerd met de daaruit berekende micelgrootte distributie.

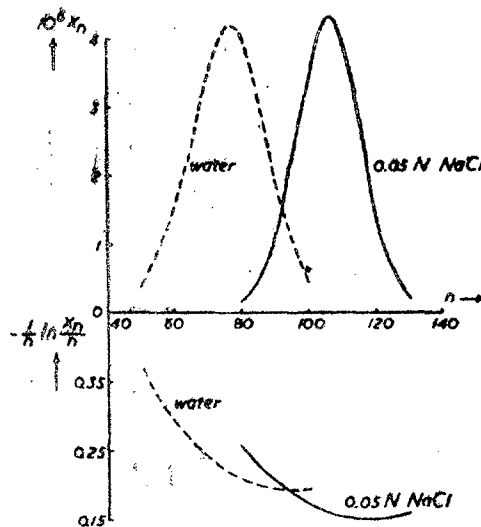


Fig. 5. Onderste deel:

$$-\frac{1}{n} \ln \frac{x_n}{n} = \frac{\Delta W - T\Delta S + F_{el}}{kT} - \ln f_1 x_1 \quad (\text{formule 10}),$$

waarbij  $\Delta W - T\Delta S + F_{el}$  aan figuur 4 ontleend is en voor  $\ln f_1 x_1$  voor water, resp. 0.05 N NaCl de waarden -8.791 en -10.309 zijn gebruikt.

Bovenste deel: De uit de onderste figuur berekende gehalten aan micellen met verschillende grootte.

Het blijkt wel hoe subtiële effecten van enkele honderdsten  $kT$  in de energie en entropie termen een grote invloed hebben op de micellenconcentratie. Men moet dus zeker met de kwantitatieve conclusies die hier getrokken zijn, voorzichtig zijn, temeer daar een zoals uit de voordracht van de heer Mijnlief bleek op de interpretatie der lichtverstrooiingsgegevens een en ander aan te merken is.

Toch lijken de hoofdconclusies wel veilig.  $\Delta W - T\Delta S$  neemt zwak af met toenemende zoutconcentratie, is een niet al te nauwe distributie der micelgrootten met een maximum dat naar grotere waarden van  $n$  schuift bij hogere zoutconcentratie en het afnemen van de c.m.c. met toenemende zoutconcentratie berust geheel op de eigenschappen van de ionenatmosfeer.

Tenslotte nog een enkele verder gaande conclusie over de gevonden waarden van  $\Delta W - T\Delta S \sim 1 kT$  d.i. ongeveer 1  $kT$  per  $CH_2$ -groep. Deze waarde sluit goed aan bij de door Shinoda<sup>20)</sup> gevonden 1.0 resp. 1.08  $kT$  per  $CH_2$  uit de c.m.c.'s en uit de oplosbaarheid van homologe reeksen met toenemend ketenlengte.

Probeert men de  $\Delta W - T\Delta S$  op te delen in een energie en een entropie bijdrage, dan heeft men allereerst de micelvormingswarmte nodig. Deze is bepaald uit de temperatuurafhankelijkheid<sup>4)</sup> van de c.m.c. en uit calorische metingen<sup>21)</sup> en blijkt klein te zijn, van de orde 1  $kT$  per molecule. In  $F_{el}$  zit een positieve energie-stuk variërend van enkele tienden  $kT$  tot enkele malen  $kT$ . De  $\Delta W$  kan dus niet veel sterker negatief zijn dan 2 of 3  $kT$  en het gros van de 12  $kT$  komt voort uit de berekening van de entropie-toename

bij de micelvorming, er op wijzend dat de koolwaterstof keten in de micel veel vrijer is dan in het water.

Gezien de grote veranderingen in de micellenconcentraties bij kleine veranderingen in de standaard energie en entropie bijdragen, staan de kansen slecht om kritische concentraties en micelgrootten te berekenen uitgaand van energetische gegevens, maar is het omgekeerd veelbelovend om uit metingen van de c.m.c. en de micelgrootte nauwkeurige inlichtingen over de energie en entropie te halen. En dat is een nuttige vingerwijzing voor verder werk.

- 1) Jones, E. R. en Bury, C. R., *Phil. Mag.* **4**, 841 (1927).
- Grindley, J. en Bury, C. R., *J. Chem. Soc.* 1929, 679.
- Davies, D. G. en Bury, C. R., *J. Chem. Soc.* 1930, 2263.
- 2) Hartley, G. S., *Aqueous solutions of paraffin-chain salts*. Hermann et Cie., Paris 1936.
- 3) Debye, P., *Chem. Weekblad* **44**, 337 (1948); *J. Phys. & Colloid Chem.* **53**, 1 (1949); *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 575 (1949).
- 4) Stainsby, G. en Alexander A. E., *Trans. Faraday Soc.* **46**, 587 (1950).
- 5) Ooshika, Y., *Busseiron Kenkyu* **44**, 30 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 1842g (1952); *J. Colloid Sci.* **9**, 254 (1954).
- 6) Phillips, J. N., *Trans. Faraday Soc.* **51**, 561 (1955).
- 7) Stauff, J., *Z. Elektrochem.* **59**, 245 (1955).
- 8) Reich, J., *J. Phys. Chem.* **60**, 257 (1956).
- 9) Hoeve, C. A. J. en Benson, G. C., *J. Phys. Chem.* **61**, 1149 (1957).
- 10) Hoyer, H. W., *J. Phys. Chem.* **61**, 1283 (1957).
- 11) Stigter, D. en Overbeek J. Th. G., *Rec. trav. chim.* **75**, 1263 (1956). *Proc. 2nd International Congress of Surface Activity, Gas, liquid and liquid/liquid interface*. Butterworth, London 1957, p. 311.
- 12) Debye, P. en Hückel, E., *Physik. Z.* **24**, 185 (1923); **25**, 97 (1924).
- 13) Gouy, G., *J. phys.* (4) **9**, 457 (1910); *Ann. phys.* (9) **7**, 129 (1917).
- 14) Chapman, D. L., *Phil. Mag.* (6) **25**, 475 (1913).
- 15) Hoskin, N. E., *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1471 (1953).
- 16) Wiersema, P. en Loeb, A. L., nog te publiceren.
- 17) Zie bijv. Verwey, E. J. W. en Overbeek J. Th. G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam 1948.
- 18) Williams, R. J., Phillips, J. N. en Mysels, K. J., *Trans. Faraday Soc.* **51**, 728 (1955).
- 19) Phillips, J. N. en Mysels, K. J., *J. Phys. Chem.* **59**, 325 (1955).
- 20) Shinoda, K., *Bull. Chem. Soc. Japan* **26**, 101 (1953).
- 21) Hutchinson, E., Manchester, K. E. en Winslow, L., *J. Phys. Chem.* **58**, 1124 (1954).
- Hutchinson, E. en Winslow, L., *J. Phys. Chem.* **60**, 122 (1956).
- Goddard, E. D. en Benson, G. C., *Trans. Faraday Soc.* **52**, 409 (1956).
- Goddard, E. D., Hoeve, C. A. J. en Benson, G. C., *J. Phys. Chem.* **61**, 593 (1957).

#### Discussie.

Prof. Dr. J. H. de Boer vraagt:

1. De formules zijn, als ik het goed begrepen heb, eerst afgeleid voor het model van Debye en later voor een bolvormig model waarbij de negatieve koppen zich aan de buitenkant bevinden. Een verhoging van de entropie bij micelvorming (t.o.v. de vrije ionen) moet dus wel of op grote beweeglijkheid de staarten in het micelbinnenste of op een statistische wanorde wijzen?
2. Hoewel de formules niet zijn afgeleid voor een „sandwich model“ van de micellen, zou ik willen vragen of, volgens de spreker, zulke geordende sandwich-modellen niet hoogst onwaarschijnlijk zijn?

Antwoord:

1. Bij de bolvormige of bijna bolvormige micel en bij de cilindervormige micel zullen de paraffinketens in de micel mee configuraties kunnen aannemen dan als afzonderlijk molecule in water. Dat zou (een deel van) de entropiewinst kunnen verklaren. Een mogelijke verdere bijdrage is te vinden in de gewronge oriëntering van het water in de buurt van het vrije molecuul die bij micelvorming in een vrijere oriëntering kan overgaan.

2. Er zijn weinig argumenten voor het aannemen van sandwich-micellen bij lage concentratie en eenvoudige zepet. Bollen, ellipsoiden met niet al te extreme assenverhoudingen en lange cilindervormige micellen zijn dan veel waarschijnlijker. Bij hoge concentratie treden mogelijk wel sandwich-micellen op. Bij meer gecompliceerde amphipolaire stoffen zoals bijv. lecithin met een dipoolion als kop en twee lange paraffinestaarten is het spontaan optreden van plaatvormige structuren, eventueel onder medewerking van eiwitten, zelfs vrij waarschijnlijk. Zowel elektren-microscopische gegevens van biologisch materiaal als röntgendiffractie gegevens wijzen hierop.

Drs. P. F. Mijntjeff vraagt:

In het door U besproken micelvormingsevenwicht komen de  $\text{Na}^+$ -ionen (bij  $\text{NaLS}$ ) niet apart ter sprake. Is desondanks bij de overgang  $(\text{NaLS})_{\text{vrij}} \rightarrow (\text{NaLS})_{\text{in micel}}$  de verhoging van  $\mu_{\text{Na}^+}^{\text{chem}}$  en de verlaging van  $\mu_{\text{Na}^+}^{\text{el}}$  automatisch in de berekening van de  $F_{e1}$  opgenomen?

Antwoord:

De waarde van  $F_{e1}$  is berekend door na te gaan hoeveel arbeid verricht moet worden om de micel in infinitesimaal kleine stappen op te laden en de omgeving telkens gelegenheid te geven zich aan te passen. Bij dit aanpassen komen de  $\text{Na}^+$ -ionen in de daad op een hogere chemische potentiaal, maar tevens op een overeenkomstig lagere elektrische potentiaal. Zolang de chemische potentiaal van het  $\text{Na}^+$  ver van de micel maar niet verandert, d.w.z. zolang er maar veel vrije  $\text{Na}^+$ -ionen zijn vergeleken bij de eigenlijke tegenionen, en zolang de binding van het  $\text{Na}^+$  aan de micel met het beeld van een diffuse laag volgens Gouy en Chapman voldoende beschreven wordt, is de berekening van  $F_{e1}$  exact.