# OVER DE SYSTEMATISCHE VERANDERINGEN IN UITWISSELINGS-CAPACITEIT VAN KLEI

A. L. S. BÄR

C
9

Dit proefschrift met stellingen van

AUGUST LOUIS SOPHUS BÄR

landbouwkundig ingenieur, geboren te Amboina den 23en September 1904, is goedgekeurd door den promotor: Prof. Ir. J. Hudig, hoogleeraar in de scheikunde en bemestingsleer.

*De Rector-Magnificus der Landbouwhoogeschool,*

Dr W. C. Mees R.Azn.

*Wageningen,* 17 Januari 1936.

# OVER DE SYSTEMATISCHE VERANDERINGEN IN UITWISSELINGS-CAPACITEIT VAN KLEI

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE LANDBOUWKUNDE

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR W. C. MEES R.AZN, HOOGLEERAAR IN DE STAATHUISHOUDKUNDE, DE STATISTIEK EN HET NEDERLANDSCH AGRARISCH RECHT, TE VERDEDIGEN VOOR EEN DAARTOE BENOEMDE COMMISSIE UIT DEN SENAAT DER LANDBOUWHOOGESCHOOL OP WOENSDAG 12 FEBRUARI 1936 TE DRIE UUR DOOR

A. L. S. BÄR

H. VEENMAN & ZONEN — WAGENINGEN

Nu met de publicatie van mijn onderzoek de studie aan de Landbouwhoogeschool is voleindigd, maak ik gaarne van het voorrecht gebruik mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen..

Zoo richt ik mij dan in de eerste plaats tot U, Hooggeachte TENDELOO. U dank ik niet alleen voor de voortreffelijke wijze, waarop Gij mijn eerste en verdere schreden op het kolloid-chemisch pad hebt geleid, doch ook en vooral voor de nooit verflauwende belangstelling, die Gij bij voortduring voor dit onderzoek hebt betoond.

Hooggeleerde HUDIG: U dank ik voor hetgeen ik op Uwe colleges en colloquia mocht leeren. Naar Uw gevoelen zijn er tegen eenige conclusies in dit proefschrift bedenkingen aan te voeren, waarbij het mij niet gelukt is deze op te heffen. Ik stel het daarom op hoogen prijs, dat Gij onder deze omstandigheden als promotor hebt willen optreden.

Hooggeleerde EDELMAN: Ik acht het een groot voorrecht, dat ik gedurende de laatste twee jaren in de gelegenheid ben geweest, vele onderwerpen met U te kunnen bespreken, waarbij Uwe vakkennis en vooral Uw groot enthousiasme steeds weer nieuwe bekoring had.

Hooggeleerde THAL LARSEN: Ik prijs mij gelukkig, dat ik over vele kwesties, waarlijk niet alleen vak-aangelegenheden, Uw bezadigd oordeel mocht vernemen.

Hooggeleerde OLIVIER: Met zeer veel genoegen denk ik terug aan Uwe heldere colleges over de organische scheikunde.

Hooggeleerde REINDERS: U dank ik voor het onderricht in de anatomie en physiologie der planten.

Hooggeleerde VAN UVEN: Uwe colleges over de wiskundige

verwerking van waarnemings-uitkomsten zijn voor mij van groote waarde geweest. Zij hebben mij in staat gesteld de resultaten mijner analysen exact te beoordeelen.

Tenslotte dank ik mijn vriend, Dr F. A. VAN BAREN, voor vele vruchtbare besprekingen, alsmede J. J. DUYVERMAN en het personeel van het laboratorium voor physische- en kolloidchemie voor de betoonde hulpvaardigheid.

# INLEIDING

In de kolloid-chemie kent men tenminste twee zienswijzen aangaande de karakteristieke eigenschappen der kolloiden. Men denkt zich het kolloide deeltje omgeven door een electrolytische dubbellaag en tracht het gedrag der deeltjes te begrijpen uit de voorstelling, die men zich maakt omtrent den bouw en de eigenschappen van deze dubbellaag. De andere voorstelling is, dat men zich de kolloid gedispergeerde stof, althans aan het oppervlak, als een complex-ion denkt en uitgaande hiervan de eigenschappen der deeltjes tracht te begrijpen.

Ook in de chemie van klei, één der bestanddeelen van de anorganische bodemkolloiden, komt men deze beide opvattingen tegen.

De bedoeling van dit proefschrift is nu om te onderzoeken, met welke der beide voorstellingen het kolloid-chemisch gedrag van klei het best begrepen kan worden. Wij willen dus niet de juistheid of onjuistheid van de genoemde voorstellingen onderzoeken, aangezien ons voorloopig hiertoe de middelen ontbreken. Verder is het goed te bedenken, dat bij den tegenwoordigen stand van onze kennis, elke voorstelling over den bouw van de grenslaag in zekeren zin speculatief is, zoodat beschouwingen over de juistheid van een bepaalde theorie ons toch niet verder brengen. Wanneer wij dus tenslotte aan een bepaalde zienswijze de voorkeur geven, dan geschiedt dit uitsluitend op utiliteits-overwegingen.

Men heeft in de kolloid-chemie eerst een groot feitenmateriaal verzameld. Nadat op deze wijze de verschijnselen voldoende bekend waren, kon men pogen het wezen daarvan nader te analyseeren. Voor enkele stoffen, bijv. AgJ, is men er aldus in geslaagd zich een voorstelling te vormen over den bouw van de grenslaag, waarmede het gedrag van kolloid AgJ zeer goed kan worden begrepen.

Ook over klei heeft men een omvangrijk feitenmateriaal verzameld. Verder heeft men bepaalde hypothesen opgesteld om dit materiaal te ordenen en beter te kunnen overzien. Het bleek echter noodig steeds meer hulp-hypothesen in te voeren, hetgeen het overzicht niet vergemakkelijkte.

We hebben daarom getracht, de zienswijze, die voor het zilverjodide-sol zoo vruchtbaar is gebleken, over te dragen op de klei-kolloiden en hebben de daartoe noodige analysen verricht. Wij zijn er niet in geslaagd aan te toonen, dat het kolloidchemisch gedrag van klei alleen met *deze* voorstelling kon worden begrepen, maar wel meenen wij te mogen concludeeren, dat de dubbellaag-theorie ons in staat stelt het gedrag der kleikolloiden uit een algemeen gezichtspunt goed te kunnen begrijpen en meer kan men van een theorie voorloopig niet verwachten.

. Uitgaande van den bouw der kristallen hebben FAJANS en medewerkers een theorie ontwikkeld over den bouw van het grensvlak. Deze theorie is door talloos vele onderzoekers verder uitgewerkt en is, zooals gezegd, zeer vruchtbaar gebleken. Op de klei-kolloiden, die waarschijnlijk mengsels zijn, kan de theorie echter voorloopig nog niet exact worden toegepast. Wij moeten ons daarom voor de klei-kolloiden voorloopig tevreden stellen met den omgekeerden weg, nl. uit het experiment tot den mogelijken bouw van de grenslaag besluiten.

Van andere mineralen is de kristal-structuur echter wel bekend en daarom hebben wij ook analysen verricht aan mineraalpoeders. Hoewel deze proeven veel hebben bijgedragen tot een verheldering van ons inzicht, veroorloven zij nog geen definitieve conclusies, nòch ten aanzien van den bouw der grenslaag van die mineralen, nòch ten aanzien van dien bouw der kleimineralen. De bouw der silicaten is namelijk zeer gecompliceerd, zoodat de interpretatie der resultaten met behulp van de dubbellaag-theorie niet zoo eenvoudig is als bijv. voor het AgJ. Bovendien moet bedacht worden, dat het overdragen van bepaalde opvattingen over mineraal-poeders naar klei, met groote reserve dient te geschieden.

# HOOFDSTUK I

## § 1. DE DUBBELLAAG-THEORIE

Brengt men een kolloid-systeem tusschen twee electroden en sluit men den stroom, dan neemt men electrophorese waar [1]). Hieruit volgt, dat het kolloid een electrische lading draagt. Deze lading moet echter gecompenseerd worden, daar een electroscoop in de nabijheid van een kolloid geen uitslag vertoont en zoo komt men dan tot de dubbellaag van HELMHOLTZ [2]).

Na een lange reeks van experimenteele en theoretische onderzoekingen heeft men zich een goed gefundeerde voorstelling kunnen maken van het potentiaal-verloop in de dubbellaag [3]). Verder heeft men gezocht naar de wetten, die de vorming van deze dubbellaag beheerschen. De eerste theorie hierover werd opgesteld door MUKHERJEE [4]) en onafhankelijk van hem door FAJANS en BECKERATH [5]) uitgewerkt. KRUYT en VAN DER WILLIGEN [6]) konden aantoonen, dat de vorming van een dubbellaag geschiedt onder invloed van roosterkrachten, waarmede de selectieve adsorptie van bepaalde ionen begrijpelijk wordt. De theorie is op bepaalde detailpunten herhaaldelijk aangevallen. Wij zullen hier niet op ingaan, doch daarvoor naar de literatuur verwijzen [7]). Wij zullen ons beperken tot een korte weergave van de essentiëele punten der theorie.

---

[1]) S. E. LINDER en H. PICTON, J. Chem. Soc. 61, 148 (1892); 71, 568 (1897); geref. door H. R. KRUYT, Colloids, 67 (1930). Zie verder H. A. ABRAHAMSON, Electrokinetic phenomena and their application to medicine and biology (1934).

[2]) Voor de historische ontwikkeling hiervan zie L. W. JANSSEN, Diss. Utrecht 1933.

[3]) H. R. KRUYT, l.c. 96; H. FREUNDLICH, Kapillarchemie I, 356 (1930); L. W. JANSSEN, l.c.

[4]) J. MUKHERJEE, Trans. Faraday Soc. 16 A, 103 (1920–1921).

[5]) K. FAJANS en K. VON BECKERATH, Z. Physik. Ch. 97, 478 (1921).

[6]) H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Z. Physik. Ch. 139, 53 (1928).

[7]) H. A. CYSOUW, Diss. Utrecht 1934.

Voegt men equivalente hoeveelheden KJ en $AgNO_3$ bij elkaar, dan slaat AgJ neer, terwijl $KNO_3$ in oplossing blijft. Bij gebruik van overmaat KJ ontstaat een negatief geladen, bij overmaat van zilvernitraat een positief geladen AgJ-sol. Men heeft hiervan de volgende verklaring gegeven.

De zilver- en jodide-ionen vormen kristallen van AgJ, doordat telkens een J-ion zich aan een Ag-ion vasthecht, enz. Heeft men overmaat KJ gehad, dan wordt, nadat al het beschikbare Ag-ion is verbruikt, nog jodide-ion aangelegd. De groei der kristallen gaat namelijk gewoon door. Nu zijn er echter geen Ag-ionen meer beschikbaar, zoodat we een kristal gekregen hebben met meer J dan zilver, waardoor een negatieve lading resulteert, die de samengroeiïng der kristallen en daardoor het neerslaan verhindert. Ter handhaving van de electro-neutraliteit plaatsen zich nu de K-ionen (de tegen-ionen) tegenover de laatste jodide-ionen, zoodat men schematisch den volgenden toestand heeft verkregen.

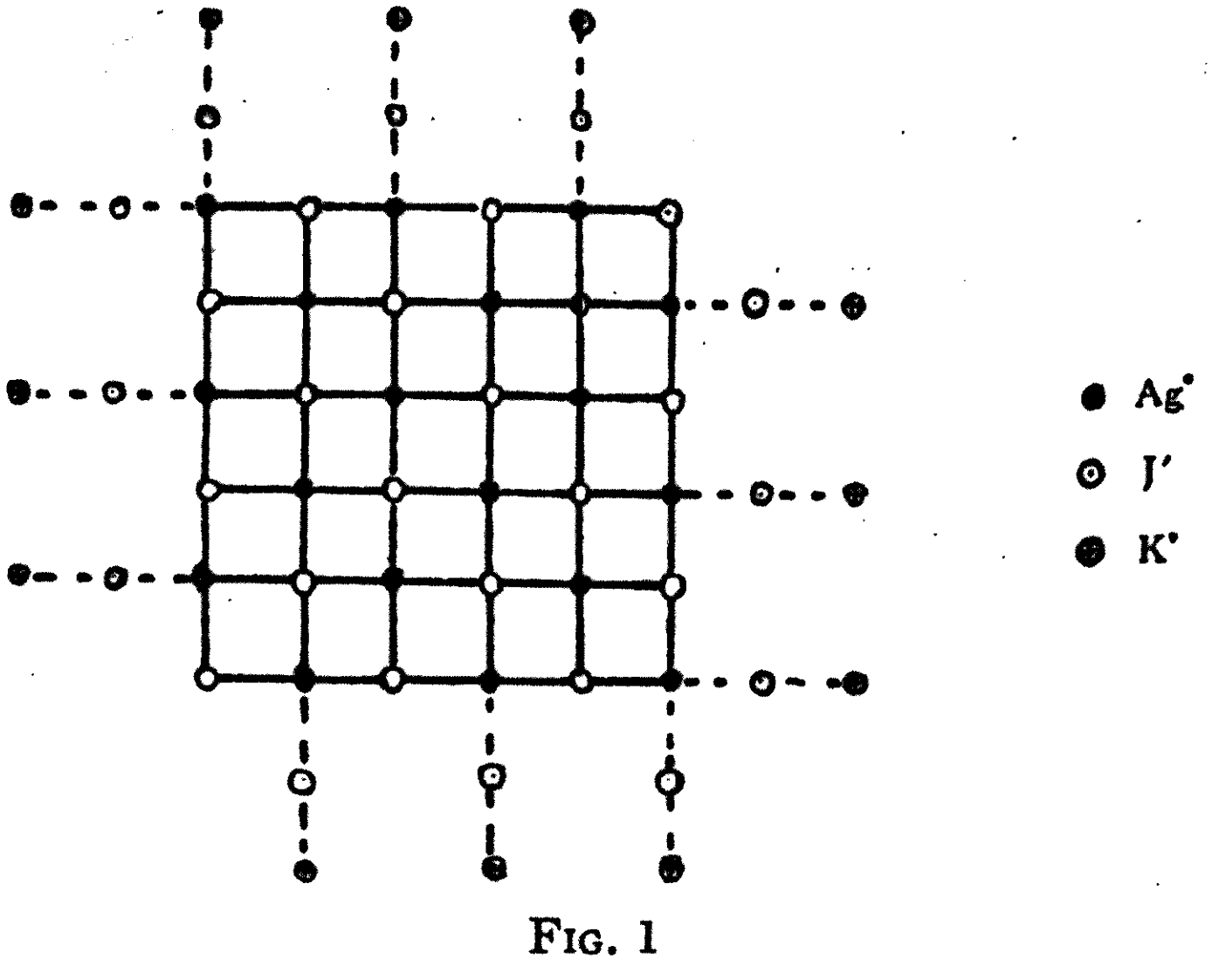



FIG. 1

De binding der jodide-ionen gebeurt onder invloed van dezelfde krachten, die het rooster der AgJ-kristallen voor ineenstorting behoeden. Uitgebreide onderzoekingen [1]) hebben bewezen, dat in deze binnenlaag alleen bepaalde ionen plaats kunnen vinden, hetgeen erop wijst, dat bij de binding ook specifieke krachten een rol spelen. Zoo is $KNO_3$ niet in staat om met één zijner ionen de binnenlaag op te bouwen, zoodat kaliumnitraat niet in staat is om AgJ in kolloideoplossing te houden, m.a.w. $KNO_3$ werkt niet peptiseerend op AgJ.

Nu kan gediscussiëerd worden over de vraag aan welke eigenschappen een ion moet voldoen om in de binnenlaag te kunnen worden opgenomen. Voor een uitvoerige bespreking dezer discussies verwijzen wij naar de dissertatie van CYSOUW, zoodat hier volstaan kan worden met een korte opsomming. Alleen die ionen kunnen in de binnenlaag worden opgenomen,

1. die bouwsteenen zijn van het kristalrooster,
2. die met één der constituenten van het kristal een moeilijk oplosbare of slecht dissociëerende verbinding vormen,
3. die met de kolloid te dispergeeren stof een mengkristal vormen,
4. die ten opzichte van één der rooster-ionen een roosterenergie bezitten grooter dan hunne hydratatie-energie.

Voor het volgende zullen wij kortheidshalve deze verschillende mogelijkheden samenvatten door te zeggen, dat alleen die ionen peptiseerend kunnen werken, welke in het kristalrooster passen. Deze peptiseerende of potentiaalgevende ionen worden dus in het rooster opgenomen en verliezen daardoor hun bewegingsvrijheid, m.a.w. zij zijn vast aan het deeltje gebonden.

Terwijl derhalve in de binnenlaag alleen zeer bepaalde ionen kunnen voorkomen, kunnen zich in de buitenlaag alle ionen bevinden met een ladingsteeken tegengesteld aan dat van de binnenlaag, hetgeen erop wijst, dat hierbij coulombsche krachten de hoofdrol spelen. Deze buitenlaag-ionen zijn in het algemeen los gebonden, d.w.z. zij voeren een zekere warmte-beweging uit, zij zijn in zekeren zin dissociëerbaar. Daarom kunnen zij meer of

[1]) H. A. CYSOUW, l.c.

minder gemakkelijk door andere, gelijk geladen ionen worden vervangen (tegen-ionen-uitwisseling).

Een negatieve binnenlaag zal kationen aantrekken en anionen afstooten. Deze tendens tot scheiding der ladingen wordt tegengewerkt door de homogeniseerende werking der warmtebeweging. Beide werkingen zijn van dezelfde grootte-orde [1]).

Verder zal aan den aldus opgeladen wand adsorptie in den zin van GIBBS kunnen plaats vinden, d.w.z. aan den wand zal de concentratie van het electrolyt grooter of kleiner zijn dan in de buitenvloeistof.

De adsorptie, zooals die in de literatuur beschreven is, moet men dan ook principiëel in de volgende soorten onderscheiden[2]):

1. primaire adsorptie; vorming van een binnenlaag; één der ionen gaat in het kristalrooster over.
2. secundaire adsorptie volgens GIBBS.
3. tegen-ionen-uitwisseling.
4. Verder bestaat nog in speciale gevallen de mogelijkheid van rooster-ionen-uitwisseling [3]).

Elk dezer vier processen wordt gekenmerkt door een eigen verloop van de absorptie-isotherm, waarvoor wij naar het laatstgenoemde artikel van VERWEY [3]) verwijzen.

Men kan zich nu afvragen, hoeveel ionen zich onder gegeven omstandigheden in de binnenlaag zullen bevinden. Daar wij hiermede de kern van het onderzoek van VERWEY raken, meenen wij deze vraag het best door VERWEY zelf te kunnen laten beantwoorden [2]):

„Indien twee elektrolyties geleidende fazen, welke een of meer ionen gemeenschappelijk bevatten of bevatten kunnen, met elkander in kontakt worden gebracht, dan openbaart zich voor elke ion-soort het streven, zich in een bepaalde verhouding („verdelings-konstante", NERNST, VAN LAAR) over de beide fazen te verdelen. In het algemeen wordt door het plaatsgrijpend

---

[1]) H. MÜLLER, Koll. Beih. 26, 277 (1928).
[2]) E. J. W. VERWEY, Diss. Utrecht 1934.
[3]) Zie I. M. KOLTHOFF, Koll. Zeits. 68, 190 (1934); E. J. W. VERWEY, Koll. Zeits. 72, 187 (1935).

ionen-transport de elektroneutraliteit verstoord, en wel in de grenslaag; uni-polair ionentransport heeft dientengevolge slechts plaats, totdat het daardoor opgeroepen potentiaalverschil verder transport verhindert.

Bezitten de fazen twee ionen gemeenschappelijk, dan is een veelvuldig voorkomend geval, dat in de ene faze de koncentraties van elk ion, in de andere het produkt van deze koncentraties is vastgelegd. Hieronder vallen: alle stoffen, welke in staat zijn water in zich op te nemen, in kontakt met water of een waterige oplossing (bekende toepassing: de glas-elektrode); voorts: een vast elektrolyt in aanraking met zijn verzadigde oplossing in een dissociërende vloeistof; enz.

Wij brengen b.v. een schoon oppervlak van vast AgJ in kontakt met een, tevoren aan AgJ verzadigde, electrolyt-oplossing; de jodide-ionen koncentratie zij hiervan zo groot gekozen (aan de oplossing is b.v. KJ toegevoegd, zodat $cJ' > cAg^{\cdot}$), dat J-ionen van de oplossing overgaan naar het AgJ, en dus ook iets $Ag^+$-ionen door het AgJ-rooster worden afgestaan. Als evenwicht is bereikt, is een elektrolytiese dubbellaag gevormd, waarvan het binnenbelegsel gevormd wordt door de in overmaat op het oppervlak aanwezige J-ionen; de buitenlaag is een vloeistoflading, geleverd door een equivalente hoeveelheid positieve ionen ($K^{\cdot}$ of $Ag^{\cdot}$), die in de onmiddellike omgeving van het negatief geladen roosteroppervlak in overmaat aanwezig zijn. Is nu $cJ' \gg cAg^{\cdot}$, dan is het ionentransport prakties geheel een overgang van J' naar de AgJ-faze; is bovendien cJ' klein, dan is de positieve vloeistoflading slechts voor een klein deel een gevolg van koncentratievermindering van de negatieve ionen en hoofdzakelik een koncentratievermeerdering van de positieve (K-ionen) ter plaatse en heeft dus een koncentratievermindering van K-ionen in de rest van de oplossing plaats, die korrespondeert met de hoeveelheid J', die van de oplossing naar het AgJ is overgegaan. Onder deze voorwaarden wordt dus een aan het ionentransport en aan de lading van de dubbellaag equivalente hoeveelheid KJ „geadsorbeerd".

Op overeenkomstige wijze komt voor het geval van vast AgJ

in een $AgNO_3$-oplossing een positieve wandlading tot stand, waarvoor dan $AgNO_3$ aan de oplossing wordt onttrokken.

Voor één bepaalde waarde van $cAg^{\cdot}$ resp. $cJ'$ is reeds zonder eenzijdig ionentransport evenwicht aanwezig en wordt door AgJ noch KJ, noch $AgNO_3$ opgenomen (ladingsnulpunt).

De potentiaalsprong AgJ-oplossing, welke zich aldus instelt, hangt met de lading nauw samen; echter niet zo (zoals in de literatuur nog dikwijls verondersteld wordt), dat in het ladingsnulpunt de potentiaalsprong nul is; in het algemeen is hier nog een potentiaalsprong aanwezig. In de eerste plaats veroorzaakt de oriëntatie van de watermolekulen (dipolen) in de grenslaag en de wederzijdse influentie van het AgJ-rooster en deze molekulen nog een zekere potentiaalsprong (door LANGE $\chi$-potentiaal genoemd). Zijn nog andere molekulen aanwezig, dan worden deze eveneens (positief of negatief) geadsorbeerd, in de grenslaag gepolariseerd en/of georiënteerd, aldus tot een grooter of kleiner potentiaalverschil bijdragend. Tenslotte kan ook in het ladingsnulpunt nog een uit vrije ladingen opgebouwde dubbellaag aanwezig zijn, waarvan beide lagen in de vloeistof vallen: een ordening van positieve en negatieve ionen onder invloed van de krachten in de grenslaag.

De totale potentiaalsprong hangt alleen af van de $Ag^+$ (en dus van de $J'$) koncentratie van de oplossing; in het algemeen is voor een systeem als hier beschouwd:

$$E = \varepsilon^- - \frac{RT}{nF} \ln c^- \; ; \quad E = \varepsilon^+ + \frac{RT}{nF} \ln c^+$$

$\varepsilon^-$ en $\varepsilon^+$ zijn constanten; E = de totale potentiaal sprong; $c^-$ en $c^+$ = concentraties an- en kationen; R, T, n, F = de bekende beteekenis.

De potentiaalsprong AgJ-oplossing varieert dus op dezelfde wijze met de $Ag^{\cdot}$-koncentratie in de oplossing als de potentiaalsprong zilver-oplossing; evenzo verandert de potentiaal van een glas-electrode op dezelfde wijze met de H-ionen koncentratie als de potentiaal der waterstof-electrode.

We beperken ons nu tot een eenvoudig geval; we veronderstellen, dat op de ionen in de grenslaag geen specifieke krachten

werken, terwijl we voorts willen aannemen, dat de bovengenoemde $\chi$-potentiaalsprong in eerste instantie onafhankelijk is van de totale potentiaalsprong en van de electrolyt-koncentratie in de oplossing. *In dit ideale geval komen de variaties in E geheel tot stand door een ladingstransport in de grenslaag*, door een ladingsverandering van de elektrolytiese dubbellaag. De hoeveelheid te transporteren lading per $cm^2$ de, voor een verandering van de potentiaalsprong dE, definiëert de kapaciteit van de als kondensator op te vatten dubbellaag: $C = \frac{de}{dE}$. De, onder bepaalde voorwaarden met het ladingstransport equivalente adsorptie per $cm^2$ van $Ag^{\cdot}$ resp. $J'$ (x resp. x') wordt dan gegeven door ($E_o$ = potentiaalsprong in het ladingsnulpunt):

$$x = \frac{e}{F} = \frac{c(E-E_o)}{F} = \frac{c(\varepsilon-E_o)}{F} + \frac{cRT}{nF^2} \ln c_{Ag^{\cdot}}$$

$$x' = \frac{e'}{F} = \frac{c'(E-E_o)}{F} = \frac{c'(\varepsilon'-E_o)}{F} + \frac{cRT}{nF^2} \ln c_{J'} \qquad (1)$$

Voor T = konstant kan men dus schrijven:

$$x = cK_1 + cK_2 \log c_{Ag^{\cdot}} \text{ en } x' = c'K'_1 + c'K_2 \log c_{J'} \ldots \qquad (2)$$

waarin $K_2(18°) = 6{,}0.10^{-7}$ en $K_1$ en $K_1'$ konstanten zijn, waarin de ligging van het ladingsnulpunt tot uiting komt; deze zijn nog onderling afhankelijk volgens:

$$K'_1 = -K_1 - K_2 \log \pi_{AgJ} \ (\pi_{AgJ} = \text{oplosbaarheidsproduct}).$$

De adsorptie van $AgNO_3$ of KJ door AgJ hangt dus op eigenaardige wijze samen met de vorming van de dubbellaag en het instellen van de potentiaalsprong; m.a.w. deze adsorptie van potentiaalbepalende ionen wordt bepaald door de kapaciteit van de dubbellaag; is deze kapaciteit onafhankelijk van de potentiaalsprong, dan is:

$$x = K_1 + K_2 \log c \text{ of } \frac{dx}{d \log c} = \text{constant.}$$

De hier gegeven vergelijkingen gelden, mits slechts de gestelde voorwaarden vervuld zijn, onveranderd voor de positieve of negatieve „adsorptie" van bijv. $Ag^{\cdot}$ door Ag."

Tot zoover VERWEY. Voor onze verdere beschouwingen is het nuttig op de volgende hoofdpunten in de afleiding de aandacht te vestigen. De variaties in E komen geheel tot stand door een ladings-verandering in de dubbellaag. Op welke wijze deze verandering ontstaat doet er voor deze thermodynamische afleiding niets toe. Uit de algemeene vergelijkingen (2) ontstaat pas de later veelvuldig te noemen formule, indien aan bepaalde veronderstellingen voldaan is. De capaciteit van de dubbellaag moet nl. onafhankelijk zijn van de totale potentiaalsprong, er mogen in de dubbellaag geen specifieke krachten werken en de dubbellaag moet door de $\chi$-potentiaal niet worden beïnvloed.

Wanneer wij dus later redenen hebben om te verwachten, dat aan een of meer dezer voorwaarden niet voldaan is, behoeft het geen verwondering te wekken, dat in die gevallen de afgeleide formule niet volkomen klopt.

LANGE en BERGER, alsmede VERWEY en KRUYT hebben aan AgJ aangetoond, dat deze formule inderdaad juist is [1]). VERWEY en KRUYT maten hiertoe de adsorptie van KJ aan gedialyseerd AgJ. Dit kan men doen door analyse òf van het J' òf van het K', daar beide hoeveelheden precies equivalent zijn. De keuze wordt uitsluitend bepaald door analytische overwegingen.

Wij kunnen het bovenstaande kort als volgt samenvatten:

Door een reeks van onderzoekingen is waarschijnlijk gemaakt, dat de peptisatie van een stof plaats vindt door adsorptie van bepaalde ionen, welke in het kristalrooster van de stof passen. Deze ionen vormen het binnenbelegsel van een dubbellaag, waarvan het buitenbelegsel bestaat uit tegengesteld geladen ionen (tegen-ionen). De adsorptie van binnenlaag- of potentiaal-gevende ionen hangt samen met de concentratie daarvan in de buitenvloeistof en wel volgens:

$$y = m \log x + C$$

De ionen van de binnenlaag zijn hecht gebonden. De tegenionen zijn losser gebonden en kunnen door andere ionen worden vervangen.

---

[1]) E. LANGE en R. BERGER, Z. Elektrochemie, 36, 171 (1930); E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, Z. Physik. Ch. A 167, 149 (1934); E. J. W. VERWEY, Diss. Utrecht 1934.

Over de tweede vraag, nl. de verdeeling der tegen-ionen zal later worden gesproken.

## § 2. TOEPASSING DEZER THEORIE OP KLEIKOLLOIDEN

Aangezien vrijwel alle kolloiden een groote overeenkomst in eigenschappen vertoonen, ligt het voor de hand te trachten de dubbellaag-theorie ook op klei-kolloiden toe te passen. Hierbij stuiten we echter op de moeilijkheid, dat de kristalstructuur van klei niet bekend is, zoodat wij langs deductieven weg moeten uitmaken, welke de potentiaalgevende ionen zijn.

In 1925 ontwikkelde WIEGNER [1]) een theorie over ontstaan en bouw van de dubbellaag der klei-kolloiden. Hij veronderstelde, dat oppervlakte-moleculen dissociëeren, waarbij de hoog-complexe silicaat-anionen door onverzadigde roosterkrachten worden vastgehouden. Die krachten zouden dan uitgaan van de Al-atomen. Die anionen vormen de binnenlaag, waarin verder ook nog OH-ionen kunnen voorkomen.

PAULI en VALKÓ [2]) hebben hierop voortgebouwd en veronderstellen, in overeenstemming met hun algemeene theorie over het ontstaan van de electrische lading der kolloiden, dat het kleimolecuul aan de oppervlakte is gedissociëerd, waarbij de anionen worden vastgehouden. In onzen gedachtengang beteekent dit, dat PAULI en VALKÓ de binnenlaag uit silicaat-anionen opgebouwd denken. Toen dit boek geschreven werd, was er over den bouw der silicaten nog weinig bekend en zoo is het te begrijpen, dat genoemde onderzoekers over silicaat-anionen konden spreken. Ook MATTSON [3]) sprak over silicaat-ionen.

Door latere uitvoerige onderzoekingen [4]) is gebleken, dat de oude opvattingen over de silicaten, nl. dat het zouten zouden zijn van ortho- en meta-kiezelzuur en hunne homologen, niet

---

[1]) G. WIEGNER, Koll. Zts. Erg. Bd. 36, 344 (1925).
[2]) W. PAULI en E. VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide, 191 (1929).
[3]) S. MATTSON, Soil Sci 31, 319 (1931).
[4]) Voor een overzicht hiervan zie: W. L. BRAGG, The structure of silicates 1932; V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Min. Krist. Petr. 15 (1931); J. W. BYVOET en W. NIEUWENKAMP, Chem. Weekbl. 740 (1934); E. SCHIEBOLD, Ergebn. d. Exakten Naturw. 11, 352 (1932); 12, 219 (1933).

gehandhaafd kunnen worden. De silicaten zijn volgens geheel andere principes gebouwd.

Wanneer wij dus uit de opsomming van WIEGNER de onjuiste veronderstellingen laten vallen, dan blijft voor den opbouw van de binnenlaag alleen nog het OH-ion over.

Deze veronderstelling komt nog sterker te staan door de resultaten van het onderzoek van JENNY [1]), die de voorstelling van WIEGNER verder ontwikkelde. Hij vond nl. een zeer onverwacht en afwijkend gedrag van de twee-waardige kationen bij de omwisseling. Uit de snelle stijging van de adsorptie-isotherm voor de verdringing van een-waardige kationen uit permutiet door twee-waardige kationen, de moeilijke uitwisselbaarheid daarvan, afnemend in de volgorde $Mg^{\cdot\cdot} < Ca^{\cdot\cdot} \lesssim Sr^{\cdot\cdot} < Ba^{\cdot\cdot}$ en de oplosbaarheid der betrokken hydroxyden, vermeldt JENNY als zijn nadrukkelijke meening, dat de binnenlaag uit OH-ionen is opgebouwd.

MATTSON [2]) heeft waarschijnlijk gemaakt, dat men dit opvallende gedrag der twee-waardige ionen in andere gevallen niet geheel kan verklaren door een simpele toepassing van de dubbellaag-theorie, uitgaande van de veronderstelling, dat de binnenlaag uit $OH'$ bestaat. Hij geeft niet in details aan, hoe de juiste verklaring dàn moet luiden, doch vermeldt terloops, dat hierbij de algemeene en specifieke electrische eigenschappen den beslissenden rol zullen spelen. Wij willen hier niet verder op ingaan, omdat in vele gevallen het opvallende gedrag der twee-waardige ionen door anderen *niet* altijd terug gevonden werd [3]).

Uit hun proeven met silica-gel concludeerden KOLTHOFF en STEUGER [4]), dat $OH'$ primair geadsorbeerd wordt, en dat hieraan pas de kationen worden gebonden.

In het algemeen blijken OH-ionen goede peptisatoren te zijn, bijv. voor kwarts en glas, om alleen de naverwante kolloiden te noemen. Dit zal wel met bepaalde eigenschappen van het OH-ion samenhangen (groote polariseerbaarheid). De proeven

---

[1]) H. JENNY, Koll. Beih. 23, 463 (1927).
[2]) S. MATTSON Soil Science 36; 160 (1933).
[3]) Zie bijv. E. D. DE PARAVICINI, Soil Science 33, 167 (1932).
[4]) I. M. KOLTHOFF en V. A. STEUGER, Journ. Physic. Chem. 36, 2113 (1932).

van MATTSON [1]) vormden eveneens een krachtig argument voor de veronderstelling, dat de binnenlaag uit OH-ionen bestaat.

Wij hebben in dit alles de aanleiding gevonden om bij de toepassing van de formule LANGE-VERWEY en den daarbij behoorenden gedachtengang, aan te nemen, dat de binnenlaag inderdaad uit OH-ionen bestaat. Geschiedt de toepassing met succes, dan zou dit een sterke steun, zoowel voor de theorie als voor de genoemde veronderstelling zijn.

De bewerking van eenige literatuurgegevens leerde, dat werkelijk het verloop der reacties door de formule kon worden weergegeven [2]).

Later hebben wij ingezien, dat de daarbij gevolgde wijze van berekening alleen in bepaalde gevallen juist was. Wij waren nl. niet in staat uit de beschikbare gegevens de waarden van de integratie- en evenredigheids-constante te berekenen. Onze berekeningen komen neer op de veronderstelling, dat bij verdubbeling van de pOH ook de uitwisselings-capaciteit verdubbeld werd. Latere analysen leerden ons, dat dit in het algemeen niet het geval was. Voor een klei-humus mengsel echter bleek dit wel het geval te zijn. Aangezien de gebruikte literatuurgegevens ook betrekking hebben op klei-humus gronden (tschernozem) is hiermede de kloppende berekening voor die speciale gevallen verklaard.

Dit eerste succes bij de toepassing der formule vormde de aanleiding om haar bruikbaarheid nauwkeuriger te onderzoeken. Nu is de analyse van OH-ionen in de buitenvloeistof een eenvoudige zaak. Daarentegen is het onmogelijk om de hoeveelheid OH-ionen in de binnenlaag direct te analyseeren, zoodat analytisch de hoeveelheid tegen-ionen werd bepaald. De hoeveelheid OH-ionen is daarmede precies equivalent. Wij brachten dus klei in verzadigd evenwicht met een bufferoplossing van bekende pH en bepaalden vervolgens de hoeveelheid uitwisselbaar kation. Uit het volgende zal blijken, dat het aldus verkregen cijfermateriaal een goede bevestiging voor de formule van LANGE-VERWEY vormde.

---

[1]) S. MATTSON, Koll. Beih. 14, 227 (1922).
[2]) A. L. S. BAR en H. J. C. TENDELOO, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 53, 1128 (1934).

## § 3. METHODIEK VAN HET ONDERZOEK

De verschillende kleimonsters werden in water opgeslibd door langdurig schudden. Daarna werd eventueel aanwezig $CaCO_3$ door behandeling met HCl ontleed, waarmee doorgegaan werd, totdat het schuimen ophield.

Om nu alle uitwisselbare metaal-kationen door $H^{\cdot}$ te vervangen werd eenige malen met HCl $\pm$0,05 N opgeschud en na bezinking de heldere bovenstaande vloeistof afgeheveld. Tenslotte werden de bestanddeelen grooter dan 10 $\mu$ door herhaald slibben uit 0,05 N HCl suspensie verwijderd. Dit gebeurde door in een Erlenmeyer van 3 l den berekenden tijd te laten staan ($t = h/v$; $v = cr^2$; $c = 35000$), af te schenken en het bezinksel weg te werpen. Deze concentratie van HCl werd gekozen, omdat hierin geen noemenswaardige afbraak der klei-kolloiden plaats vindt [1]).

Vervolgens werd de organische stof door oxydatie met $H_2O_2$ vernietigd. Hierbij merkten wij op, dat ook na zeer groote overmaat (bijv. 4 l $H_2O_2$ 30 % per 500 g klei) het schuimen nog niet ophield. Het $H_2O_2$ wordt door de klei of een bijmengsel katalytisch ontleed. In vele gevallen kon dit aangetoond worden, doordat een smeulend houtje sterk opvlamde (zuurstof). Wij zullen op dit merkwaardige verschijnsel niet nader ingaan, maar volstaan met een verwijzing naar de literatuur [2]).

Daarom werd op een kokend waterbad aan de klei-suspensie zooveel $H_2O_2$ toegevoegd, dat in de damp zuurstof kon worden aangetoond. De gebruikte hoeveelheid $H_2O_2$ bedroeg $\pm$500 cc 30 % per 500 g klei. Dit is voldoende om 75 à 100 g humus te oxydeeren.

De afmeting 10 $\mu$ als bovengrens voor de klei werd gekozen, omdat uit HCl 0,05 N werd afgeslibd. Hierbij hebben wij zeker ook niet-klei-bestanddeelen verkregen (bijv. kwarts). Hierover is echter nog weinig bekend; wij hebben gemeend de fractie

---

[1]) R. H. J. Roborgh, Diss. Wageningen (1935), pag. 31; H. W. van der Marel, Diss. Wageningen (1935), pag. 37.

[2]) F. Snassel, geref. in Z. Pflanzenernähr. Bodenk. A 32, 380 (1933); O. F. Rotini, geref. in ibidem, p. 384; K. K. Gedroiz, ibidem A 29, 216 (1933); A 27, 113 (1933); A 32, 124 (1933).

$< 10\,\mu$ te kunnen gebruiken, daar in HCl de klei sterk gecoaguleerd is, zoodat in dit milieu fijnere fracties practisch niet aanwezig zijn. Het is niet bekend op welke wijze de niet-actieve bestanddeelen quantitatief kunnen worden verwijderd. Bovendien is een niet-actieve bijmenging voor ons doel niet hinderlijk. Het was alleen practisch om door slibben het grootste deel der verontreinigingen te verwijderen.

Na de destructie van de organische stof werd eenige malen met water opgeslibd, afgeheveld, gedroogd, in een gewoon laboratorium-handmolentje gemalen en als standaardmonster bewaard.

5 g klei van het standaardmonster (H-klei) werd gemengd met 50 g zuiver kwartszand. Het mengsel werd in een buis van 60 cm lengte en 2 cm diameter gebracht en door proppen watten op zijn plaats gehouden. Er werd gepercoleerd met buffermengsels van Ca-acetaat (0,05 N) en azijnzuur; de pH variëerde van 4,5 tot 7,8.

Deze grenzen werden om de volgende redenen gekozen:

1. hoogere en lagere pH-waarden komen in den grond practisch niet voor en zeker niet in gronden, die voor landbouwkundige doeleinden worden gebruikt.

2. bij hoogere en lagere pH-waarden kan men allerlei complicaties verwachten door chemische aantasting van de klei. Bovendien levert bij hooge pH-waarden het gebruik van Ca-acetaat analytische bezwaren op door de vorming van $CaCO_3$. Om dit te voorkomen moet onder afsluiting van lucht worden gewerkt, waardoor de apparatuur en werkwijze ingewikkelder worden. Van één klei werd de curve echter ook bij hoogere en lagere pH-waarden opgenomen, waartoe met $NH_4$-acetaat buffers werd gewerkt.

Aangezien het materiaal, ondanks zorgvuldige menging, niet geheel homogeen bleek te zijn, werden de bepalingen in triplo uitgevoerd en hiervan het arithmetisch gemiddelde genomen.

In blanco proeven werd vastgesteld, dat het gebruikte kwartszand volkomen inactief was.

Nadat 1,5–3 l percolatievloeistof in $\pm 30$ uur was doorge-

loopen veranderde deze niet meer van samenstelling, zoodat dan evenwicht was bereikt. Dit werd gecontroleerd met pH-bepalingen. Nadat een constante pH was bereikt, werd veiligheidshalve met nog een halve liter gepercoleerd. Hierna werd met water uitgewasschen, totdat de Ca-reactie uitbleef. 100–150 cc water bleek hiervoor voldoende. In den aanvang werd uitgekookt water gebruikt, later evenwel gewoon gedestilleerd water, omdat de hoeveelheid opgelost koolzuur een te verwaarloozen rol speelde.

Geheel vrij van calcium kon de waschvloeistof ook na grooter hoeveelheden niet gekregen worden, hetgeen bleek, wanneer men bijv. de laatste 300 cc indampte tot $\pm 10$ cc en $Ca^{\cdot\cdot}$ bepaalde. Dit moet toegeschreven worden aan verdringing van geadsorbeerd calcium door $H^{\cdot}$ van het opgeloste koolzuur. Bij gebruik van 150 cc water is de hierdoor ontstane fout echter te verwaarloozen.

Op deze wijze werd verkregen een volledig verzadigde Ca-klei bij de pH van de gebruikte buffervloeistof. Deze pH werd met de glaselectrode bepaald. Met deze electrode kan zeer snel worden gewerkt, terwijl zij bovendien het voordeel biedt, dat zij van pH 2 tot *ruim* 12 goed bruikbaar is. Dit laatste werd als volgt aangetoond. Van 0,1 N KOH werd de pH bepaald. Na telkens 1 : 10 verdunnen tot 0,001 N werd telkens pH bepaald. Hierbij werd voor elke volgende verdunning 57 tot 59 mV verschil gevonden. Ook in bufferoplossingen van deze pH-waarden werden juiste waarden gevonden.

De potentiometer met versterker-inrichting was in principe gebouwd volgens het door JANSSEN [1]) aangegeven schema.

Om nu te bepalen hoeveel $Ca^{\cdot\cdot}$ in deze klei geadsorbeerd was, werd het calcium door percolatie met HCl 0,05 N volledig verdrongen, waarvoor 400–500 cc noodig bleek. In dit HCl-percolaat werd, na verwijdering van Al en Fe met $NH_4OH$, het $Ca^{\cdot\cdot}$ bepaald door precipitatie met $(NH_4COO)_2$ en titratie van het afgefiltreerde Ca-oxalaat met $KMnO_4$ in $H_2SO_4$.

Van elke klei werd op deze wijze bij 6 verschillende pH-

[1]) L. W. JANSSEN, Diss. Utrecht 1933.

waarden het uitwisselbare $Ca^{\cdot\cdot}$ bepaald, terwijl elk der 6 punten, zooals vermeld, in triplo werd geanalyseerd en gemiddeld.

De percolatiemethode werd gekozen, omdat zij veel sneller tot het doel voerde dan de schudmethode. Bovendien leerde een desbetreffend experiment, dat met schudden en percoleeren vrijwel hetzelfde eindpunt werd bereikt. Zelfs werd door de percolatie iets meer $Ca^{\cdot\cdot}$ vastgelegd dan bij de schudproeven. Dit kan veroorzaakt worden door de omstandigheid, dat bij het afhevelen kleine hoeveelheden verloren gaan. Bij bentoniet werd meer verloren. In elk geval blijkt eruit, dat de percolatie technisch eenvoudiger is en even goede uitkomsten levert. De schudproeven in duplo werden hiertoe 3 weken voortgezet, waarbij de schudvloeistof $\pm 15$ maal werd vernieuwd. Daarna werd uitgewasschen en het uitwisselbare $Ca^{\cdot\cdot}$ bepaald.

| | geschud: | | gepercoleerd: | |
|---|---|---|---|---|
| IJselklei | pH 5,9 | 21,5 me/100 g | pH 5,5 | 22,0 me/100 g |
| Bentoniet | pH 5,9 | 57,3 me/100 g | pH 5,7 | 67,3 me/100 g |

Ook door anderen is gevonden, dat percolatie- en schudproeven dezelfde uitkomsten gaven. [1])

## § 4. RESULTATEN

De verkregen resultaten zijn in tabel 1 vereenigd. Om nu te onderzoeken of inderdaad de hoeveelheid geadsorbeerde OH-ionen, gemeten aan equivalente hoeveelheid tegen-ionen (hier $Ca^{\cdot\cdot}$), het door LANGE–VERWEY afgeleide verband met de OH-ionen-concentratie van de evenwichts-vloeistof vertoont, werden de resultaten ook grafisch uitgezet. Als ordinaat werd afgezet de hoeveelheid geadsorbeerd $Ca^{\cdot\cdot}$ in milli-equivalenten per 100 g klei (me/100 g) en als abscis de negatieve logarithme van de OH-ionen-concentratie.

---

[1]) H. W. VAN DER MAREL, Diss. Wageningen 1935.
P. M. H. H. PRILLWITZ, Diss. Wageningen 1932.

Indien het veronderstelde verband inderdaad aanwezig is moet de curve voldoen aan de vergelijking:

$$\frac{dy}{d \log x} = K \text{ of } y = mx + C$$

y = geadsorbeerd $Ca^{\cdot\cdot}$ = geads. $OH'$.
m en C constanten.
x = $-\log c_{OH'}$ in buitenoplossing.
Deze laatste grootheid werd gekozen, omdat zij zonder meer uit de pH kan worden gevonden. Daardoor moet echter de richtingstangens van de curve negatief worden. Voor de mathematische behandeling doet deze keuze niets ter zake.

In de volgende grafieken en tabellen vindt men de waargenomen punten en de vereffende curven. De met X aangegeven punten werden voor de vereffening niet gebruikt, omdat zij op de zeer hooge en zeer lage pH-gebieden betrekking hebben. De beteekenis hiervan wordt later besproken. Voor de beteekenis der gebruikte symbolen zie bijlage 1.

De curven zijn niet bijzonder geschikt om na te gaan of de verkregen punten inderdaad met voldoende benadering op een rechte lijn liggen. Dit hangt nl. teveel af van de gekozen schaal. Er werd dan ook van afgezien, alle curven weer te geven. Wij meenden te kunnen volstaan met drie curven, nl. één met de grootste, één met een middelmatige en één met de kleinste middelbare afwijking van de rechte lijn.

TABEL 1 [1])

*Albiet:*

$y = -0{,}40\,x + 6{,}6$ (1)
$y = -0{,}39\,x + 6{,}5$ (2)

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,7 | 2,7 | 2,7 | 2,8 |
| 8,4 | 3,2 | 3,3 | 3,3 |
| 8,0 | 3,5 | 3,4 | 3,4 |
| 7,5 | 4,0 | 3,6 | 3,6 |
| 6,9 | 3,8 | 3,9 | 3,8 |
| 6,2 | 4,0 | 4,1 | 4,1 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ . . 14

Ladings-nulpunt .... pH – 3

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde ..... 5

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde ... 6

[1]) De toelichting op de berekening is gegeven in bijlage 1.

*IJsel-klei*

$y = -2{,}63\ x + 44{,}6$ (1) $y$ = me/100 g
$y = -2{,}53\ x + 43{,}8$ (2) $x$ = pOH

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ..... 8

Ladings-nulpunt [1]) ..... pH – 3

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde . 2,3
middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde ..... 1,8

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) | pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 9,3 | 20,3 | 20,1 | 20,3 | 12,0 | 18,5 | 13,5 | 13,5 |
| 8,5 | 22,0 | 22,2 | 22,3 | 11,9 | 22,0 | 15,9 | 16,2 |
| 7,9 | 23,3 | 23,7 | 23,8 | 10,4 | 20,3 | 17,2 | 17,5 |
| 7,4 | 26,0 | 25,1 | 25,1 | 5,6 | 27,2 | 29,9 | 30,6 |
| 6,9 | 26,8 | 26,4 | 26,3 | 5,0 | 30,9 | 31,4 | 31,1 |
| 6,2 | 27,5 | 28,2 | 28,1 | 4,6 | 32,0 | 32,5 | 32,2 |
| | | | | 3,2 | 32,3 | 36,2 | 35,7 |
| | | | | 2,5 | 34,6 | 38,2 | 37,6 |

*Zeeuwsche zeeklei*

$y = -2{,}27\ x + 38{,}1$ (1)
$y = -2{,}10\ x + 36{,}8$ (2)

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,7 | 17,3 | 16,1 | 16,4 |
| 8,4 | 17,8 | 19,1 | 19,2 |
| 8,0 | 20,0 | 19,9 | 20,0 |
| 7,5 | 20,7 | 21,1 | 21,0 |
| 6,9 | 22,0 | 22,4 | 22,2 |
| 6,2 | 24,5 | 24,0 | 23,8 |

gemiddelde toename uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ..... 14

Ladings-nulpunt ..... pH – 3

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde ..... 3,4

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde .. 1,8

[1]) Op de beteekenis hiervan komen wij later terug.

*Kleefaarde* (verweeringsgrond van Kunrader Krijt):

$$y = -3{,}29\,x + 64{,}3 \quad (1)$$
$$y = -3{,}17\,x + 63{,}4 \quad (2)$$

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,3 | 34,9 | 33,7 | 33,9 |
| 8,5 | 35,1 | 36,3 | 36,4 |
| 7,9 | 38,4 | 38,0 | 38,4 |
| 7,4 | 40,1 | 40,0 | 39,9 |
| 6,9 | 41,8 | 41,6 | 41,5 |
| 6,2 | 43,8 | 43,9 | 43,7 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ... 9

Ladingsnulpunt ..... pH – 6

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 1,6

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 0,4

*Tegelen I* (Groeve Canoy-Herfkens):

$$y = -2{,}54\,x + 39{,}6 \quad (1)$$
$$y = -2{,}42\,x + 38{,}6 \quad (2)$$

| pOH | $U_{ber}$ | $U_{gev}$ (1) | $U_{gev}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,4 | 16,0 | 15,7 | 15,9 |
| 8,5 | 18,5 | 18,0 | 18,0 |
| 7,9 | 18.4 | 19,6 | 19,5 |
| 7,4 | 21,5 | 20,7 | 20,7 |
| 6,9 | 21,7 | 22,1 | 21,9 |
| 6,2 | 23,8 | 23,9 | 23,6 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ... 16

Ladingsnulpunt ..... pH – 1

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 3,1

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 2,5

*Tegelen II* (Groeve Teeuwsen (Belfeld)):

$$y = -2{,}08\,x + 33{,}9 \quad (1)$$
$$y = -1{,}79\,x + 31{,}7 \quad (2)$$

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,4 | 15,9 | 14,4 | 14,9 |
| 8,5 | 16,0 | 16,3 | 16,5 |
| 7,9 | 16,5 | 17,5 | 17,6 |
| 7,4 | 18,3 | 18,5 | 18,5 |
| 6,8 | 19,0 | 19,7 | 19,5 |
| 6,2 | 21,7 | 20,9 | 20,6 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ... 16

Ladingsnulpunt.... pH – 2,5

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 4,6

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 1,2

*Grosz Almeroder:*

$$y = -0{,}69\,x + 14{,}5 \quad (1)$$
$$y = -0{,}67\,x + 14{,}3 \quad (2)$$

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,3 | 8,3 | 8,1 | 8,1 |
| 8,7 | 8,5 | 8,5 | 8,5 |
| 8,1 | 8,5 | 8,9 | 8,9 |
| 7,4 | 9,2 | 9,4 | 9,3 |
| 6,8 | 9,6 | 9,8 | 9,7 |
| 6,2 | 10,4 | 10,2 | 10,1 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH=4,7}$ ... 8

Ladingsnulpunt ..... pH – 7

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 2,4

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 4,0

*Ettensche klei* (Oude IJsel-afzetting):

$$y = -2{,}71\,x + 43{,}8 \quad (1)$$
$$y = -2{,}63\,x + 43{,}2 \quad (2)$$

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,5 | 17,5 | 18,1 | 18,2 |
| 8,9 | 20,1 | 19,7 | 19,8 |
| 8,3 | 20,1 | 21,3 | 21,4 |
| 7,3 | 23,3 | 24,8 | 24,0 |
| 6,9 | 24,8 | 25,1 | 25,0 |
| 6,3 | 26,5 | 26,7 | 26,6 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH=4,7}$ ... 15

Ladingsnulpunt ..... pH – 2

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 2,6

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 2,0

*Bentoniet:*

$$y = -4{,}46\,x + 103{,}9 \quad (1)$$
$$y = -4{,}20\,x + 102{,}0 \quad (2)$$

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,0 | 64,3 | 63,8 | 64,2 |
| 8,3 | 67,3 | 66,9 | 67,1 |
| 7,7 | 70,3 | 69,6 | 69,7 |
| 7,0 | 71,6 | 72,7 | 72,6 |
| 6,8 | 71,2 | 73,6 | 73,4 |
| 6,0 | 78,2 | 77,2 | 76,8 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH=4,7}$ ... 7

Ladingsnulpunt ..... pH – 9

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 1,7

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 1,2

*Putnam:*

$y = -2{,}89\ x + 58{,}0$ (1)
$y = -2{,}80\ x + 57{,}3$ (2)

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 12,0 | 23,1 | 23,3 | 23,7 |
| 11,0 | 28,5 | 26,2 | 26,5 |
| 10,4 | 30,6 | 27,9 | 28,2 |
| 9,3 | 31,0 | 31,1 | 31,3 |
| 8,5 | 33,1 | 33,4 | 33,5 |
| 7,9 | 36,1 | 35,2 | 35,2 |
| 7,4 | 37,0 | 36,6 | 36,6 |
| 6,9 | 37,4 | 38,1 | 38,0 |
| 6,2 | 39,8 | 40,1 | 39,9 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ... 9

Ladingsnulpunt ..... pH – 6

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 1,5

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 1,0

*Rothamsted Sub Soil:*

$y = -3{,}23\ x + 50{,}2$ (1)
$y = -3{,}14\ x + 49{,}5$ (2)

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,3 | 21,0 | 20,2 | 20,3 |
| 8,5 | 22,0 | 22,5 | 22,8 |
| 7,9 | 24,7 | 24,7 | 24,7 |
| 7,4 | 25,9 | 26,3 | 26,3 |
| 6,9 | 27,9 | 28,2 | 27,9 |
| 6,2 | 30,4 | 30,2 | 30,0 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ... 16

Ladingsnulpunt ..... pH – 1

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 2,0

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 2,0

*Kolleberg* (pliocene zeeklei):

$y = -0{,}78\ x + 19{,}1$ (1)
$y = -0{,}67\ x + 18{,}2$ (2)

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ (1) | $U_{ber}$ (2) |
|---|---|---|---|
| 9,6 | 11,8 | 11,6 | 11,8 |
| 8,9 | 12,7 | 12,2 | 12,2 |
| 8,3 | 12,0 | 12,6 | 12,6 |
| 7,3 | 13,9 | 13,4 | 13,3 |
| 6,9 | 12,8 | 13,7 | 13,6 |
| 6,3 | 14,4 | 14,2 | 14,0 |

gemiddelde toename in uitwisselings-capaciteit per eenheid pOH in % van $U_{pH = 4,7}$ ... 7

Ladingsnulpunt ..... pH – 11

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde ..... 4,4

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde . 3,5

*Klei-humus:* $y = -3{,}34\,x + 65{,}4$ (1)

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ |
|---|---|---|
| 9,3 | 32,3 | 34,3 |
| 8,9 | 37,3 | 35,7 |
| 8,3 | 41,3 | 37,7 |
| 7,3 | 43,6 | 41,0 |
| 6,9 | 44,0 | 42,3 |
| 6,2 | 43,7 | 44,7 |

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 5,2

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 1,1

*Humus*-(veen): $y = -29{,}9\,x + 378{,}0$

| pOH | $U_{gev}$ | $U_{ber}$ |
|---|---|---|
| 9,3 | 85.9 | 100,– |
| 8,5 | 133,0 | 123,8 |
| 7,9 | 153,2 | 140,8 |
| 7,4 | 165,2 | 155,7 |
| 6,9 | 174,1 | 171,6 |
| 6,2 | 176,8 | 192,6 |

middelbare afwijking van de rechte lijn in % van het gemiddelde..... 6,2

middelbare experimenteele fout in % van het gemiddelde.. 0,4

FIG. 2

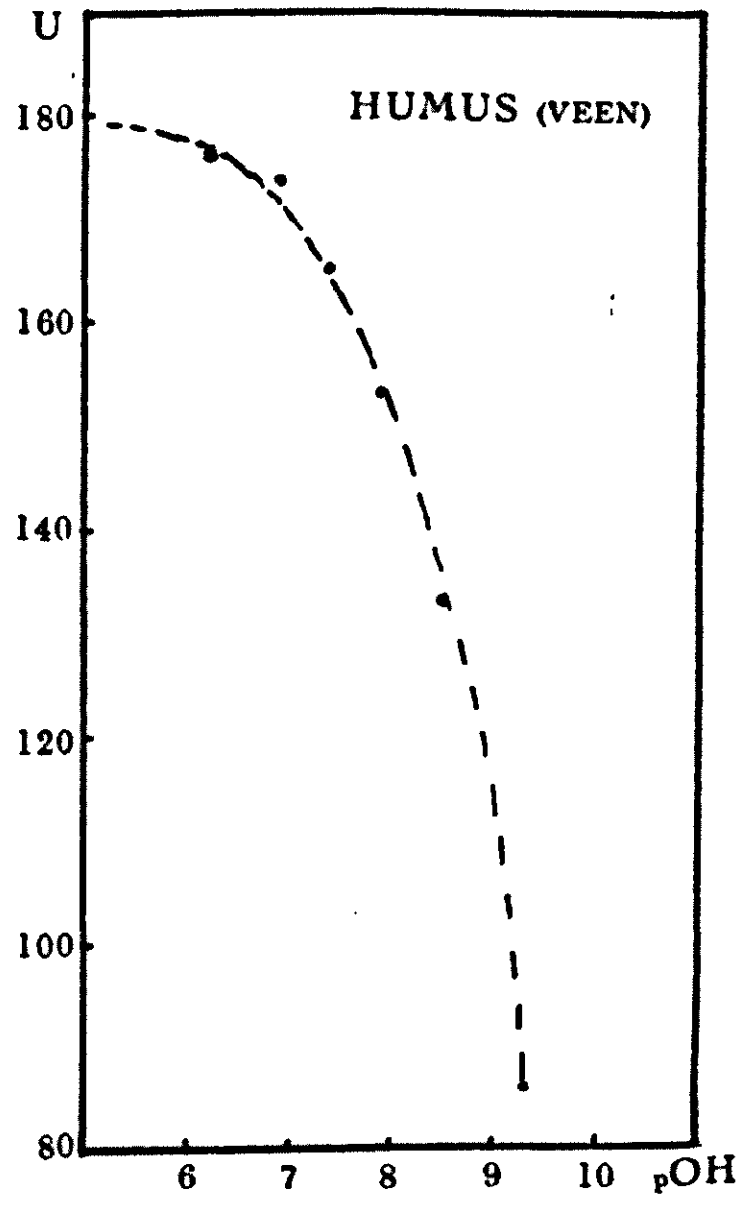
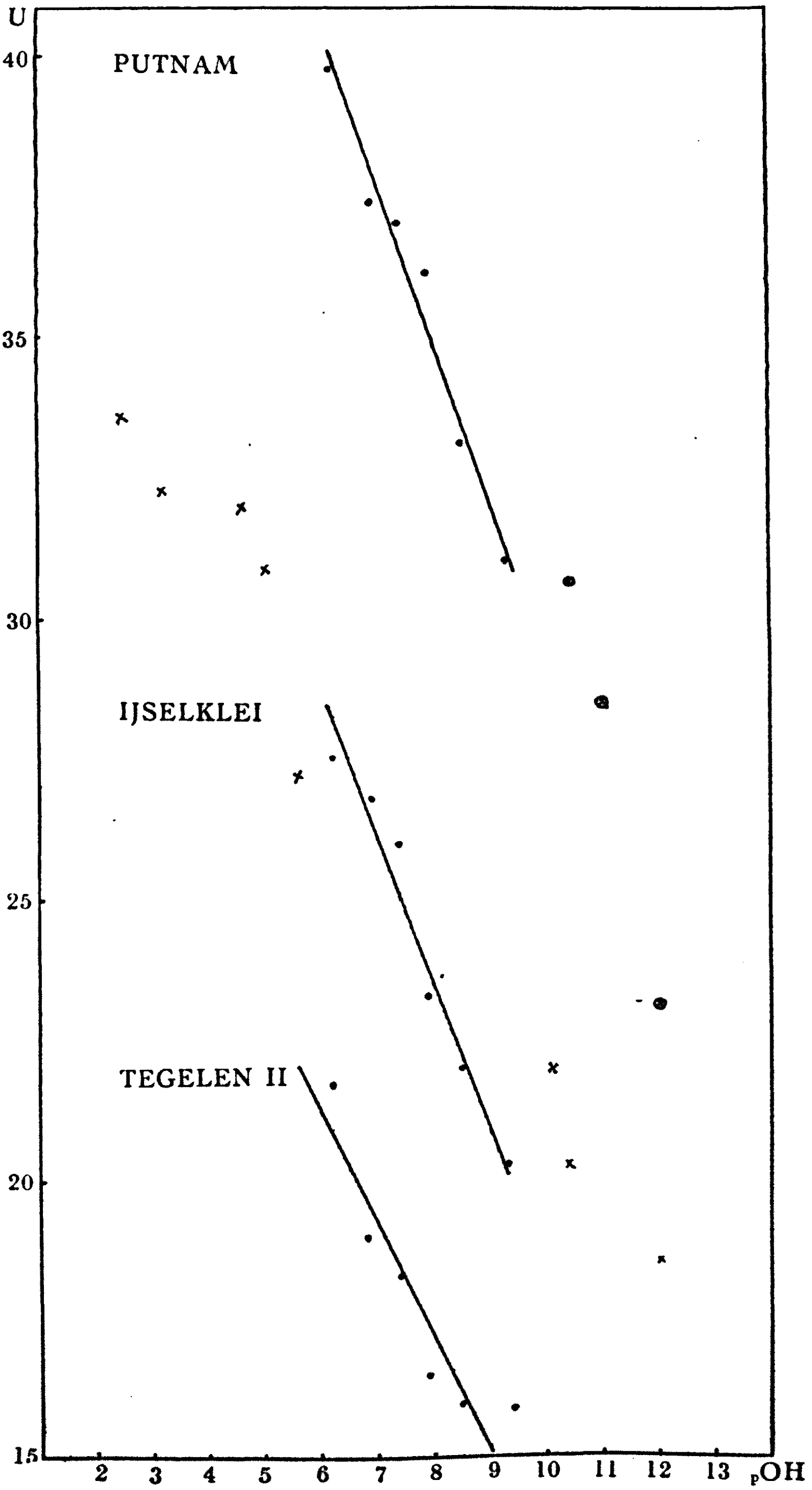


FIG. 2


U
40
35
30
25
20
15
PUTNAM
IJSELKLEI
TEGELEN II
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
pOH

Het leek ons daarom noodzakelijk een exacter maatstaf te krijgen, om te beoordeelen, of de verkregen curve al dan niet een rechte lijn voorstelt. Hiertoe werden uit de verkregen waarden de constanten van de vereffende curve berekend volgens de methode der kleinste quadraten. [1]).

Om nu te weten te komen of deze afwijking reëel was, dan wel een waarschijnlijk gevolg van de onvermijdelijke analysefouten, werd tevens de gemiddelde experimenteele fout berekend. De verkregen waarden zijn samengesteld in tabel 2. Een volledig uitgewerkt voorbeeld der berekeningen is gegeven in bijlage I.

Men ziet, dat in geen enkel geval de gemiddelde afwijking van y grooter is dan 5%. Dit veroorlooft de conclusie, dat de veranderingen in uitwisselings-capaciteit bevredigend door de formule van LANGE–VERWEY worden weergegeven.

Men kan dit nauwkeuriger beoordeelen door naast de gevonden middelbare afwijking van y de middelbare experimenteele fout te stellen. Individueel werden verschillen tusschen de parallelbepalingen tot 10–12% toe gevonden. Hiervan is slechts een klein deel aan analytische onnauwkeurigheid toe te schrijven. De afwijkingen zijn vnl. een gevolg van de heterogeniteit van het materiaal en de onvolledige menging. Ook in het laboratorium van WIEGNER [2]) worden individueele verschillen tot 10% gevonden.

De hier genoemde afwijkingen betreffen enkele uitzonderingsgevallen, nl. één, soms twee, soms geen enkel geval per serie van 6 × 3 bepalingen. Naar wij later van Prof. HUDIG vernamen, schijnt het mogelijk te zijn door het treffen van bepaalde voorzorgen bij de menging, de keuze van de hoeveelheid en de soort van het glaszand, enz., de maximum onderlinge afwijkingen veel kleiner te maken. Zoo vinden wij bij VAN DER MAREL's proeven maximum afwijkingen van 3%.

Wij moeten er den nadruk op leggen, dat het niet juist is aan de door ons gevonden enkele hoogere afwijkingen al te veel

---

[1]) M. J. VAN UVEN, Mathematical treatment of the results of agricultural and other experiments, 1935.

[2]) G. WIEGNER, 9. Congrès de chimie pure et appliquée, Madrid (1934).

waarde te hechten. In de eerste plaats, omdat de analysen in triplo werden uitgevoerd, zoodat de onnauwkeurigheid van elk der 6 punten, waaruit de curven worden samengesteld in een enkel geval 5% en normaal veel lager is (circa 2%). Toen wij de percolatie-methode kozen, hebben wij uiteraard aandacht gewijd aan de te bereiken nauwkeurigheid. Daarbij is ons evenwel gebleken, dat het niet noodig was om bij de gevolgde methode van menging enz. de analysen in grooter veelvoud dan drie te doen. Derhalve hebben wij ons voor het verder onderzoek met analysen in triplo vergenoegd.

In de tweede plaats wijzen wij erop, dat de gemiddelde experimenteele fout tusschen 1 en 3% schommelt. Voor een enkele klei is dit hooger, maar hierbij moet bedacht worden, dat de uitwisselings-capaciteit hiervan (Grosz Almeroder) laag is, zoodat een kleine absolute fout een hoog percentage beteekent. In de derde plaats is het van groot belang, dat onze beoordeeling zich richt naar een lijn en niet naar een enkel punt. Men moet de experimenteele fout van het geheel beschouwen (tabel 2) en deze levert een waarde, die voor ons doel voldoende klein is.

Men dient zich dus thans de vraag te stellen of conclusies omtrent het verloop der curven geoorloofd zijn, wanneer gegeven is: 1. De gemiddelde onzekerheid van elk der samenstellende punten bedraagt ongeveer 2%.

2. De gemiddelde afwijking van de rechte lijn bedraagt eveneens 2%.

Wij meenen nu deze vraag zonder eenige reserve bevestigend te moeten beantwoorden, daar afwijking en onzekerheid van dezelfde orde zijn. Het veilig stellen van deze conclusie is ons doel geweest. Wij hebben dit doel bereikt met de door ons gevolgde methodiek, zoodat wij niet de minste noodzaak gevoeld hebben de experimenteele methodiek te verfijnen of de bepalingen in grooter veelvoud te doen.

Hier komt bovendien nog het volgende bij. In verband met de afleiding der formule van LANGE–VERWEY kan men reeds a priori een zekere onregelmatigheid verwachten, daar de veronderstellingen, welke bij de afleiding gegolden hebben, niet

streng vervuld zijn. Men ziet nu een gemiddelde afwijking van 2%. Het kan ons principiëel onverschillig laten of deze afwijking nu reëel is, (een gevolg van bepaalde onjuistheden in de theorie), dan wel samenhangt met bepaalde, wellicht te vermijden, onnauwkeurigheden in de experimenteele methodiek.

Dit beteekent dus, dat wij mogen concludeeren:

*De punten liggen met voldoende benadering op een rechte lijn.*

Ware het geval anders geweest en wel zoo, dat de onnauwkeurigheid der uitkomsten een betrouwbare interpretatie der curven onmogelijk maakte, dan hadden wij een andere methode moeten kiezen of de percolatie-methode moeten verfijnen. In de gegeven omstandigheden leek ons dit echter een volmaakt overbodige complicatie.

We hebben in tabel 2 de verschillende afwijkingen, experimenteele fouten en uitwisselings-capaciteiten bij pH 7,8 gegeven en daarbij de bruine en grijze kleisoorten apart gehouden.

TABEL 2

| | Afwijking in % | Experimenteele fout in % | U |
|---|---|---|---|
| *Bruine kleien* | | | |
| IJselklei ..... | 2,3 | 1,8 | 27,5 |
| Putnamklei ..... | 1,5 | 1,0 | 39,8 |
| Ettensche klei..... | 2,6 | 2,0 | 26,5 |
| Rothamsted..... | 2,0 | 2,0 | 30,4 |
| Kleefaarde ..... | 1,6 | 0,4 | 43,8 |
| *Grijze kleien* | | | |
| Zeeuwsche zeeklei..... | 3,4 | 1,4 | 24,5 |
| Kolleberg klei ..... | 4,4 | 3,5 | 14,4 |
| Klei van Tegelen I ..... | 3,1 | 2,5 | 23,8 |
| Klei van Tegelen II ..... | 4,6 | 1,2 | 21,7 |
| Grosz Almeroder ..... | 2,4 | 4,0 | 10,4 |

Men ziet dan, dat de afwijkingen van de rechte lijn bij de grijze kleisoorten grooter zijn dan bij de bruine. Nu zijn ook wel de experimenteele fouten bij de grijze kleien grooter, maar dit hangt samen met de geringere adsorptie-capaciteit, zoodat bij

de gebruikte hoeveelheden de invloed van de werkelijke experimenteele fout hierbij grooter is. Neemt men daarom voor beide groepen vergelijkbare experimenteele fouten, bijv. van de Zeeuwsche zeeklei en van Tegelen II, dan ziet men, dat hier inderdaad de afwijking van de rechte lijn grooter is dan bij de bruine kleien.

Zonder hieraan nu erg veel waarde te hechten, moeten wij toch opmerken, dat deze kleien in uiterlijk van de andere verschillen. Zij zijn nl. grijs getint, terwijl de andere bruin zijn. Verder hebben zij een lagere uitwisselings-capaciteit. Ten derde vormen deze kleien zachtere kluiten, hetgeen volgens RUSSELL [1]) samenhangt met de lage uitwisselings-capaciteit. In een recent artikel vermeldt DROSDOFF [2]), dat een grijze klei zich anders tegenover chemische extractie gedroeg dan een bruine.

Op grond van deze verschillen zou men kunnen vermoeden, dat de mineralogische samenstelling dezer kleien verschilde van die der andere kleien. Dr KOLKMEYER was zoo vriendelijk voor ons eenige röntgenogrammen te vervaardigen. Wij hadden gehoopt hieruit bepaalde conclusies te trekken. Dit bleek echter niet mogelijk. De röntgenogrammen waren alle vrijwel gelijk (overheerschend het kwarts-beeld), waarop wij later uitvoeriger terugkomen.

Voorloopig kunnen wij alleen zeggen, dat de betrokken kleien een klein maar duidelijk verschil in kolloid-chemisch gedrag vertoonen, waarmee een verschil in habitus parallel gaat. Het is niet waarschijnlijk, dat deze verschillen zuiver toevallig zijn. Wij hebben echter nog geen bewijzen voor een werkelijk verschil in mineralogische samenstelling, althans niet voor zoover het de echte klei-bestanddeelen daarvan betreft.

Het staat dus vast, dat de hoeveelheid uitwisselbare kationen per gewichts-eenheid klei afhangt van de samenstelling der evenwichts-oplossing. Het heeft derhalve geen zin te spreken van *de* uitwisselings-capaciteit van een klei. Men kan alleen

---

[1]) E. W. RUSSELL, Trans 3d Congr. Soil Science Oxford (1935), p. 26 vol. A.
[2]) M. DROSDOFF, Soil Science, 39, 469 (1935).

spreken over de uitwisselings-capaciteit bij een bepaalde samenstelling van de evenwichts-oplossing.

Om te beginnen moet dan de pH daarvan worden opgegeven. Verder is het niet onmogelijk, dat ook de aard der kationen en anionen, alsmede hunne concentraties, mede bepalend zijn voor de uitwisselings-capaciteit.

Omdat nu de hoeveelheid en aard der uitwisselbare kationen uit bodem- en landbouwkundig oogpunt belangrijk worden geacht, heeft men analyse-methoden uitgewerkt om deze te bepalen. Hierbij werden moeilijkheden van tweeërlei aard ontmoet. Ten eerste vorderde de filtratie en het uitwasschen van den behandelden grond soms zeer veel tijd door het dichtslaan der filters. Hoewel dit punt voor de practische toepassing der methoden van groot belang is, kunnen wij het voor een principiëele bespreking laten rusten. Ten tweede was de overeenstemming tusschen de verschillende methoden dikwijls zeer slecht. In verband met het bovenstaande behoeft dit dus niet te verwonderen, daar de samenstelling der evenwichts-oplossing bij de verschillende methoden vaak sterk uiteenloopt.

Met behulp der dubbellaag-theorie is het mogelijk deze verschillen beter te begrijpen. Wij zullen daartoe niet alle methoden behandelen. Een goed overzicht der werkwijzen is in de literatuur te vinden [1]).

Ten eerste is er dan de methode, voorgesteld door VAN DER MAREL [2]). De grond wordt gepercoleerd met normaal Ca-acetaat, dat met kalkwater zwak rose tegen phenolphtaleine is gemaakt. Daarna wordt met een neutrale of zwak zuur reageerende, ongeveer normale zout-oplossing (resp. $NH_4NO_3$, $BaCl_2$) gepercoleerd, waarna, na uitwasschen met water het geadsorbeerde $Ba^{\cdot\cdot}$ wordt bepaald door verdringing met HCl. Dit bleek een vrijwel constante waarde te geven, terwijl de kation-adsorptie uit de acetaat-oplossingen niet constant was voor de verschillende kationen. De eerstgenoemde, constante waarde voor de uitwisselings-capaciteit, wordt nu de katio-

---

[1]) Zie o.a. Imp. Bureau Soil Science. Rothamsted. Techn. Comm. 30 (1934).
[2]) H. W. VAN DER MAREL, Diss. Wageningen (1935).

nen-waarde genoemd. Daar dit bedoeld is ter vervanging van den term uitwisselings-capaciteit, hebben wij tegen de methode enkele bezwaren, welke hier kort moeten worden besproken.

Uit ons standpunt is het zonder meer begrijpelijk, waarom de kationen-waarde lager is dan de uitwisselings-capaciteit tegen de acetaat-oplossing pH $\pm$ 8,3. Immers de gebruikte zout-oplossingen hadden een lagere pH. Het is ons echter niet duidelijk, waarom de percolatie met de verschillende acetaten geen constante waarde gaf, terwijl deze wèl gevonden wordt voor de percolatie met verschillende zwak zure zout-oplossingen. Deze vraagstukken dienen te worden opgehelderd, vóórdat de nieuwe methode kan worden aanvaard.

Het tweede bezwaar betreft de omstandigheid, dat de pH der evenwichts-oplossing niet voldoende nauwkeurig is opgegeven. Er wordt gewerkt met neutrale of zwak zuur reageerende oplossingen. Deze reactie verandert bovendien gedurende de percolatie, aangezien de klei eerst verzadigd is geweest met $Ca^{\cdot\cdot}$ bij een pH van 8,3. Het is niet te zeggen, hoe groot deze verandering zal zijn. Werkt men met constante hoeveelheden oplossing, dan zal in de nauwelijks gebufferde oplossing de pH-verandering wel ongeveer dezelfde zijn, zoodat men betrekkelijk constante uitkomsten kan verwachten, zooals ook gevonden is. Elke methode ter bepaling van de uitwisselings-capaciteit moet noodwendig arbitrair zijn. Maar dan is het ook noodig, de factoren, die een beslissende rol spelen, in het voorschrift nauwkeurig te omschrijven.

VAN DER MAREL is verder van meening, dat de gevonden hoogere waarden bij de acetaat-percolatie, berusten op een wezenlijk verschil in kationen-binding. Er zou nl. adsorptie (volgens GIBBS) van hydroxyden plaats vinden. Wij komen op deze zgn. alcalische adsorptie later uitvoeriger terug en kunnen dus hier volstaan met erop te wijzen, dat in onzen gedachtengang van wezenlijke verschillen geen sprake is.

Verder moeten wij nog even wijzen op de methoden van HISSINK en VAGELER ter bepaling van de uitwisselings-capaci-

teit [1]). Beiden komen er op neer, dat men een bepaalde hoeveelheid grond schudt met eene electrolyt-oplossing en na eenigen tijd de overgebleven hoeveelheid analyseert. Na verschillende mathematische bewerkingen, waarop wij niet ingaan, wordt dan de uitwisselings-capaciteit gevonden.

Een dergelijke analyse-methode heeft het bezwaar, dat men alle vier soorten adsorptie op blz. 13 genoemd, naast en door elkaar meet. Door geschikte keuze van het electrolyt kan men de primaire adsorptie en de rooster-ionen-omwisseling uitschakelen, hetgeen bij de voorschriften zeer waarschijnlijk onbewust is gebeurd. Maar dan houdt men nog altijd de tegenionen-uitwisseling en de adsorptie volgens GIBBS over en het is niet meer uit te maken, welk aandeel elk daarvan in het totale resultaat heeft. Hetzelfde is in de kolloid-chemie herhaaldelijk gebeurd en heeft de juiste interpretatie der verschijnselen zeer geremd. Bovendien waarborgt HISSINK's keuze van het electrolyt ($Ba(OH)_2$ 0,1 N) niet, dat er geen chemische veranderingen of andere complicaties optreden.

Dat onze schudproeven hetzelfde resultaat opleverden als de percolatie-methode, komt, omdat wij na bereikt evenwicht met water vèrgaand hebben uitgewasschen, waarbij alle volgens GIBBS geadsorbeerde electrolyt wordt weggespoeld. Doet men dit niet, dan zijn de verkregen cijfers een maat voor de adsorptie-capaciteit en niet voor de uitwisselings-capaciteit.

Er bestaat tusschen beide cijfers een principiëel onderscheid, dat in de bodemkundige literatuur vaak wordt vergeten. Wij hebben er reeds op gewezen, dat men vier soorten van adsorptie moet onderscheiden en willen het hier alleen hebben over de uitwisselings- en echte adsorptie (volgens GIBBS). Noriet bijv. heeft een hooge adsorptie-capaciteit, wanneer men het schudt met bijv. een azijnzuur-oplossing en na evenwicht de bovenstaande vloeistof analyseert. Percoleert men echter met Ca-acetaat en bepaalt men, *na uitwasschen van het overtollige*

---

[1]) D. J. HISSINK, Trans. Faraday Soc. 20, 551 (1924-'25); P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (1932).
D. J. HISSINK, Zeits. Pflanzenernähr. Düng. A 4, 137 (1925).

*Ca-acetaat* met $\pm 200$ cc water, het nog aanwezige $Ca^{\cdot\cdot}$, dan blijkt dit een niet te analyseeren hoeveelheid te zijn. Noriet heeft dus een hooge adsorptie-capaciteit, doch een zeer lage uitwisselings-capaciteit. Het geadsorbeerde electrolyt wordt door geringe hoeveelheden water vrijwel volledig uitgewasschen.

Daarom zijn alle proeven (over anionen-adsorptie bijv.), welke genomen zijn volgens de schudmethode, gevolgd door analyse van de bovenstaande vloeistof, geen maatstaf ter beantwoording van de vraag, of de betrokken ionen in uitwisselbare positie worden vastgelegd. Eveneens zijn alle methoden ter bepaling van de uitwisselings-capaciteit, berustende op het zoo juist genoemde beginsel, foutief.

Speciaal met betrekking tot de methoden van VAGELER en HISSINK, zijn er dan nog bedenkingen aan te voeren tegen de juistheid der mathematische bewerkingen, noodig om uit de analyse-cijfers de uitwisselings-, resp. de adsorptie-capaciteit te berekenen. Wij willen hier echter niet op ingaan en volstaan met een verwijzing naar de literatuur. [1])

Verder willen wij onbesproken laten, welke der beide cijfers voor de bodem- en landbouwkunde het belangrijkst is. In elk geval is het noodzakelijk, dat men er een scherp onderscheid tusschen maakt.

Men ziet verder bij de enkele kleisoorten, waarvan de uitwisselings-capaciteit ook bij hoogere en lagere pH-waarden werd bepaald, dat daarbij niet meer zoo goed aan de formule van LANGE-VERWEY wordt voldaan. De oorzaken hiervan zijn waarschijnlijk van chemischen aard. Wij zullen ons van verdere beschouwingen hierover onthouden, aangezien deze een te sterk speculatief karakter zouden moeten hebben.

De uitwisselings-capaciteit bij de hoogere pH-waarden werd na percolatie met $NH_4$-acetaat buffers bepaald. Deze waarde bij pH 8,4 is wat lager uitgevallen dan bij pH 7,8 voor Ca-

---

[1]) P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens 1932.
P. KÖTTGEN, Zeitschr. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. A 32, 320 (1933). Commentaar hierop: F. ALTEN en B. KURMIES, Beih. Angew. Chemie, no 21 (1935).

acetaat. Vermoedelijk is dit geen essentiëel verschil. Bij het uitwasschen van de resteerende buffer na bereikt evenwicht liep de buis nl. troebel door, de klei was gepeptiseerd. Daardoor is de uitwisselings-capaciteit te laag geworden. Het was beter geweest niet met water, doch met alcohol uit te wasschen, waardoor de peptisatie kon worden voorkomen. Wij hebben het echter niet noodig geoordeeld de proef te herhalen, aangezien de verschillen toch klein waren.

Wij merken nog op, dat ook in de hoogere en lagere pH-gebieden dezelfde tendenz van verandering wordt waargenomen.

Verder moeten wij nog een enkel woord aan de humuscurven wijden. Men ziet, dat beide bij omstreeks pH 7,0 vlak gaan loopen. Dit zou er dan op wijzen, dat in dit gebied volledige verzadiging optreedt, hetgeen een steun is voor de opvatting, dat humus zich als een echt zuur gedraagt. Daar overigens het humusvraagstuk een ingewikkeld en groot probleem vormt, zullen wij van verdere analyse dezer cijfers afzien.

Wij hebben dus gezien, dat de uitwisselings-capaciteit toeneemt met toenemende OH'-concentratie. Het verband tusschen deze twee grootheden wordt in vele gevallen met absolute, in andere gevallen met voldoende nauwkeurigheid weergegeven door de formule van LANGE–VERWEY. Wij hebben ook reeds gezien, dat deze formule werd afgeleid voor den opbouw eener elektrolytische dubbellaag aan een oppervlak.

Wij meenen nu, dat het geoorloofd is, uit onze proeven te concludeeren, dat aan kleideeltjes ook een dubbellaag voorkomt, waarvan de binnenlaag bestaat uit OH-ionen en de buitenlaag uit kationen. De binding der anionen van de binnenlaag is niet alleen een gevolg van zuivere coulombsche krachten, maar draagt ook nog een specifiek karakter. De anionen moeten nl. in het kristalrooster passen, hetgeen gewoonlijk alleen het geval is, wanneer deze ionen bouwsteenen van het rooster zijn. Zij kunnen alleen door andere passende ionen worden verdrongen. De binding aan het oppervlak is zeer hecht, zoodat geen noemenswaardige dissociatie optreedt.

Zooals reeds vermeld, is het voor de morphologische beschrijving van het deeltjes-oppervlak een kwestie van gezichtspunt; of men het oppervlak wil beschouwen als een wand met een electrische dubbellaag dan wel als een polyvalent anion [1]).

Er moet nadrukkelijk op gewezen worden, dat de voorstelling van een dubbellaag niet principiëel verschilt van die, waarbij men zich het kleideeltje als een polyvalent ion denkt, en het is wellicht nuttig dit nader toe te lichten.

Zooals bekend, zijn de ionen in een oplossing niet volkomen regelmatig verdeeld. De oplossing bezit een zekere structuur. Om een negatief ion bevinden zich meer positieve dan negatieve ionen. Er bevindt zich dus een ionen-atmosfeer om elk ion. DEBYE en HÜCKEL hebben nu het potentiaalverloop in deze ionen-atmosfeer kunnen berekenen. Zij konden de oplossing van de in de afleiding voorkomende differentiaalvergelijking alleen vinden door invoering van bepaalde vereenvoudigende veronderstellingen.

Het experimenteele onderzoek heeft bewezen, dat voor laagwaardige ionen aan deze veronderstellingen inderdaad met voldoende nauwkeurigheid is voldaan, maar dat voor hoogerwaardige ionen de afwijkingen te groot worden. Vat men nu het kolloid op als een polyvalent ion, dan kan men dus de oplossing van DEBYE en HÜCKEL hiervoor niet gebruiken.

HANS MÜLLER [2]) is er nu in geslaagd een algemeene oplossing voor de differentiaalvergelijking te geven met behulp van een half-grafische methode. Hij heeft dit aan metingen van FREUNDLICH en ZEH gecontroleerd en gevonden, dat de berekende $\zeta$–C curven zeer goed met de gevondene overeenstemden. De beschouwingen, die DEBYE en HÜCKEL voor de ionenatmosfeer hebben gegeven, gelden dus in principe even goed voor de dubbellaag van een kolloid. Ook HARTLEY [3]) doet een algemeene oplossing aan de hand en komt dan tot de conclusie, dat de ionen-atmosfeer van DEBYE en HÜCKEL volkomen iden-

---

[1]) H. R. KRUYT, Colloidal Electrolytes. A general discussion held by the Faraday Society, London (1935).

[2]) H. MÜLLER, Koll. Beih. 26, 287 (1928).

[3]) G. S. HARTLEY, Trans. Faraday Soc. Colloidal Electrolytes (1935).

tiek is met de diffuse dubbellaag van GOUY.

In het potentiaal-verloop van het deeltje naar de vloeistof kan men dan ook geen principiëel verschil zien tusschen eenerzijds het Ca-zout van het klei-zuur (Tonsäure) en anderzijds het klei-kolloid met Ca-ionen in de buitenlaag.

Wij geven echter de voorkeur aan het opereeren met de dubbellaag, omdat hierdoor het overzicht der waargenomen verschijnselen verbeterd wordt, zooals uit het volgende hoofdstuk zal blijken.

# HOOFDSTUK II

Wij hebben in het vorige hoofdstuk gezien, dat uit de literatuur-gegevens met groote waarschijnlijkheid kon worden opgemaakt, dat klei een dubbellaag bezit, waarvan het binnenbelegsel door $OH'$ wordt gevormd. Nadat uit eigen onderzoekingen gebleken was, dat de gevonden cijfers goed door de formule van LANGE-VERWEY konden worden weergegeven, (aangenomen dat de binnenlaag uit $OH'$ bestaat), werd deze waarschijnlijkheid tot practische zekerheid. Er is verder nadrukkelijk de aandacht op gevestigd, dat in de moderne kolloidchemie geen principiëel onderscheid meer wordt gemaakt tusschen een dubbellaag volgens FAJANS, KRUYT en anderen en een ionen-atmosfeer volgens PAULI.

Dat wij niettemin voor onze beschouwingen uitgaan van de dubbellaag-theorie, geschiedt uitsluitend, omdat deze zienswijze ons veroorlooft de waargenomen verschijnselen gemakkelijk te overzien. Deze zienswijze werd op klei het eerst door WIEGNER en medewerkers gedetailleerd toegepast, en het succes was al dadelijk zeer groot, niettegenstaande in dien tijd een nauwkeurige kennis van opbouw en eigenschappen der dubbellaag nog niet was verkregen. Terwijl wij ons dus in de hoofdzaken geheel aan de beschouwingen van de Zürichsche school houden, kunnen wij voor bepaalde details zekere modificaties voorstellen, die het overzicht nog verbeteren.

Wij zullen nu in het volgende enkele verschijnselen bespreken, om aan te toonen, dat zij met de dubbellaag-theorie zeer eenvoudig te begrijpen zijn.

Zooals algemeen bekend is, verloopt de tegen-ionen-uitwisseling bij klei zeer snel [1]). Bij onze percolatie-proeven bleek

[1]) O.a. D. J. HISSINK, Trans. Faraday Soc. 20, 551 (1924/25).
N. C. CERNESCU, Diss. Zürich 1933.
H. KAPPEN, Die Bodenazidität, 1929.

dit echter niet altijd. Door de percolatie moest nl. van een H-klei een Ca-klei worden gemaakt. Wanneer hierbij alleen de gewone verdringing van $H^{\cdot}$ door $Ca^{\cdot\cdot}$ plaats heeft, zou het evenwicht zich snel moeten instellen.

Wij vonden echter, dat pas na vele uren percoleeren, waarbij groote hoeveelheden vloeistof noodig waren (1,5–3 ltr), evenwicht werd bereikt, en in een speciale percolatieproef werd dit nog eens nauwkeuriger nagegaan.

Hierbij werd een H-klei gepercoleerd met Ca-acetaat 0,05 N, pH 7,8. Van elke 50 cc, die in ± 20 minuten doorliep, werd de pH bepaald en tegen den tijd als abscis afgezet (fig. 3).

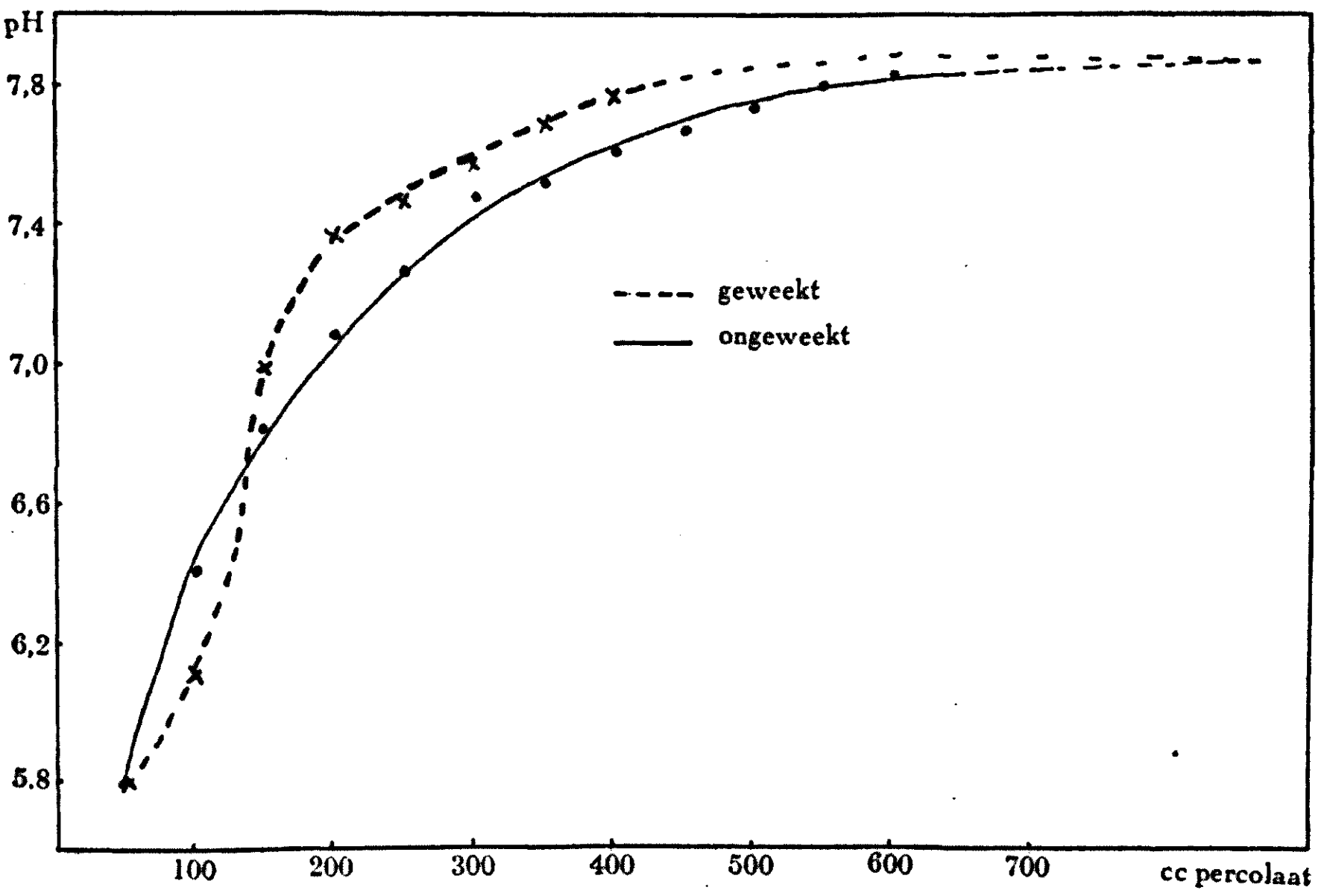



Fig. 3

Nu zijn de proeven, waaruit de groote snelheid der uitwisseling bleek, genomen uitgaande van een klei-suspensie, terwijl wij gedroogde, gemalen klei gebruikten. De mogelijkheid bestond dus, dat onze langzame evenwichts-instelling veroorzaakt werd door diffusie-moeilijkheden. Daarom werd een tweede serie bewerkt, nadat de klei in de percolatiebuis 24 uur in water

had gestaan. Men ziet, dat dit inderdaad verschil uitmaakt, vooral in den eersten doorloop. Wij komen hierop later terug.

Na ± 5 uur werd met percoleeren opgehouden, uitgewasschen en door verdringing met HCl het uitwisselbare Ca·· bepaald. Gevonden werd, dat deze klei bij pH 7,8 22 me bevatte, terwijl de uitwisselings-capaciteit 28 me bedroeg. Het eindpunt was dus na percolatie met 700 cc nog niet bereikt.

Men ziet trouwens uit vele grond-analyse-voorschriften, dat het evenwicht zich niet momentaan instelt. Zoo moet bij de kaliloog-titratie bij de kalktoestands-bepaling volgens HUDIG [1]) 16 uur, bij de bepaling van de hydrolytische aciditeit volgens KAPPEN [2]) één dag en bij de bepaling volgens HISSINK [3]) 3 dagen gewacht worden.

De verklaring wordt gewoonlijk gezocht in diffusie-moeilijkheden, maar dit lijkt ons niet de eenige factor, die de langzame evenwichts-instelling veroorzaakt. Naar onze meening is zelfs de hoofdoorzaak te zoeken in het feit, dat er een dubbellaag moet worden opgebouwd. Immers na de behandeling met HCl heeft de klei nog maar een fractie van de actieve plekken met OH′ bezet. Wil men nu bij pH 7,8 evenwicht bereiken, dan moet een groot deel van de dubbellaag worden opgebouwd en hiervoor is tijd noodig.

Deze meening wordt door de volgende argumenten gesteund.

1. Heeft men een Ca-klei gekregen en moet na het uitwasschen met water het geadsorbeerde Ca·· door HCl worden verdrongen, dan is de verdringing reeds na percolatie met ± 300 cc 0,05 N HCl, dat in ongeveer twee uur doorloopt, volledig. De diffusie-moeilijkheden zijn hierbij naar onze meening nagenoeg dezelfde als bij de eerste percolatie en toch is het proces betrekkelijk snel afgeloopen. Er behoeft *nu* nl. geen dubbellaag te worden opgebouwd.

Men zou hiertegen kunnen aanvoeren, dat het H-ion zeer snel diffundeert, maar deze diffusie-snelheid is niet zóóveel

---

[1]) J. HUDIG en C. W. G. HETTERSCHY, Landw. Jahrb. 59, 687.
[2]) H. KAPPEN, Die Bodenazidität, 92, 1929.
[3]) D. J. HISSINK, Trans. Faraday Soc. 20, 551, (1924/25).

grooter dan die der andere kationen, als men uit hun verschil in transportsnelheid zou verwachten. De hooge loopsnelheid van het H-ion hangt dan ook met andere factoren samen [1]).

2. VAN DER MAREL [2]) heeft ook gevonden, dat, uitgaande van een natuurlijken grond, veel Ca-acetaat noodig was, om evenwicht te bereiken. Om daarna het $Ca^{\cdot\cdot}$ met $NH_4^{\cdot}$ $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ enz. te verdringen, bleek veel minder percolatie-vloeistof noodig te zijn. Men ziet, dat wanneer er geen $H^{\cdot}$, maar andere „trage" ionen worden gebezigd, de verdringing veel sneller geschiedt, wanneer geen dubbellaag behoeft te worden opgebouwd.

3. De opbouw der binnenlaag moet geschieden in een milieu met zeer lage OH-ionen-concentratie ($10^{-5}$). Het is dus duidelijk, dat dit veel langzamer geschiedt dan de gewone basenuitwisseling, waar met concentraties van ongeveer normaal wordt gewerkt.

Wij moeten hierbij opmerken, dat uitkomsten van percolatieproeven zich niet goed leenen tot het trekken van conclusies omtrent de snelheid der daarbij betrokken reacties. Men moet nl. rekening houden met diffusie-moeilijkheden, waarvan men den invloed niet quantitatief kan overzien. Het wil ons echter voorkomen, dat in één en dezelfde percolatie-buis-vulling deze invloed door een nagenoeg constante factor kan worden weergegeven. Bovendien zijn alle gegevens over soortgelijke analysen in goede overeenstemming met elkaar. Is deze veronderstelling juist, dan kan men het groote verschil in snelheid, waarvan boven sprake was, alleen door de aldaar gegeven uiteenzetting verklaren. Zij volgt ongedwongen uit de voorstelling, dat klei omgeven is door een dubbellaag met $OH'$ binnen.

Is het echter niet juist, dat de diffusie-moeilijkheden onder onze proef-omstandigheden nagenoeg constant zijn en wil men dan vasthouden aan de gebruikelijke verklaring van het geconstateerde verschil in reactie-snelheid, dan moet men het laten bij de mededeeling, dat de verklaring gezocht moet worden

---

[1]) J. EGGERT, Lehrbuch d. Physik. Chemie, 368 (1931).
[2]) H. W. VAN DER MAREL, Diss. Wageningen, 1935.

in de richting van diffusie-moeilijkheden. Men kan dan geen verdere inlichtingen geven over de kwestie, waarom die diffusie-moeilijkheden in eenzelfde vulling zoo sterk variëeren, terwijl het eveneens onmogelijk is om iets te zeggen over de richting en grootte dier veranderingen. Deze opvatting is dus minder vruchtbaar dan de onze.

Het groote nut van de dubbellaag-theorie komt verder tot uiting, wanneer men de *coagulatie-verschijnselen* wil trachten te begrijpen. Omdat de coagulatie niet alleen theoretisch, maar ook voor de bodem- en landbouwkunde van groot practisch belang is, is het nuttig deze verschijnselen hier uitvoerig te bespreken.

Men ontmoet in de bodem- en landbouwkundige literatuur een groote verwarring op dit gebied, terwijl niet alleen in de chemie der overige kolloiden, maar ook in die der bodemkolloiden het coagulatie-verschijnsel uitvoerig is bestudeerd en bevredigend kan worden overzien. Deze zonderlinge tegenstelling moet een ieder opvallen, die zich met bodemkundige vraagstukken bezighoudt. Wij meenen haar als volgt te kunnen verklaren.

De theorie der coagulatie van FREUNDLICH (ontlading door adsorptie van tegengesteld geladen ionen) heeft in haar eenvoud een groote bekoring en wordt dan ook door vele kolloidchemici in de practijk nog aangehangen. De dubbellaag-theorie over de coagulatie werd in de bodemkunde door de Zürichsche school ingevoerd. In het middelpunt dezer beschouwingen staat de hydratatie-graad der ionen[1]). WIEGNER en medewerkers baseerden zich op de toenmaals bekende cijfers hierover. Later is gebleken, dat die cijfers niet heelemaal juist waren, zoodat ook de consequenties van de oude beschouwingen niet meer in detail juist zijn. Uit den aard der zaak wordt dit door WIEGNER en medewerkers ook wel ingezien, maar bij velen, die op het

---

[1]) Het schijnt, dat de invloed der hydratatie het eerst door WO. OSTWALD is erkend. De theoretische en experimenteele uitwerking is echter de verdienste van WIEGNER en medewerkers (PAULI–VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide 137 (1929).

werk van deze onderzoekers en hun theorieën voortbouwden en op practische problemen toepasten, is dit nog niet voldoende doorgedrongen. De combinatie van de onjuiste theorie van FREUNDLICH en de verkeerd gehanteerde theorie van WIEGNER c.s. heeft de bovengemelde verwarring gesticht.

Wij zullen daarom eerst kort uiteenzetten, wat men onder hydratatie heeft te verstaan [1]) en daarna de coagulatie bespreken op basis van de dubbellaag-theorie, alsmede den invloed der hydratatie.

De watermoleculen zijn dragers van een electrischen dipool en zullen dus in het electrisch veld van een ion een zekere oriëntatie ondergaan. De mate waarin en de afstand waarover die oriëntatie plaats vindt, is een maat voor de hydratatie van het ion. Het is duidelijk, dat de overgang van georiënteerde naar volledig ongeoriënteerde watermoleculen geleidelijk geschiedt, zoodat de bepaling van de hydratatie moet berusten op een conventioneel bepaalde grens, d.w.z. afhankelijk van de gekozen analyse-methode zal men voor een ion een grootere of kleinere hydratatie vinden. Het is echter zeker, dat de oriëntatie afhangt van de veldsterkte om het ion, en daarom kan men in het algemeen zeggen, dat zij toeneemt bij toenemende waardigheid en bij gelijke waardigheid afneemt met toenemende ionen-straal.

De eerste hydratatie-cijfers werden bepaald door WASHBURN en later door RIESENFELD en REINHOLD [2]) herhaald. Zij bepaalden hiertoe de concentratie-veranderingen van een indifferente stof (bijv. saccharose) in de electroden-ruimten, nadat een bekende hoeveelheid ion was getransporteerd. Zij gingen dus uit van het idee, dat de ionen door een soort watermantel waren omgeven, welke bij hun electrische overvoering mede werd getransporteerd. Aldus werd gevonden:

---

[1]) Uitvoeriger zie C. ROBINSON, Diss. Utrecht, 1933.
[2]) RIESENFELD en REINHOLD, Z. Physik. Ch. 66, 672 (1919).
Geciteerd door G. HAGER, Handb. Bodenlehre 7, 61 (1931).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Li^{\cdot}$ | 120 | $Mg^{\cdot\cdot}$ | 2.20 |
| $Na^{\cdot}$ | 66 | $Ca^{\cdot\cdot}$ | 2.14 |
| $K^{\cdot}$ | 17 | | |
| $Rb^{\cdot}$ | 14 | | |
| $Cs^{\cdot}$ | 13 | | |

Dit beteekent, dat een Li-ion 120 moleculen water meevoert, waaruit geconcludeerd wordt, dat zijn watermantel uit 120 moleculen bestaat.

Men ziet uit deze tabel, dat het tweewaardige Ca-ion met een straal ongeveer gelijk aan die van het Na-ion, volgens deze analyse zwakker gehydrateerd is. Dit is echter in tegenspraak met de opvatting, dat de hydratatie-graad bepaald wordt door de sterkte van het electrisch veld om het ion. Wij zullen in het midden laten, hoe deze afwijking kan worden verklaard uit de analyse-methode, maar moeten wel de gevolgtrekking maken, dat deze uitkomsten niet juist kunnen zijn.

REMY [1]) bepaalde de hydratatie met een andere analyse-methode en vond:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H^{\cdot}$ | 11 | $Mg^{\cdot\cdot}$ | 13,3 |
| Li. | 12,6 | $Ca^{\cdot\cdot}$ | 10,– |
| $Na^{\cdot}$ | 8,4 | $Sr^{\cdot\cdot}$ | 8,3 |
| $NH_4^{\cdot}$ | 4,4 | $Ba^{\cdot\cdot}$ | 4,1 |
| $K^{\cdot}$ | 4,0 | | |

Bij vergelijking met de vorige tabel ziet men in de eerste plaats, dat de absolute waarden veel kleiner zijn, verder dat binnen de gelijkwaardige reeksen dezelfde volgorde wordt gevonden en tenslotte, dat inderdaad $Ca^{\cdot\cdot}$ sterker is gehydrateerd dan $Na^{\cdot}$.

Wij achten de cijfers van REMY juister dan die van RIESENFELD en REINHOLD en wel om de volgende redenen:

1. De analysen werden gedaan in een tijdsperiode, waarin het electrisch gedrag der ionen veel beter bekend was, zoodat het experiment op hechtere theoretische basis kon rusten, dan in den tijd van RIESENFELD en REINHOLD het geval was.

---

[1]) REMY (1927) geciteerd door P. SZIGETI, Koll. Beih. 38, 104 (1934).

2. Zij zijn in overeenstemming met de verwachting omtrent het verschil tusschen de 1– en 2-waardige kationen.

3. Speciaal met betrekking tot onze vraagstukken, veroorloven zij een consequente toepassing der theorie, hetgeen bij gebruik van de cijfers van RIESENFELD en REINHOLD niet het geval is. Zooals aanstonds blijken zal, geven de laatstgenoemde cijfers aanleiding tot tegenstrijdigheden, zoowel volgens onze beschouwings-wijze als volgens die der Zürichsche school.

Toen JENNY [1]) en GALLAY [2]) hun beschouwingen schreven over den invloed der verschillende kationen bij de vlokking en omwisseling, waren de cijfers van REMY nog niet bekend. Zij gebruikten dus de oude cijfers, volgens welke het Ca-ion „droger" zou zijn dan het K- en zelfs het Na-ion. Deze beschouwingen hebben tot in den laatsten tijd nog doorgewerkt.

Zooals WIEGNER [3]) opmerkt, moet men de term hydratatie [4]) niet letterlijk opvatten, maar beschouwen als een vereenvoudigde en samenvattende uitdrukking van de electrische eigenschappen van het ion. Men ontmoet echter nog heel vaak de letterlijke opvatting. Zoo gaf JENNY [5]) in een vrij recent artikel nog de volgende beschouwing. Het tegen-ion wordt electrostatisch aan de binnenlaag gebonden. Hoe grooter de afstand tusschen beiden is, hoe geringer de coulombsche aantrekking. Daar een Li-ion een dikken en het Cs-ion een dunnen watermantel heeft, zal het Li-ion den wand niet zoo dicht kunnen naderen, daarom zwakker worden gebonden en dus relatief zwakker inwisselen dan het Cs-ion. Dit wordt experimenteel ook gevonden, maar de onjuistheid der redeneering blijkt direct, wanneer men haar voor de vergelijking van een- en tweewaardige ionen gebruikt.

Tijdens een voordracht, gehouden op het Bodemkundig Con-

---

[1]) H. JENNY, Koll. Beih., 23, 463 (1927).
[2]) R. GALLAY, Koll. Beih. 21, 461 (1925).
[3]) Trans. 3d Int. Congress Soil Science, Oxford 1935, Vol. c.
[4]) Het begrip hydratatie werd in de physische chemie ingevoerd, om de abnormale overvoersnelheden der ionen, als mede het afwijkend gedrag der sterke electrolyten te verklaren. Men geeft er echter tegenwoordig de voorkeur aan, ook deze verschijnselen direct uit de electrische eigenschappen te verklaren.
[5]) H. JENNY, Journ. Phys. Chem. 36, 2217 (1932).

gres te Oxford in 1935, deelde WIEGNER mede, dat hij gaarne bereid was de term hydratatie niet meer te gebruiken, wanneer men een betere uitdrukking kon vinden. Wij meenen nu inderdaad de verschijnselen beter te kunnen beschrijven, wanneer wij uitgaan, niet van het afgeleide begrip hydratatie, doch in het middelpunt der beschouwingen de electrische eigenschappen zelve plaatsen, en wel in de eerste plaats de *lading* en verder de *polariseerbaarheid* van het ion. Wij zullen dan ook in het volgende trachten de omwisselings- en coagulatie-verschijnselen te beschrijven uitgaande van deze twee eigenschappen, zonder in onze beschouwingen de hydratatie der ionen te betrekken.

Wij beginnen dan met de opvallende uitzonderingspositie, die het waterstof-ion bij de omwisseling inneemt. Algemeen wordt gevonden, dat het H-ion sterk inwisselt en zelf moeilijk door andere ionen wordt verdrongen. Zoo vermeldt RAMANN [1]), dat een permutiet, die nog de helft der oorspronkelijke metaalkationen bezat, door 26-malige behandeling met normaal KCl slechts 2% van de uitwisselbare waterstof had afgegeven.

GEDROIZ [2]) maakt een zuiveren Ba-grond en schudde 10 g hiervan met 100 cc 0,01 N oplossing van NaCl, $CaCl_2$ en HCl. Na twee dagen bleken de volgende hoeveelheden $Ba^{\cdot\cdot}$ verdrongen te zijn, resp. 0,041; 0,165; 0,706 g per 100 g grond. Men ziet hieruit, dat weliswaar het H-ion sterker verdringt dan de beide andere, doch we vinden slechts de verhouding 1 : 4 : 17, terwijl men uit de gegevens van RAMANN een geheel anderen indruk krijgt. Het komt ons dan ook waarschijnlijk voor, dat deze resultaten toegeschreven moeten worden aan diffusie-belemmeringen, die men bij permutieten verwachten kan (CERNESCU).

Ook JENNY [3]) heeft dit verschijnsel onderzocht. Hij vond, dat H-Putnam-klei tegen KCl een symmetrie-waarde had van 15%, d.w.z. wanneer 100 g H-Putnam-klei met bijv. 50 me uitwisselbare $H^{\cdot}$ werd geschud met een KCl-oplossing, bevattende 50 me $K^{\cdot}$, dan werd 15% der H-ionen, d.i. dus 7,5 me $H^{\cdot}$ uitge-

[1]) E. RAMANN, Zeits. Pflanzenernähr. A 4, 218 (1925), gecit. door A. GEHRING, Handb. Bodenlehre 8, 240 (1931).
[2]) K. K. GEDROIZ, Koll. Beih. 381 (1931).
[3]) H. JENNY, Journ. Phys. Chem. 36, 2217 (1932).

wisseld. Voor bentoniet was deze waarde 18%, en voor permutiet 8%. Ook hieruit blijkt dus, dat het H-ion niet zóó heel moeilijk wordt verdrongen.

Toch ontmoet men in de bodemkundige literatuur nog vaak de meening, dat het H-ion bij de basen-uitwisseling een zeer bijzondere rol speelt [1]). Tevens ontmoet men dan de hulphypothesen, die de groote verdringings-energie van het H-ion aannemelijk moeten maken, terwijl de achtergrond van dit alles de hydratatie-theorie van WIEGNER is.

Volgens de hydratatie-theorie moet het kleine H-ion een zeer grooten watermantel hebben en dus zwak inwisselen, zelfs nog zwakker dan $Li^{\cdot}$ en $Na^{\cdot}$. Om het geconstateerde tegendeel te kunnen verklaren, veronderstelde men, dat het zeer kleine H-ion zich zóó snel verplaatst, dat het als het ware door zijn watermantel „heenschiet". Hiermede is dan de groote verdringings-energie verklaard. Eenmaal geadsorbeerd neemt het dan zijn watermantel weer aan, en in overeenstemming hiermede vindt men voor een H-permutiet een zeer hoog watergehalte, hooger dan voor Li-permutiet [2]).

Toch is de redeneering niet heelemaal sluitend, want als het geadsorbeerde H-ion zijn grooten watermantel weer heeft aangenomen, dan moet het volgens de hydratatie-theorie ook zwakker worden vastgehouden en dus gemakkelijker uitgewisseld kunnen worden dan $Li^{\cdot}$. Dit wordt echter *niet* gevonden. Het geadsorbeerde H-ion is moeilijker te verdringen dan $Li^{\cdot}$.

Gebruikt men de cijfers van REMY, dan heeft het H-ion een zeer kleinen watermantel, zoodat men, uitgaande hiervan, het gedrag van het H-ion volgens de hydratatie-theorie kan begrijpen, zonder dat het noodig is, eenige hulp-hypothese in te voeren.

Niettegenstaande op deze wijze de hydratatie-theorie, bij gebruik der nieuwe cijfers, dus zeer goed in staat is de uitzonde-

---

[1]) G. HAGER, Handb. Bodenlehre 7, 61 (1931).
H. KAPPEN, Die Bodenazidität 134 en 135 (1929).
A. STEBUTT (Lehrb. der allgemeinen Bodenkunde 215, (1930)) wijdt er zelfs een geheele paragraaf aan.

[2]) H. JENNY, Koll. Beih. 23, 463 (1927).

ringspositie van het H-ion in het juiste licht te beschouwen, verkiezen wij toch de volgende zienswijze. De voordeelen hiervan zijn dan niet zoozeer gelegen in de verklaring van het uitzonderlijk gedrag der H-ionen bij de omwisseling, (waarvan men zich blijkens het bovenstaande overdreven voorstelling moet maken), als wel in het begrijpen van hun gedrag bij de coagulatie. Onze zienswijze maakt het dan mogelijk, beide uitzonderingsposities uit één algemeen standpunt te overzien.

Uit het medegedeelde in hoofdstuk 1 brengen wij dan in herinnering, dat de dubbellaag opgebouwd, d.w.z. de lading van de binnenlaag verhoogd wordt bij verhooging van de OH-ionen-concentratie der evenwichts-vloeistof. Maar dan moet omgekeerd aanzuren daarvan, afbraak van de dubbellaag beteekenen, d.w.z. het H-ion van het toegevoegde zuur vormt met $OH'$ van de binnenlaag water, en op die plaats is de dubbellaag vernietigd. Gezien de sterke bindings-neiging tusschen H- en OH-ionen is het dan zonder meer duidelijk, dat de H-ionen de andere kationen sterk kunnen verdringen. Omgekeerd worden de gebonden H-ionen moeilijk door andere vervangen, ook alweer, omdat zij door de OH-ionen van de binnenlaag sterk worden gebonden. Hoe men zich een dubbellaag OH-H moet voorstellen, komt in het derde hoofdstuk uitvoerig ter sprake.

Aangezien bij veranderende pH de dubbellaag wordt afgebroken of opgebouwd, bestaat de mogelijkheid, dat dit een schijnbare niet-equivalentie tengevolge zou hebben. Daarom hebben wij de volgende proeven gedaan.

Eerst werd Ca-klei gemaakt door herhaalde decantatie met $\pm$ 0,1 N Ca-acetaat. Daarna werd uitgewasschen met water, totdat de suspensie zeer traag bezonk. Vervolgens werd de klei gedroogd en gemalen. 50 g hiervan, waarin 15,95 me $Ca^{\cdot\cdot}$, werd gemengd met 400 g kwartszand en in een wijde percolatiebuis gebracht. Eerst werd met 600 cc water gepercoleerd, om de laatste resten Ca-acetaat te verwijderen. Daarna werd met zeer verdund HCl gepercoleerd tot een totale hoeveelheid van 8,96 me $H^{\cdot}$. De laatste rest werd met water doorgespoeld. pH van de laatste afloop werd gemeten; pH = 7,6. Van het

totale percolaat werd een evenredig deel op $Ca^{\cdot\cdot}$ geanalyseerd, een ander deel met loog tegen phenolphtaleïne getitreerd. Aldus werd gevonden (me):

| | | |
|---|---|---|
| Uitgewisseld $Ca^{\cdot\cdot}$ . . . . | 5,44 | analyse v. h. percolaat |
| Restant $H^{\cdot}$ . . . . . | 4,00 | |
| Totaal. . . . . | 9,44 | |
| Toegevoegd $H^{\cdot}$ . . . . . | 8,96 | |

Men ziet, dat binnen redelijke grenzen equivalentie aanwezig is.

Ook het omgekeerde experiment werd uitgevoerd, waarbij werd uitgegaan van H-klei. Dit werd gepercoleerd met $Ca(NO_3)_2$ of Ca-acetaat, beide 0,5 N. In het percolaat werd door titratie tegen phenolphtaleïne, het uitgewisselde zuur bepaald. Daarna werd uitgewasschen en door HCl het geadsorbeerde Ca verdrongen en bepaald. Aldus werd gevonden:

| | | |
|---|---|---|
| 10 g: | | |
| uitgewisseld $H^{\cdot}$ . . . . . | 2,18 me | Ca-nitraat |
| geadsorbeerd $Ca^{\cdot\cdot}$ . . . . | 1,84 me | |
| uitgewisseld $H^{\cdot}$ . . . . . | 2,96 me | Ca-acetaat |
| geadsorbeerd $Ca^{\cdot\cdot}$ . . . . | 2,54 me | |
| 5 g: | | |
| uitgewisseld $H^{\cdot}$ . . . . . | 1,14 me | Ca-nitraat |
| geadsorbeerd $Ca^{\cdot\cdot}$ . . . . | 0,97 me | |
| uitgewisseld $H^{\cdot}$ . . . . . | 1,50 me | Ca-acetaat |
| geadsorbeerd $Ca^{\cdot\cdot}$. . . . | 1,26 me | |

Ook hier ziet men equivalentie, want de kleine verschillen kunnen door een titratiefout verklaard worden. De titratie geschiedde nl. tegen phenolphtaleïne, dat omslaat bij pH $\pm$8,5, zoodat te hooge titratie-waarden worden gevonden. Het bij de percolatie opgenomen $CO_2$, werd via de uitkomst van een blanco-proef in rekening gebracht.

Men ziet dus, dat dit resultaat geheel in overeenstemming is met de verwachting. Ook bij opbouw en afbraak van de dubbellaag verloopt de uitwisseling volkomen equivalent. De rol van het Al willen wij hier maar buiten beschouwing laten.

Wij komen nu tot de bespreking der coagulatie-verschijnselen. De onderzoekingen van GALLAY [1]) en TUORILA [2]), beiden leerlingen van WIEGNER, hebben geleerd, dat het verschijnsel zeer ingewikkeld is. Toch blijkt het mogelijk een zekere ordening te scheppen, maar hiermede is het laatste woord over deze kwestie zeker niet gezegd. Ook in dit opzicht is de dubbellaagtheorie zeer vruchtbaar gebleken; zij werd ook hiervoor het eerst door WIEGNER en medewerkers toegepast.

De vlokking kan in het algemeen op twee oorzaken berusten [3]):

1. *Coagulatie*, waarbij de deeltjes met behoud van hun individualiteit tot grootere agglomeraten (polyonen volgens ZSIGMONDY) aaneenkleven. Hiervoor is de electrokinetische potentiaal, $\zeta$, bepalend, zooals gewoonlijk wordt aangenomen (zie blz. 64).

De dispersiteits-graad van de disperse stof verandert door de coagulatie niet, alleen wordt de regelmatige verdeeling over het dispersie-middel opgeheven, d.w.z. het hydrodynamisch gedrag verandert, zonder dat de dispersiteit verandert.

2. *Vergroving* of veroudering, waarbij de grootere deeltjes aangroeien ten koste van de kleinere (rijping volgens OSTWALD in fotografische emulsies bijv.). Dit is dus inderdaad vermindering van den dispersiteits-graad. Het proces is irreversibel en wordt bepaald door de onderlinge verhouding der krachten, die eenerzijds trachten het oppervlak te verkleinen (grensvlakenergie), anderzijds het grensvlak zoo groot mogelijk trachten te maken (electrische energie van de dubbellaag). Verder wordt bij het ouder worden het kristalrooster volmaakter. Tengevolge hiervan vermindert het aantal actieve plekken en daarmede

---

[1]) R. GALLAY, Koll. Beih. 21, 461 (1925).
[2]) P. TUORILA, Koll. Beih. 27, 44 (1928).
[3]) E. J. W. VERWEY, Diss. Utrecht, 49, (1934).

het aantal geadsorbeerde potentiaal-gevende ionen, dus ook de lading van het deeltje [1]). Het versche sol verkeert, thermodynamisch beschouwd, in een meta-stabielen toestand.

Deze veroudering vindt echter in klei-suspensies practisch niet plaats, zooals blijkt uit het feit, dat er zeer oude kleien zijn, bijv. pliocene zeeklei, met een uitwisselings-capaciteit van meer dan 20 me per 100 g. Voor het volgende behoeven wij met de veroudering dan ook geen rekening te houden.

Wij nemen dus voorloopig aan, dat de coagulatie tot polyonen door de $\zeta$-potentiaal wordt beheerscht. Verder is het duidelijk, dat de dispersiteits-veranderingen geleidelijk geschieden. Hoe lager dus $\zeta$, hoe meer het sol gecoaguleerd is. Of men deze verandering met het bloote oog kan waarnemen, kan niet in het algemeen gezegd worden, maar dat doet er ook minder toe. Daalt $\zeta$ beneden een zekere waarde [2]), dan geschiedt de coagulatie snel en worden de polyonen groot genoeg om snel te bezinken. Hiervoor is een minimum-concentratie aan electrolyt noodig (vlokgrens of drempelwaarde).

$\zeta$ wordt bepaald door de dikte van de dubbellaag. Wordt de dikte grooter en blijft de lading gelijk, dan wordt ook de potentiaal grooter. Voor qualitatieve beschouwingen mag men de benaderende oude formule van HELMHOLTZ toepassen, hetgeen dan ook door WIEGNER [3]) is gedaan. $\zeta$ is recht evenredig met de dikte van de dubbellaag.

Er moet evenwel op gewezen worden, dat de verdeeling der kationen in het bewegelijke deel der dubbellaag niet is, zooals HELMHOLTZ, liever gezegd, PERRIN zich dat gedacht heeft. (Wij houden hier vast aan de algemeen aanvaarde opvatting, dat de HELMHOLTZ-dubbellaag een starre is, ofschoon volgens JANSSEN[4]) in de oorspronkelijke verhandeling, die hierover gaat, HELMHOLTZ duidelijk over een ruimtelijke ladingsverdeeling spreekt). Er zijn in den loop der tijden een aantal andere theorieën hier-

---

[1]) I. M. KOLTHOFF, Koll. Zeits. 68, 194 (1934); E. J. W. VERWEY en H. R. KRUYT, Z. Physik. Ch. A 167, 142 (1933).
[2]) S. MATTSON, Koll. Beih. 14, 227 (1922).
[3]) G. WIEGNER, Koll. Beih. Erg. Bd. 36, 341 (1925).
[4]) L. W. JANSSEN, Diss. Utrecht 1933.

over opgesteld, die wij niet in extenso zullen behandelen [1]).

Alle trachten zij het verband tusschen potentiaalsprong en concentratie der buitenoplossing quantitatief weer te geven. Men moet voor de toepassing dezer formules nu twee gevallen onderscheiden:

1. De potentiaal verandert geleidelijk met veranderende electrolyt-concentratie buiten.

2. De $\zeta$-c curve vertoont maxima en minima.

In het eerste geval heeft MÜLLER aangetoond, dat de formule van GOUY zeer goed kan worden gebruikt. Hij heeft verder een half-grafische methode uitgewerkt, met behulp waarvan hij uit de analytische gegevens van FREUNDLICH en ZEH curven heeft geconstrueerd, die geheel overeenstemmen met de experimenteel gevondene. Hiervoor moest hij een *constante deeltjeslading* aannemen.

De maxima en minima in de curven kan men dan verklaren door rekening te houden met de adsorptie van potentiaalgevend electrolyt, daar hierdoor de lading verandert. Voor klei mogen we dus onregelmatige curven verwachten, zoodra men in de buitenoplossing de $OH'$-concentratie verandert. Inderdaad leveren metingen van TUORILA het verwachte resultaat (zie blz. 66). Met de theorie van STERN moet het in beginsel mogelijk zijn, deze onregelmatigheden te begrijpen, maar wij willen dit vraagstuk tot nader order uitstellen.

Uit de formule van GOUY blijkt, dat verlaging van concentratie ook verhooging van $\zeta$ moet geven. De eenvoudigste weg om $\zeta$ te verlagen is nu de suspensie te verdunnen met electrolyt-vrij water. Dergelijke metingen zijn vaak gedaan. Wij noemen slechts die van NIERSTRASZ aan een congorubine-sol [2]). Inderdaad werd bij toenemende verdunning een geleidelijk toe-

---

[1]) G. GOUY, J. de Physique (4), 9, 457 (1910); Ann. de Physique (9), 7, 129 (1917).
D. L. CHAPMAN, Phil. Mag. (6), 25, 475 (1913).
K. F. HERZFELD, Physik. Z. 21, 28; 61 (1920).
P. DEBYE en E. HÜCKEL, Physik. Z. 24, 185 en 305 (1923), 25, 49 en 129 (1924).
O. STERN, Z. Elektrochemie, 30, 508 (1924).
H. MÜLLER, Koll. Beih. 26, 276 (1924).
G. S. HARTLEY, Trans. Faraday Soc. Colloidal Electrolytes 31 (1935).

[2]) C. A. NIERSTRASZ, Diss. Utrecht, 1933.

nemende kataphoretische snelheid gevonden, dus ook een toenemende $\zeta$. Hoogere $\zeta$ beteekent evenwel, dat op een bepaalden afstand van den wand een hoogere potentiaal aanwezig is, of in een beeld uitgedrukt: de dubbellaag is uitgerekt door de verdunning, de gemiddelde afstand van de tegen-ionen tot den wand is grooter geworden. Houdt men met deze ladings- en dikte-verandering rekening, dan kan verder de eenvoudige formule van HELMHOLTZ worden gebruikt.

Men kan nu waarnemen, dat een klei-suspensie door electrolyt-toevoeging gecoaguleerd kan worden, en wij moeten ons nu afvragen, wat daarbij eigenlijk gebeurt.

Volgens de oude theorie van FREUNDLICH worden hierbij de tegengesteld geladen ionen geadsorbeerd, daardoor wordt de lading van de deeltjes verminderd, resp. weggenomen. Komen nu de deeltjes door de Brownsche beweging bij elkander, dan zullen zij door gebrek aan afstootende krachten aaneenkleven. Deze theorie heeft steeds meer aanhangers verloren, hoewel zij door haar eenvoud zeer aantrekkelijk is. In 1929 werd zij in dezen vorm ook door FREUNDLICH zelf verlaten.

In de bodemkundige literatuur wordt zij evenwel nog vaak gebruikt, en daarom willen wij in het kort enkele bezwaren ertegen behandelen, terwijl voor een uitvoeriger discussie verwezen kan worden naar VERWEY en WEISER [1]).

De theorie van FREUNDLICH eischt, dat bij de vlokking het coagulum equivalente hoeveelheden der vlokkende (tegengesteld geladen) ionen bevat. Inderdaad meenden FREUNDLICH en medewerkers deze equivalentie uit hun eerste proeven hierover te mogen concludeeren. Latere metingen hebben hen hiervan teruggebracht. Daar echter volgens VERWEY deze laatste metingen met groote fouten waren behept, kan men aan deze experimenten geen beslissende waarde toekennen.

Verder eischt de theorie, dat de vlokking gepaard gaat met een vermindering van de vrije lading der deeltjes. Dit blijkt

---

[1]) H. B. WEISER in Alexander, Colloid Chemistry, I, 600 (1926).
E. J. W. VERWEY, Diss. Utrecht 1934.

echter niet het geval te zijn. Wij vermeldden reeds, dat de becijferingen van MÜLLER zeer goed uitkwamen voor een constante deeltjes-lading. Dat deze berekeningen in beginsel goed moeten zijn, blijkt wel hieruit, dat het mogelijk is met behulp daarvan te bewijzen, dat de gelijk geladen ionen weinig invloed hebben, terwijl voor de vlokkende kracht der verschillendwaardige ionen verhoudings-waarden worden berekend, die naar orde van grootte juist zijn.

Ook uit onderzoekingen van BULL en GORTNER [1]) wordt zeer waarschijnlijk gemaakt, dat afname van $\zeta$ niet veroorzaakt wordt door ladings-vermindering, dat integendeel deze lading dikwijls toeneemt. Dit is in overeenstemming met de omstandigheid, dat de uitwisselings-capaciteit van klei voor peptiseerende Na-ionen even groot is als voor coaguleerende Ca-ionen.

Wij stellen ons dan ook op het standpunt, dat door WIEGNER en medewerkers in de bodemkunde is ingevoerd, nl. dat men de coagulatie moet zien als een proces, dat afhankelijk is van $\zeta$, terwijl deze potentiaal op haar beurt afhangt van de dikte der dubbellaag. Terwijl echter de Zürichsche school veranderingen in dikte der dubbellaag ziet in samenhang met de hydratatie der daarin aanwezige ionen, zijn wij van meening, dat de hydratatie hier primair niets mee te maken heeft en zelf ook alleen een gevolg is van bepaalde electrische eigenschappen der dubbellaag-ionen.

Uit de metingen van GALLAY [2]) was gebleken, dat de vlokgrens der electrolyten vooral afhing van de kationen. De eenwaardige kationen vlokten zwak, de twee-waardige sterker en de drie-waardige nog sterker. Hetzelfde bleek uit de onderzoekingen van GEDROIZ [3]). Verder vond GALLAY, dat binnen de reeks der eenwaardige kationen de lyotrope reeks duidelijk naar voren kwam. De vlokgrens van $Li^{\cdot}$ was veel hooger dan die van $Cs^{\cdot}$, wanneer beide kationen als chloride waren toegevoegd.

Dit werd als volgt verklaard. Het Li-ion heeft een dikkeren

---

[1]) BULL en GORTNER, geref. door VERWEY l.c.
[2]) R. GALLAY, Koll. Beih. 21, 461 (1925).
[3]) K. K. GEDROIZ, Die Lehre vom Adsorptionsvermögen der Böden, Sonderdr. Koll. Beih., 1931.

watermantel dan het Cs-ion. Een dubbellaag, waarvan het buitenbelegsel uit hoog gehydrateerde ionen bestaat, zal dikker zijn, dan wanneer in het buitenbelegsel hoofdzakelijk laag gehydrateerde ionen voorkomen. Tengevolge daarvan zal dat buitenbelegsel dikker moeten zijn, dus volgens de formule van HELMHOLTZ ook $\zeta$ hooger zijn, wanneer de concentratie van beide ionen even groot is. Volgens de hydratatie-metingen van RIESENFELD en REINHOLD zouden de twee-waardige kationen zwak gehydrateerd zijn, zoodat de lage drempelwaarde hiervan ook duidelijk moet zijn.

Nu hebben wij er reeds op gewezen, dat de analyse-methode van RIESENFELD en REINHOLD onjuiste waarden oplevert voor de hydratatie. Gebruikt men dan ook de juiste cijfers van REMY, volgens welke de twee-waardige ionen sterker gehydrateerd zijn, dan wordt de boven gegeven verklaring onhoudbaar. Immers zijn de twee-waardige kationen sterker gehydrateerd, dan moet volgens de hydratatie-theorie hun vlokgrens hooger liggen dan die der een-waardige ionen.

De theorie is alleen nog staande te houden, wanneer men de twee-waardige kationen principiëel onderscheidt van de een-waardige, zoodat een vergelijking zonder meer niet geoorloofd zou zijn. Maar maakt men deze onderscheiding, dan gaat het ook niet meer aan, de coagulatie alleen als een functie van de hydratatie te zien.

Onze opvatting hierover luidt dan ook anders. Wanneer wij de binding der twee-waardige kationen in het buiten- belegsel beschouwen als zuivere coulombsche binding, dan is het duidelijk, dat zij sterker zullen worden aangetrokken, zoodat de dikte der dubbellaag kleiner moet zijn dan bij bezetting met een-waardige kationen. Vermindering van de dubbellaagdikte geeft echter vermindering van $\zeta$ en dus een verder gaande coagulatie. Hierbij blijft de lading van het deeltje onveranderd. Men ziet, dat de verschillen in drempelwaarde der een- en twee-waardige kationen zeer goed zonder de hydratatie zijn te begrijpen. Uit de theorie van MÜLLER is verder ook de verhouding der grenswaarden af te leiden.

Waarschijnlijk zijn echter bij de binding van katıonen ook specifieke krachten (polariseerbaarheid) in het spel. Dit verandert, qualitatief beschouwd, niets aan onze opvatting. Deze specifieke krachten hebben alleen tot gevolg, dat de gemiddelde afstand tusschen binnen- en buitenlaag iets verandert, hetgeen nauwelijks tot uiting komt in een veranderde drempelwaarde.

Nu rest nog de verklaring van de lyotropie. Ook dit willen wij zien als een verandering in $\zeta$ tengevolge van een verandering in dubbellaag-dikte, echter zonder de hydratatie er bij te betrekken. Binnen de een-waardige reeks is de lading gelijk. Was dus alleen deze factor aanwezig, dan zouden alle een-waardige kationen even sterk moeten vlokken.

Maar er is nog een andere factor, die de veldsterkte op een bepaalden afstand en daarmee de aantrekking, dus de dubbellaag-dikte, bepaalt. De ionen zijn nl. polariseerbaar, d.w.z. zij kunnen onder invloed van een uitwendig veld (hier de negatieve wand) een zeker geïnduceerd dipool-moment krijgen, wanneer wij eenvoudigheidshalve dit voor moleculen ingevoerde begrip ook op ionen toepassen. Dat de polariseerbaarheid voor de adsorptie van belang is, werd ook door VAN ARKEL en DE BOER [1]) alsmede KOLTHOFF [2]) betoogd.

BORN en HEISENBERG [3]) geven de volgende waarden voor de polariseerbaarheid (a. $10^{24}$):

| | |
|---|---|
| $Li^{\cdot}$ . . . . | 0,067 |
| $Na^{\cdot}$ . . . | 0,197 |
| $K^{\cdot}$ . . . . | 0,91 |
| $Rb^{\cdot}$ . . . | 1,90 |
| $Cs^{\cdot}$ . . . | 2,85 |

Men ziet, dat met toenemende ionen-straal de polariseerbaarheid toeneemt. Dit is ook duidelijk; hoe grooter het ion, hoe meer de positieve kern t.o.v. de electronen-wolk kan worden verplaatst.

---

[1]) A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER, Chemische Bindung als electrostatische Erscheinung, 1931.

[2]) I. M. KOLTHOFF, Koll. Zeitsch. 68, 197 (1934).

[3]) M. BORN en W. HEISENBERG, Z. Physik. 23, 388 (1924).
W. PAULI en E. VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide, 42 (1929).

Hoe grooter de polariseerbaarheid (vroeger ook wel deformeerbaarheid genoemd), hoe sterker het ion bij gelijkblijvende lading wordt aangetrokken en hoe dunner de dubbellaag wordt. Daarmede wordt tevens $\zeta$ kleiner en gaat de coagulatie dus verder (vindt men een lagere drempelwaarde), naarmate het ion grooter is.

Indien de ionen van de buitenlaag zich vlak tegen die van de binnenlaag zouden bevinden, zou men met toenemende ionenstraal een afnemende bindingskracht verwachten. Immers de veldsterkte is omgekeerd evenredig met het quadraat van den afstand tot de puntvormige lading. Op gelijke afstanden daarvan (d.i. van de kern van het ion) is evenwel de veldsterkte voor alle gelijkwaardige ionen gelijk, zoodat, wanneer men deze ionen op zekeren afstand van de binnenlaag brengt – hetgeen in een dubbellaag inderdaad het geval is – de veranderingen in veldsterkte door ongelijke ionenstraal alléén, uitgeschakeld zijn.

Hoewel dus de lyotropie binnen de reeks der een-waardige kationen zeer goed met de hydratatie-theorie kan worden verklaard, plaatsen wij ook hier liever de electrische eigenschappen zelve op den voorgrond. Alleen hiermee is het mogelijk alle besproken verschijnselen, ook die, betreffende de twee-waardige kationen, uit één gezichtspunt te overzien.

Hoewel wij ervan overtuigd zijn, dat het hier gegeven beeld van de oorzaken der coagulatie in groote trekken juist is, kan niet worden ontkend, dat er afwijkende gevallen zijn. Om te beginnen vindt men soms nòch voor de coagulatie, nòch voor ionen-omwisseling de lyotrope-reeks [1]). Verder heeft men vele gevallen van sensibilisatie en antagonisme gevonden. Onder sensibilisatie wordt verstaan het verschijnsel, dat een mengsel van twee electrolyten coaguleerend werkt in concentraties, waarin elk der electrolyten afzonderlijk veel geringere dispersiteits-veranderingen veroorzaakt. NIERSTRASZ [2]) heeft deze

---

[1]) A. L. S. BÄR, Landb. Tijds. 44, 655 (1932).
P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt, 233 (1932).
E. UNGERER, Zeitschr. Pflanzenernähr. Düng. Bodenl. 33, 3 (1934).
H. KAPPEN, Die Bodenazidität, p. 157 (1929).

[2]) C. A. NIERSTRASZ, Diss. Utrecht, 1933.

verschijnselen aan verschillende solen uitvoerig onderzocht.

Om er een verklaring voor te kunnen vinden, moest hij aannemen, dat de coagulatie niet alleen door $\zeta$ wordt beheerscht [1]). Hij komt tot de conclusie, dat er een kracht p moet zijn, die de coagulatie bevordert en werkzaam is op een afstand. Nu is dit laatste voor de electrokinetische potentiaal ook het geval.

Voor de inter-ionische krachten heeft men gevonden, dat zij zeer snel met den afstand afnemen, hetgeen, zooals bekend, de vereenvoudigende veronderstelling is, die DEBYE en HÜCKEL in staat heeft gesteld het potentiaal-verloop in de ionen-atmosfeer om een ion te berekenen. Tevens is echter bekend, dat deze benadering steeds minder goed blijkt te worden, naarmate het betrokken centrale ion hoogerwaardig is.

Dat de electrokinetische potentiaal zich dus over een grooten afstand bemerkbaar maakt, was bekend. NIERSTRASZ meent echter, dat er bovendien nog een andere kracht moet zijn, die op grooten afstand van den wand nog werkzaam is. Naar alle waarschijnlijkheid treden hier van der waalssche krachten op. De aanwezigheid van sterke van der waalssche krachten blijkt ook nog uit andere dingen.

RUSSELL [2]) heeft aannemelijk gemaakt, dat bij de kruimelvorming van indrogende klei-suspensies de bindende kracht geleverd wordt door water-dipolen. Verder zijn er sterke argumenten voor de veronderstelling, dat het water in de onmiddellijke nabijheid van een kolloide wand sterk samengedrukt is, waarvan een hooger s.g. (tot 1,7 toe) en een zekere structuurvorming het gevolg zijn [3]).

In een recent artikel heeft nu MÜLLER [4]) een poging gedaan, deze samendrukking en de daarbij optredende energie te berekenen, waarbij voorloopig alleen op de orde van grootte der uitkomsten wordt gelet. Hij komt dan tot zeer aannemelijke waarden, hetgeen erop wijst, dat de gevolgde weg in beginsel

---

[1]) Zie voor een experimenteele bevestiging dezer meening voor klei de metingen van TUORILA (blz. 66).

[2]) E. W. RUSSELL, Trans. 3d. Int. Congress Soil Sc., Oxford, 1935.

[3]) W. TSCHAPEK, Zeits. Pflanzenernähr. Düng. A 34, 265 (1934).

[4]) H. MÜLLER, Colloid Symposium 1934, uitg. 1935.

zeer bruikbaar is. In hoeverre deze beschouwingen en berekeningen gebruikt kunnen worden om de resultaten van RUSSELL te begrijpen, moet hier in het midden worden gelaten [1]).

Wij willen hiermede afstappen van de coagulatie en de afwijkingen van de algemeene regels laten voor wat zij zijn. Voor zoover echter H- en OH-ionen de afwijkingen met zich mede brengen, moeten wij die nog nader bespreken.

Wij hebben reeds vermeld, dat men aan de H-ionen bij de omwisseling een speciale plaats toekent. Hetzelfde is nu het geval bij de vlokking. Zuren hebben een lage drempelwaarde, basen werken peptiseerend. In onzen gedachtengang is dit duidelijk. Door zuren wordt de lading verkleind en daarmede de potentiaal. Tegelijkertijd neemt ook de potentiaal van de vloeistof af en wel in veel sterker mate. Daardoor neemt dus $\zeta$ zeer sterk af en de dispersiteit vermindert sterk.

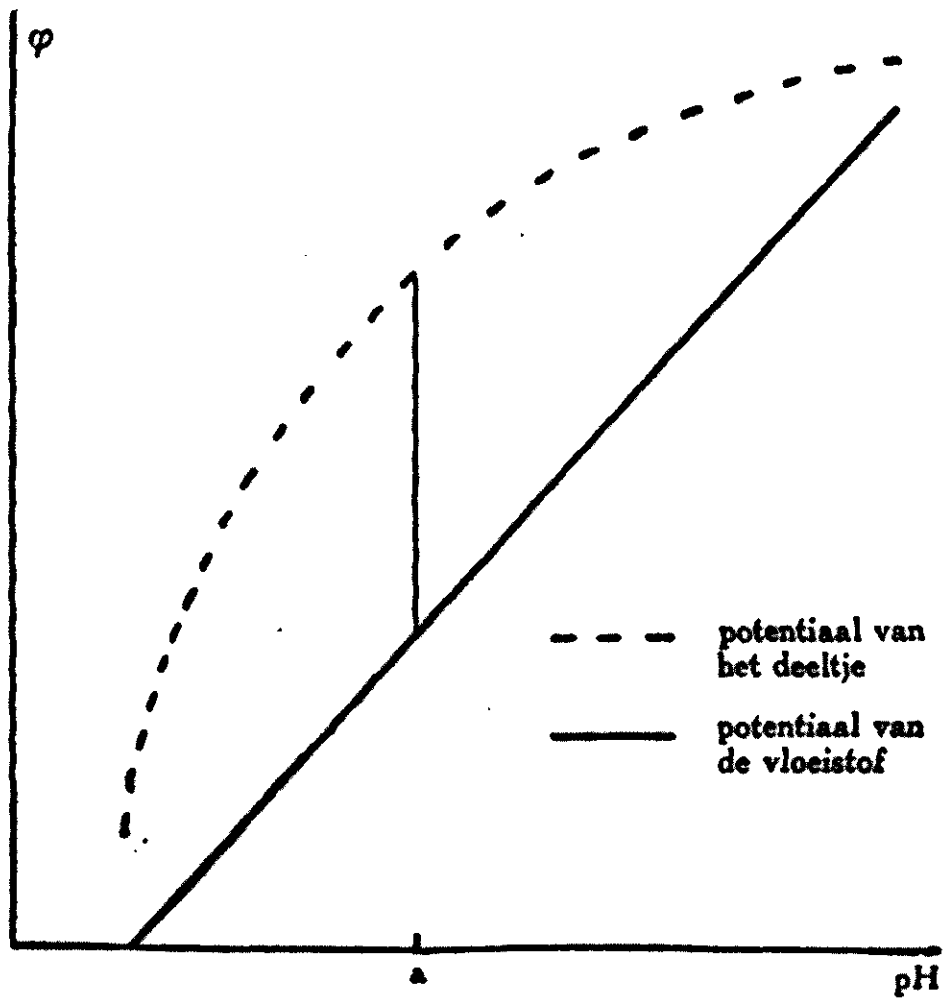
Tevens vindt door de zuur-toevoeging kationen-omwisseling plaats, waarbij metaal-ionen tegen waterstof worden uitgewisseld. De binding der H-ionen aan de binnenlaag geschiedt echter mede onder invloed van sterke specifieke krachten (H–OH), zoodat de dubbellaag sterk wordt ingedrukt en $\zeta$ nog lager wordt. Beide veranderingen van $\zeta$ werken in dezelfde richting, nl. in de richting van een sterke vermindering der electrokinetische potentiaal en dus van verlaging der dispersiteit.

Omgekeerd geeft loog-toevoeging een $\zeta$-verhooging. Echter slechts tot een zekere grens. Verhoogt men nl. geleidelijk de pH van het milieu, dan zal de potentiaal van het deeltje eerst sterk en daarna langzamer toenemen, terwijl de potentiaal van de vloeistof geleidelijk toeneemt [2]). Schematisch kan men dit als volgt weergeven:

---

[1]) Wij vermoeden echter, dat in deze richting de verklaring gezocht moet worden van de verschillende complicaties bij de coagulatie.

[2]) Zooals ook door VERWEY (l.c.) is betoogd.




Bij pH = a is het verschil tusschen beide potentialen en dus $\zeta$ maximum. Inderdaad werd gevonden, dat voor een bepaalde klei maximale peptisatie optreedt bij pH 10,5, terwijl REIFENBERG maximale dispersie vond bij NaOH $\frac{1}{500}$ N [1]).

Ook DEMOLON [2]) vond, dat OH-ionen bij een bepaalde concentratie maximaal peptiseerend werkten.

De volgende cijfers van TUORILA [2]) bevestigen het boven geschematiseerde verloop.

Belgische klei + NaOH:

| conc. NaOH m.e. per L. | $\zeta$ (mV) | vlokking |
|---|---|---|
| 0 | −15,94 | geen |
| 0,31 | −24,86 | geen |
| 0,62 | −26,60 | geen |
| 1,25 | −25,62 | geen |
| 2,50 | −24,32 | langzaam |
| 5,0 | −23,88 | sneller |
| 10,0 | −16,88 | nog sneller |

[1]) E. REIFENBERG, Transac. 3d Congr. Soil Science Oxford, 1935.
[2]) A. DEMOLON en E. BASTISSE. Ann. Agronomiques, p. 78 (1933).
[3]) TUORILA Koll. Beih. 27; 44 (1928).

Uitgaande van deze opvatting worden enkele doorspoelingsverschijnselen bij onze percolatieproeven begrijpelijk. Wij hebben bij onze percolaties Ca-klei gemaakt, bijv. bij pH 7,8. Nu wascht men de buffer-vloeistof uit, waarvoor gewoonlijk $\pm 150$ cc $H_2O$ noodig is. Gaat men echter door, dan wordt langzamerhand de klei doorgespoeld, hoewel in geringe mate. Door verlaging van de electrolyt-concentratie wordt de dubbellaag steeds verder uitgerekt en $\zeta$ stijgt. Doet men hetzelfde met een H-klei (HCl 0,05 N) dan wordt reeds door de eerste 50 cc veel gepeptiseerd en na $\pm$ 200 cc is het grootste deel doorgespoeld. De H-klei heeft nl. een lagere potentiaal; in beide gevallen is de potentiaal van de vloeistof dezelfde, dus de $\zeta$ van H-klei grooter. Men kan ook zeggen, dat H-klei practisch de stabiliseerende factor mist.

Wascht men echter een Ca-klei met HCl uit, dan treedt geen noemenswaardige peptisatie op. Ten eerste doordat nu niet alleen de potentiaal van het deeltje laag is, maar ook die van de vloeistof, zoodat ook $\zeta$ laag is. Verder verdringt $H^{\cdot}$ sterker het $Ca^{\cdot\cdot}$, zoodat ook de uitrekking van de dubbellaag hier kleiner is dan in het vorige geval.

Bij de loog-peptisatie blijkt, dat NaOH sterker peptiseert dan $Ca(OH)_2$. Wel zijn hier de $\zeta$-veranderingen, tengevolge van potentiaal-veranderingen, in beide gevallen gelijk, maar bij NaOH-peptisatie zal de dubbellaag dikker zijn, dan bij gebruik van $Ca(OH)_2$ (twee-waardige kationen worden sterker aangetrokken).

Terwijl dus de peptiseerende loog-werking alleen begrepen kan worden bij de aanname van $OH'$ als binnenbelegsel, kan men het optreden van een *maximum* peptisatie ook als volgt verklaren.

Geleidelijke loog-toevoeging verhoogt eenerzijds de potentiaal, maar werkt aan den anderen kant verlagend door verdere samendrukking der buitenlaag. Het is dus duidelijk, dat er ergens een maximum effect moet zijn.

De geleidelijke verhooging van de loog-concentratie heeft dus een dubbel effect. Men krijgt ten eerste een geleidelijke verhooging van de lading met een onregelmatig verloop van de

$\zeta$–c-curve. Ten tweede krijgt men een regelmatige indrukking der dubbellaag met als gevolg een regelmatige afname van $\zeta$. Het resulteerende beeld wordt dus moeilijk quantitatief te interpreteeren, maar wel is het duidelijk, dat hooge loog-concentraties weer coaguleerend moeten werken.

Bij zijn proeven vond VAN DER MAREL [1]), dat klei, die door percolatie met een een-waardig kation was verzadigd, niet met water kon worden uitgewasschen. Er werd daarbij altijd klei doorgespoeld. Het uitwasschen moet dan met alcohol (80%) gebeuren. WIEGNER's school zou deze coaguleerende werking verklaren met de dehydrateerende werking van alcohol, waardoor de dubbellaag dunner en $\zeta$ kleiner wordt. Naar onze meening moet de inkrimping van de dubbellaag niet gezocht worden in een dehydratatie. In het alcoholisch milieu met een lagere dielectriciteits-constante, worden de buitenlaag-ionen sterker aangetrokken, en daardoor de gemiddelde afstand tot de binnenlaag kleiner.

Bij klei, verzadigd met 2-waardige kationen, kan wel met water worden uitgewasschen zonder dat doorspoeling optreedt. In onzen gedachtengang is ook dit duidelijk. De dubbellaag is bij bezetting met 2-waardige kationen dunner dan bij bezetting met 1-waardige, omdat de 2-waardige zoowel door coulombsche als door specifieke krachten sterker worden aangetrokken. Wil men dit verschijnsel met de hydratatie-theorie verklaren, dan klopt de redeneering, wanneer men de onjuiste cijfers van RIESENFELD en REINHOLD gebruikt. Bezigt men echter de juiste cijfers van REMY, dan gaat de hydratatie-theorie niet meer op. Bij bezetting met de volgens REMY hooger gehydrateerde 2-waardige kationen zou dan volgens de hydratatie-theorie juist peptisatie moeten optreden, dus het tegenovergestelde van wat de waarneming leert. Men ziet, dat het inderdaad practische voordeelen biedt, de hydratatie-theorie te verlaten.

Er is nog een andere serie van verschijnselen, waarin meer licht kan worden verkregen door te trachten ze met behulp van de dubbellaag-theorie te begrijpen. Wij bedoelen de anionen-

[1]) H. W. VAN DER MAREL, Diss. Wageningen, 1935.

adsorptie, waarover de meeningen zeer uiteenloopen.

Anionen-adsorptie is in het algemeen op verschillende wijzen mogelijk:

1. zij worden in de binnenlaag van een dubbellaag vastgelegd.
2. zij worden in een buitenlaag van een dubbellaag vastgelegd, in welk geval het betrokken kolloid een positieve wandlading heeft.
3. zij worden chemisch gebonden.
4. de adsorptie vindt plaats in den zin van GIBBS.

Nu is het in eenvoudige systemen dikwijls reeds zeer moeilijk, uit te maken, met welke der 4 mogelijkheden men te doen heeft. In een systeem als grond, waarin vele stoffen voorkomen, is het bijna niet meer mogelijk, met eenige waarschijnlijkheid het proces gedetailleerd te omschrijven.

$Cl'$, $NO_3'$ en $SO_4'$ worden gewoonlijk in niet noemenswaardige hoeveelheden door klei gebonden, zooals eigen analysen in overeenstemming met de literatuur-gegevens aantoonden [1]). Daarentegen staat het vast, dat phosphaten gebonden kunnen worden. Bij de hier volgende beschouwingen willen wij de mogelijkheid van adsorptie aan positieve kolloiden buiten bespreking laten, ten eerste, omdat dit principiëel geen nieuwe gezichtspunten oplevert en ten tweede, omdat positieve kolloiden in te verwaarloozen hoeveelheden in de gewone gronden voorkomen. Om de eerste reden spreken wij ook niet over de adsorptie volgens GIBBS.

Over de vastlegging van hydroxyden heeft JENNY [2]) interessante onderzoekingen verricht. Hij concludeert daaruit, dat het hydroxyde *niet* als molecuul geadsorbeerd wordt onder oplading van de negatieve wand door vergroote aanleg van $OH$-ionen in de binnenlaag. Hij staat op het standpunt, dat de waargenomen binding van hydroxyde opgevat moet worden als een gewone basenuitwisseling, waarbij de lading van de binnenlaag nagenoeg niet verandert.

Behandelt men 1 g permutiet, waaraan uitsluitend K-ionen

---

[1]) Handbuch Bodenlehre 8, 229 (1931).
[2]) H. JENNY, Koll. Beih. 23, 463 (1927).

geadsorbeerd zijn met 100 cc NaOH 0,1 N, dan kan men door terug-titratie vinden, dat ± 0,15 m.mol $OH'$ is vastgelegd, hetwelk in verband met de electro-neutraliteit 0,15 me $Na^{\cdot}$ heeft meegenomen, d.w.z. slechts 3% van de reeds aanwezige uitwisselbare kationen. Deze drie procent beteekent dan volgens JENNY, dat voor dit aantal inderdaad de binnenlaag-lading is toegenomen. *Volkomen constant* is dus deze lading ook in den gedachtengang van JENNY niet.

Behandelt men op dezelfde wijze een Ca-permutiet, dan wordt 1,2 m.mol NaOH vastgelegd. Volgens JENNY moet dit niet uitgelegd worden als adsorptie, maar gezien als een gevolg van den opzet der proef. Door kationen-uitwisseling is nl. $Ca^{\cdot\cdot}$ uitgetreden en heeft in de buitenoplossing aanleiding gegeven tot de vorming van onoplosbaar $Ca(OH)_2$, dat zich door bezinking aan de titratie onttrekt. Hetzelfde vindt men voor een Ba- en een Mg-permutiet.

JENNY beschouwt dus de binnenlaag-lading als practisch constant. Dit moge voor permutieten het geval zijn, het blijft de vraag of dit ook voor klei geldt.

Het staat uit onze proeven immers vast, dat de uitwisselingscapaciteit toeneemt met stijgende pH van de evenwichtsoplossing, hetgeen alleen verklaard kan worden met een gestegen lading van de binnenlaag. De omstandigheden zijn daarbij zoo gekozen, dat complicaties door ionen-uitwisseling niet aanwezig kunnen zijn. Het is volgens JENNY onmogelijk, beide theorieën met elkaar in overeenstemming te brengen. Toch moet dit gebeuren, omdat voor beide standpunten zeer sterke argumenten zijn aan te voeren; evenals het met de antithese mycelion of electrische dubbellaag het geval is geweest, is ons ook hierbij gebleken, dat er geen wezenlijke tegenstelling is, doch alleen een verschil in terminologie.

Wij zullen op deze kwestie: constante of veranderlijke binnenlaag-lading, in het derde hoofdstuk uitvoeriger terugkomen en willen daarom hier met een korte uiteenzetting volstaan. Wij knoopen hiertoe aan bij de adsorptie van NaOH door een H-klei.

Een H-klei heeft dus $OH'$ in de binnenlaag en $H^{\cdot}$ in de zgn. buitenlaag. Maar mag men hier eigenlijk nog wel van een dubbellaag spreken? De beide lagen zijn nl. zóó dicht bij elkaar, dat men eigenlijk beter van geadsorbeerd water kan spreken. De dubbellaag heeft practisch geen dikte, en in overeenstemming hiermede is de electrophoretische snelheid (en dus ook $\zeta$) practisch nul [1]). Op deze plek is derhalve één der meest opvallende eigenschappen van de dubbellaag niet meer aanwezig. Wanneer men nu door behandeling met NaOH deze H-ionen verdringt, hetgeen door de vorming van water in de buitenvloeistof practisch volledig kan gebeuren, heeft men op diezelfde plek wèl een dubbellaag van eenige dikte gekregen, dus met een duidelijke potentiaal. Vóór de NaOH-behandeling was deze potentiaal er niet. Mag men dit nu opbouw van een dubbellaag noemen of niet?

De keuze van het antwoord is zuiver een kwestie van standpunt. Mag men een latent aanwezige dubbellaag, die de typische uitingsvormen van een dubbellaag mist, nog een dubbellaag noemen? Wij meenen, dat het overzichtelijker is, dat niet te doen, zoodat wij de adsorptie van NaOH door H-klei daarom beschouwen als een opbouw van de dubbellaag.

De adsorptie van hydroxyden wordt ook door VAN DER MAREL [2]) behandeld. Hij komt tot de conclusie, dat deze „alcalische adsorptie" iets geheel anders is dan de „uitwisselingsadsorptie". Uit zijn bespreking hebben wij den indruk gekregen, dat alcalische adsorptie wordt beschouwd, als een adsorptie in den zin van GIBBS (verrijking aan een oppervlak, bijv. hydroxyde aan actieve kool). Het is na het voorgaande duidelijk, dat wij deze conclusie niet kunnen deelen.

Resumeerende kunnen wij over de hydroxyde-adsorptie dus zeggen, dat zij met de dubbellaag-theorie zeer goed te begrijpen is, ook als men de keuze der bewoordingen voorloopig in het midden laat. Dat verder hydroxyden in den zin van GIBBS geadsorbeerd kunnen worden, is eveneens zeer waarschijnlijk.

---

[1]) Dit hangt mede af van het milieu, waarin $\zeta$ wordt gemeten.

[2]) H. W. VAN DER MAREL, Diss. Wageningen 1935, blz. 45.

Het is daarentegen onwaarschijnlijk, dat de verschijnselen, die door VAN DER MAREL samengevat worden als alcalische adsorptie, als adsorptie volgens GIBBS moeten worden uitgelegd. [1])

Ook over de adsorptie van phosphaat zijn vele onderzoekingen gedaan. Wij hebben hierover ook eenige proeven gedaan, maar willen deze niet verder behandelen, omdat het ons niet mogelijk is de resultaten ondubbelzinnig te verklaren.

Tevens moeten wij opmerken, dat de uitgebreide literatuur over phosphaat-adsorptie ons niet veel verder brengt. Het vraagstuk der phosphaat-adsorptie wordt op dit laboratorium thans nader onderzocht.

De vraag is dus of de binding van phosphaten opgevat moet worden als een chemische dan wel een adsorptieve binding. Daar in den grond beide processen naast elkaar kunnen verloopen, moet voorloopig in modelproeven worden gewerkt. VAN DER MAREL meent uit zijn proeven tot chemische binding te moeten concludeeren.

FORD [2]) heeft de binding van phosphaat aan verschillende ijzerhydroxyden onderzocht en gevonden, dat de binding samenhing met het watergehalte daarvan. Het waterrijke limoniet bindt het phosphaat sterk, het waterarme hematiet zeer zwak. Het röntgenogram van bauxiet bleek na de phosphaatbinding geheel veranderd te zijn. FORD concludeert hieruit, dat de binding adsorptief is, maar wij zijn veel eerder geneigd, uit de gegevens tot een chemische binding te besluiten, althans geen adsorptie aan een oppervlak op een of andere wijze, maar een volledige doordringing van het ijzerhydroxyde.

DAVIS [3]) heeft een aantal Hawai-gronden op hun gedrag tegenover phosphaten onderzocht. Het meest opvallende hierbij is, dat in vele gevallen na 85 dagen nog geen evenwicht was bereikt. Het wordt dan wel heel moeilijk nog van een adsorptie

---

[1]) Wij hebben de literatuur over de hydroxyd-adsorptie niet verder behandeld, daar in het bovenstaande de quintessence voldoende tot haar recht is gekomen. Een uitvoeriger behandeling vindt men bij GEHRING, Handb. d. Bodenlehre onder redactie van BLANCK, deel VIII, p. 242 e.v. 1931.

[2]) M. C. FORD, Journ. Am. Soc. Agron. 25, 134, (1933) geref. in Ann. Agron. 372 (1933).

[3]) L. E. DAVIS, Soil Sc. 40, 129 (1935).

te spreken. Evenmin kan men nog spreken van neerslaan van phosphaat na uitwisseling van twee-waardige kationen.

Wij zullen de adsorptie van phosphaat en ook die van andere anionen verder laten rusten. Uit het bovenstaande is voldoende duidelijk gebleken, dat een simpele toepassing van de dubbellaag-theorie hier niet mogelijk is. Men moet rekening houden met vele andere mogelijkheden, waardoor het overzicht ten zeerste bemoeilijkt wordt, en verder onderzoek een probleem op zichzelf wordt.

## SAMENVATTING

Nadat gebleken was, dat de dubbellaag-theorie met vrucht kon worden toegepast ter verklaring van de veranderingen in uitwisselings-capaciteit als functie van de pH der evenwichtsoplossing, werd verder aangetoond, dat de theorie ook dienst kon doen ter verklaring van andere verschijnselen.

WIEGNER en medewerkers pasten de theorie op de ionenuitwisseling toe. Terwijl zij echter in hunne beschouwingen de hydratatie der ionen in het middelpunt plaatsen, zijn wij van meening, dat de hydratatie een afgeleid begrip is, en derhalve de beslissende rol gespeeld moet worden door de electrische eigenschappen zelve. Hierbij treden dan waardigheid en polariseerbaarheid der ionen op den voorgrond.

Het komt ons voor, dat de groote lijnen in de ionen-omwisseling hiermede beter samengevat kunnen worden, dan met de hydratatie mogelijk is gebleken, vooral wanneer men voor de hydratatie de nieuwste cijfers van REMY gebruikt. Hoe hoogerwaardig het ion, hoe sterker het gebonden wordt. Binnen gelijkwaardige reeksen van kationen wordt de stand van het evenwicht bepaald door de polariseerbaarheid. Hoe grooter deze waarde, hoe beter het ion wordt gebonden. Tenslotte bestaat de kans, dat de regelmatigheden door specifieke krachten in de dubbellaag worden verstoord.

Verder werden de coagulatie-verschijnselen behandeld. Ook hiervoor werd door de Zürichsche school in de hydratatie der

ionen de beheerschende eigenschap gezien. Hoe sterker gehydrateerd, hoe dikker de dubbellaag en hoe hooger de electrokinetische potentiaal. Voor deze qualitatieve beschouwingen kan de formule van HELMHOLTZ worden toegepast. Hoe hooger $\zeta$ is, hoe hooger de dispersiteit.

In onze voorstelling blijft bestaan, dat de dispersiteit in hooge mate door $\zeta$ wordt bepaald, maar de veranderingen hierin zouden wij niet willen toeschrijven aan de hydratatie als voornaamste oorzaak, maar in de meer of minder sterke aantrekking der tegen-ionen. Hoe sterker het ion door de tegengestelde wandlading wordt aangetrokken, hoe dunner de dubbellaag en hoe lager $\zeta$.

Bevat het toegevoegde electrolyt ionen, die als potentiaalgevende geadsorbeerd kunnen worden, dan loopen twee effecten naast elkaar. De resultante daarvan is wel qualitatief, maar nog niet quantitatief te vervolgen.

Er zijn vermoedens, dat niet altijd $\zeta$ alleen, de dispersiteit beheerscht, maar dat in bepaalde gevallen ook nog andere factoren een rol spelen. Wij hebben het vermoeden uitgesproken, dat één hiervan gezocht kan worden in de bindende werking der waterdipolen.

Ook de adsorptie der anionen werd besproken. Bij de hydroxyden is het een kwestie van standpunt, of men de hydroxydbinding wil uitleggen met een veranderlijke of constante lading van de binnenlaag. Bij de binding van andere anionen, bijv. phosphaat, krijgt men met vele complicaties te maken, zoodat het niet mogelijk is, het geheel te overzien.

# HOOFDSTUK III

Nadat in het eerste hoofdstuk is aangetoond, dat de toename in uitwisselings-capaciteit quantitatief kon worden weergegeven, door de formule van LANGE-VERWEY, hebben wij in het tweede hoofdstuk enkele verschijnselen besproken, die met behulp van de consequenties dezer voorstelling bevredigend konden worden begrepen. Wij hebben hierin een nieuwe steun gevonden voor de veronderstelling, dat aan klei een dubbellaag voorkomt met $OH'$ binnen. De lading van de binnenlaag hangt af van de samenstelling der evenwichts-vloeistof.

Het valt evenwel niet te ontkennen, dat de toename in uitwisselings-capaciteit ook op andere wijzen kan worden uitgelegd. Wij zullen in dit hoofdstuk een aantal daarvan bespreken en zien in hoeverre deze beter of slechter zijn, dan wel er aanleiding toe geven onze opvatting min of meer te modificeeren.

Nu is allang bekend, dat in alcalisch milieu, bijv. ontstaan door de hydrolytische splitsing van Ca-acetaat, een grooter aantal ionen kan worden vastgelegd dan in zwak zuur of neutraal milieu [1]). Gewoonlijk neemt men ter verklaring hiervan aan, dat bij elken verzadigings-toestand het adsorptie-complex in den grond nog een aantal H-ionen bevat, die potentiëel uitwisselbaar zijn. Of dit inderdaad gebeuren zal, wordt dan afhankelijk gesteld van de pH der behandelings-vloeistof.

GEDROIZ [2]) vond, dat door voorafgaande behandeling met 0,05 N HCl de adsorptie-capaciteit (in de terminologie van GEDROIZ) van een tschernozem afnam van 52 tot 37 me. Een dergelijke uitdrukkingswijze werkt verwarrend, zooals achter-

---

[1]) Zie bijv. A. GEHRING, Handb. Bodenlehre (Blanck), 8, 239 (1231).
[2]) Geciteerd naar RATNER, E. J., Zeits. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk. A 31, 346 (1933).

af zal blijken. Overeenkomstige waarden werden ook door andere onderzoekers gevonden.

Het eerste vermoeden was, dat door de behandeling met 0,05 N HCl een deel van het adsorptie-complex in de tschernozem werd afgebroken. Dit bleek echter een onjuiste veronderstelling, want bepaalde men de adsorptie-capaciteit niet met $CaCl_2$ of een ander neutraal zout, doch met Ca-acetaat, dan werd weer ongeveer de oude adsorptie-capaciteit gevonden. Afbraak van het complex kan dus niet de oorzaak van de waargenomen daling zijn, want onder afbraak van het complex dient te worden verstaan een irreversibele verandering van het materiaal, gepaard gaande met een min of meer volledig verlies van adsorbeerend vermogen.

RATNER [1]) zoekt nu de verklaring in de richting van moeilijk uitwisselbare H-ionen. Wij noemen hier kortheidshalve alleen den naam van RATNER, hoewel ook andere onderzoekers een soortgelijke verklaring hebben gegeven. RATNER vervat zijn verkaring in termen van hydrolytische en uitwisselings-aciditeit volgens KAPPEN. Dit is niet gemakkelijk te volgen voor een lezer, die niet volkomen op de hoogte is van deze termen, en daarom zullen wij den geest van RATNER's verklaring in andere woorden geven.

Door de behandeling met HCl worden de uitwisselbare ionen practisch alle door $H^{\cdot}$ vervangen. Een deel hiervan zit betrekkelijk los, een ander deel vaster gebonden. De overgang tusschen beide bindingsvormen is geleidelijk. Hoe minder H-ionen het complex bevat, hoe vaster deze gebonden zullen zijn, hetgeen samenhangt met de wet van de massa-werking.

Behandelt men nu dezen grond met een neutraal zout, dan zullen alleen de betrekkelijk los gebonden H-ionen worden uitgewisseld. De uitgewisselde H-ionen treden met de metaalionen in concurrentie en bezetten dus die plaatsen, waar $H^{\cdot}$ stevig gebonden worden [2]). Gebruikt men echter Ca-acetaat,

---

[1]) RATNER, l.c.

[2]) Wij willen den rol van het Al hier niet ter sprake brengen, daar ons dat te veel zou doen afdwalen. De lezer zij verwezen naar H. PAVER en C. E. MARSHALL, Chem. en Industry 53, 750 (1934), ALTEN en KURMIES, Beih. Angew. Ch. no 21, 1935. P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt 1932. H. KAPPEN, Die Bodenazidität, 1929.

dan wordt de uitgewisselde waterstof gedeeltelijk geparalyseerd tot water en/of azijnzuur, zoodat er meer H-ionen verdrongen kunnen worden.

Verder is RATNER van meening, dat het gebruik dezer zouten geen principiëele verschillen, maar alleen een verschil in snelheid van uitwisseling oplevert. Wanneer men dan ook maar lang genoeg percoleert, moet men naar zijn meening ook bij gebruik van neutrale zouten tenslotte dezelfde eindwaarde krijgen als met Ca-acetaat. Dit is de noodzakelijke consequentie van de bovengeschetste opvatting en daarom is het wel goed er op te wijzen, dat volgens RATNER's cijfers na percolatie met 10 l N NaCl de gewenschte en verwachte eindtoestand nog niet bereikt was.

Wanneer men bedenkt, dat in VAN DER MAREL's proeven [1]) de eindtoestand bij gebruik van neutrale zouten voor de opeenvolgende percolaties reeds na 250 cc was bereikt, dan is het onbegrijpelijk, waarom RATNER dit na 10 l nog niet kon bereiken. Beide onderzoekers gebruikten voor hun proeven 10 g grond.

In onze voorstelling is dit verloop duidelijk. Het evenwicht was allang bereikt. Maar omdat de uitwisselings-capaciteit tegenover Ca-acetaat (pH $\pm$ 8,3), hooger is dan tegenover $CaCl_2$ (pH $\pm$ 7,0) kon hij, zelfs na vele liters van dit laatste gebruikt te hebben, nog niet de uitwisselings-capaciteit, behoorende bij pH 8,3 bereiken. Er is dan ook geen sprake van, dat de twee genoemde zouten alleen maar een verschil zouden geven in de snelheid, waarmee het evenwicht wordt bereikt. De evenwichts-toestanden voor beide zouten zijn verschillend.

De beide zouten zijn dus zeker niet gelijk, nòch t.o.v. de snelheid, waarmede het evenwicht zich instelt, nòch t.o.v. het eindpunt.

De basis voor de theorie, dat de toenemende uitwisselingscapaciteit samenhangt met geleidelijk uitwisselbaar wordende H-ionen, moet gezocht worden in de veronderstelling, dat de H-ionen een zeer groot verdringend vermogen zouden bezitten.

---

[1]) H. W. VAN DER MAREL, Diss. Wageningen, 1935.

Zoo heeft KAPPEN [1]) gezegd, dat zelfs bij $c_{H\cdot} = 10^{-4}$ en $c_{Ca\cdot\cdot} = 1$, in den evenwichts-toestand nog een niet te verwaarloozen hoeveelheid uitwisselbare H-ionen in het complex aanwezig zijn. Bewijzen worden hiervoor niet aangevoerd, maar de bewering berust op het vermoeden, dat de H-ionen zeer krachtig de andere kationen zouden verdringen. In den concurrentie-strijd, die tusschen de ionen optreedt, kunnen de H-ionen nog een flink aantal plaatsen bezetten, ook wanneer de concentratie ervan vele malen kleiner is. Wij hebben dit vroeger reeds besproken en er toen op gewezen, dat men zich hiervan geen overdreven voorstellingen moet maken (blz. 53).

Aangezien men echter a priori niet weten kan, op welke wijze de activiteits-coëfficiënten in dit ingewikkelde systeem worden beïnvloed, hebben wij ter verkrijging van zekerheid de volgende analysen verricht.

Telkens 5 g IJsel-klei (H-klei) werd, op de gewone wijze met kwartszand gemengd, in een percolatiebuis gebracht en met de volgende Ca-acetaat-oplossingen gepercoleerd:

| Ns. | $c_{Ca}$ | pH [2]) | titratie percolaat |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,05 | 3,5 | 0,8 |
| 2 | 0,05 | 2,5 | 0,7 |
| 3 | 0,05 | 2,0 | 1,3 |
| 4 | 0,50 | 2,0 | 0,9 |
| 5 | 0,50 | 1,3 | 3,6 |

Nadat 2 l was doorgepercoleerd, werd met water uitgewasschen. Om nu na te gaan, of uitwisselbaar H· aanwezig was, werd met 250 cc neutraal 0,5 N Ca $(NO_3)_2$ gepercoleerd. Het percolaat werd met loog 0,11 N getitreerd tegen phenolphtaleïne. In een blanco-proef met zuiver kwartszand werd gevonden, dat 250 cc calcium-nitraat-oplossing 0,7 cc loog vereischte ter neutralisatie, zeer waarschijnlijk door opname van koolzuur uit de lucht. De titratie-cijfers der $Ca(NO_3)_2$-percolaten zijn in de laatste kolom vermeld in cc 0,11 N NaOH.

---

[1]) H. KAPPEN, Die Bodenazidität, (1929).
[2]) pH beneden 2,5 werd met HCl verkregen.

Men ziet hieruit, dat er inderdaad concurrentie tusschen de H- en Ca-ionen bestaat. Maar deze is van dien aard, dat bij $c_{H^{\cdot}} = 10^{-2}$ en $c_{Ca^{\cdot\cdot}} = 5.10^{-1}$ geen noemenswaardige hoeveelheid H-ionen in normaal uitwisselbare positie voorkomt. Dit was eerst bij pH 1,3 het geval. Percolaties met Ca-acetaatoplossing ter verdringing van eventueel aanwezige $H^{\cdot}$, gaven dezelfde uitkomsten als boven vermeld. Pas bij pH-waarden beneden 1,7 ongeveer, bleek een duidelijke hoeveelheid normaal uitwisselbaar $H^{\cdot}$ aanwezig te zijn.

Daar wij bij onze verdere proeven boven pH 4,5 werkten, kunnen wij dus met zekerheid zeggen, dat er na bereiking van het evenwicht geen H-ionen meer waren, die in den gewonen zin des woords uitwisselbaar waren. Er is dan ook, mede in verband met de reeds genoemde proeven van GEDROIZ en JENNY, geen enkel houdbaar argument aan te voeren voor het zoo vaak verkondigde abnormaal groote verdringingsvermogen van H-ionen.

Verder ziet men uit deze cijfers nog het volgende. Men kan bij pH 4,5 een klei zoodanig met Ca-ionen bezetten, dat er geen H-ionen meer geadsorbeerd zijn, die tegen neutraal, half-normaal $Ca(NO_3)_2$ uitwisselbaar zijn. Nu zijn er methoden, die den zuurgraad van een grond willen karakteriseeren middels den verzadigings-toestand.

$$V = 100\ \frac{\text{som der uitwisselbare 1- en 2-waardige kationen}}{\text{teller} + \text{uitwisselbare H-ionen}}$$

Wij willen onbesproken laten op welke verschillende wijzen men de uitwisselbare H-ionen kan bepalen. Een grond van pH 4,5 is landbouwkundig zeker sterk zuur en toch bevat hij in ons geval geen uitwisselbare H-ionen in den gewonen zin des woords. Men zou daarom moeten zeggen, dat deze grond geheel verzadigd is en komt dan in conflict met de practische beteekenis, die hieraan gehecht wordt. Door pH-verhooging van het evenwichts-milieu kan men de hoeveelheid uitwisselbare kationen doen toenemen. Uit het ondervolgende zal blijken in hoeverre dit als een verdringing van H-ionen kan worden uitgelegd. Zeker is evenwel, dat deze H-ionen niet uitwisselbaar zijn in

den zin, die hieraan gewoonlijk wordt gehecht. Het is dan ook minder juist, deze H-ionen zonder meer te vergelijken met de gewone uitwisselbare kationen, zooals bij de berekening van het cijfer V geschiedt. Het wil ons daarom voorkomen, dat het begrip verzadigings-toestand theoretisch niet houdbaar is, waarmede echter geen oordeel over de practische waarde van dit cijfer gegeven wil zijn.

Met deze cijfers voor oogen wordt het onmogelijk, zonder meer te spreken van H-ionen, die latent uitwisselbaar zouden zijn, teneinde hiermede de waargenomen toename in uitwisselings-capaciteit bij stijgende pH van het evenwichtsmilieu te verklaren. Maar ook verder heeft deze veronderstelling niet veel aantrekkelijks, omdat daarmede niet is in te zien, waarom de gevonden toename niet een willekeurige is, doch weergegeven kan worden door de formule van LANGE-VERWEY.

Er is echter een andere zijde aan het probleem verbonden, en logische doordenking hiervan dwingt ons, toch de hypothese van de geleidelijk uitwisselbaar wordende H-ionen te aanvaarden, zij het dan ook met een principiëel belangrijke modificatie. Wij hebben hierop reeds bij de behandeling van JENNY's hydroxyd-adsorptie-proeven gezinspeeld en moeten nu de kwestie uitvoeriger behandelen.

ATEN [1]) heeft langs theoretischen weg een formule gevonden ter karakteriseering van den evenwichtstoestand in de buitenlaag, wanneer in de buitenvloeistof twee concurreerende ionen voorkomen. De verhouding van de aantallen ionen in de buitenlaag van elk der soorten hangt dan van verschillende omstandigheden af, maar in elk geval blijft voor deze beschouwingen het totaal aantal ladingsplekken *gelijk*. Hij heeft de formule getoetst aan eenige literatuurgegevens en gevonden, dat zij bevredigend klopt. Voorwaarde is alleen, dat evenwicht is bereikt.

Wij hebben nu de formule willen toepassen op onze resultaten, teneinde te beslissen over de vraag, of inderdaad het aantal ladingsplekken verandert. Volgens de opvatting over den

---

[1]) A. H. W. ATEN, Jr. Proc. Kon. Ak. Wet., Amsterdam, 38, Wis- en Natuurk. Afd. pag. 441 (1935).

opbouw der dubbellaag, zooals wij die in het eerste hoofdstuk hebben geschetst, is dit wel het geval. Wij mochten daarom in eerste instantie verwachten, dat de grafische voorstelling der resultaten, berekend volgens ATEN, niet aan de formule zou voldoen.

Bij zijn afleiding laat ATEN een eventueele dubbellaag buiten beschouwing. Zooals wij vroeger reeds hebben gezien (blz 42), beïnvloedt dit de afleiding niet. Verder wordt zijn formule afgeleid voor de omwisseling van gelijkwaardige kationen. Bij de toepassing, die wij er van maken, is dit niet het geval. Toch meenen wij de formule onveranderd voor de omwisseling van $H^{\cdot}$ tegen $Ca^{\cdot\cdot}$ te mogen gebruiken. Immers, onze keuze van het Ca-acetaat geschiedde uitsluitend op practische overwegingen (gemakkelijke analyse van $Ca^{\cdot\cdot}$). Uit de proeven van VAN DER MAREL is echter, in overeenstemming met de resultaten van andere onderzoekers, gebleken, dat de uitwisselings-capaciteit practisch onafhankelijk is van het kation. Voor 1- en 2-waardige kationen worden dezelfde waarden gevonden, wanneer men den eindtoestand (langdurige percolatie) beschouwt. De uitwisseling verloopt equivalent.

ATEN stelt nu de hoeveelheid uitwisselbare kationen = x, en wel $x_a$ van de eene soort en $x_b$ van de andere soort. In den evenwichtstoestand is de waarschijnlijkheid, dat een vrijkomende plaats door een ion a, dan wel door een ion b wordt ingenomen, evenredig aan de verhouding der concentraties, vermenigvuldigd met een factor voor de activeerings-energie bij de ad- en desorptie.

$$\frac{x_a}{x_b} = K_1 \cdot \frac{C_a}{C_b} \cdot e^{\frac{E_a - E_b}{RT}}$$

$E_a$ en $E_b$ stellen de adsorptie-warmten der beide ionen voor. Door analyse van den term $E_a - E_b$ krijgt hij tenslotte:

$$\frac{x_a}{x_b} = K_1 \cdot \frac{C_a}{C_b} \cdot e^{a x_a} \text{ of } \log \frac{x_a}{x_b} \cdot \frac{C_b}{C_a} = K_2 x_a + K_3$$

$\log \frac{x_a}{x_b} \cdot \frac{c_b}{c_a}$ uitgezet tegen $x_a$ moet dus een rechte lijn geven. De formule werd getoetst aan cijfermateriaal van ROTHMUND en KORNFELD en juist bevonden.

De grondgedachte van de afleiding is dus de waarschijnlijkheid van bezetting eener beschikbare plaats, daargelaten hoe deze plaats beschikbaar gekomen is; m.a.w. de theoretische beschouwingen van ATEN impliceeren niets over de ontstaanswijze der beschikbare plaatsen.

Wanneer wij nu de formule voor onze cijfers willen gebruiken, stellen wij ons voor, dat er een zeker aantal H-ionen in uitwisselbare positie zouden zijn, die echter, gezien de concentratie-verhoudingen in de buitenvloeistof, niet door $Ca^{\cdot\cdot}$ worden vervangen. Wij kennen in elk speciaal geval dit aantal niet, want bij steeds alcalischer wordende evenwichts-oplossingen, worden er ook steeds meer H-ionen verdrongen (zie de curve van IJsel-klei). Wij hebben daarom aangenomen, dat er bij pH 7,8 geen uitwisselbare H-ionen meer zouden zijn. Vinden wij dus voor pH 7,8 een uitwisselings-capaciteit van 28,0 me en voor pH 5,7 21,0 me, dan beteekent dit, dat er bij pH 5,7 nog 7,0 me uitwisselbare H-ionen aanwezig zijn. Wij hebben met deze veronderstelling de verkregen waarden volgens ATEN becijferd en grafisch uitgezet. Op dezelfde wijze werden ook de vereffende waarden uitgezet.

Aangezien de bovengenoemde veronderstelling iets willekeurigs heeft en het niet is uitgesloten, dat dit de curve bepaalt, hebben wij de berekeningen ook uitgevoerd met een andere veronderstelling, nl. dat er bij pH 7,8 nog 5 me uitwisselbare H-ionen aanwezig waren. Evengoed hadden wij een ander getal kunnen nemen. Het behoeft wel geen betoog, dat deze veronderstelling veel waarschijnlijker is, dan de bovengenoemde (bij pH 7,8 geen uitwisselbare H-ionen meer).

TABEL 3. *IJsel-klei.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ | $x''_a$ | $x''_b$ | $f(x''_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20,3 | 7,2 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,7}$ | −5,85 | 20,3 | 12,2 | −6,18 | 20,1 | 13,1 | −6,21 |
| 22,0 | 5,5 | ,, | $10^{-5,5}$ | −6,60 | 22,0 | 10,5 | −6,88 | 22,2 | 11,0 | −6,89 |
| 23,3 | 4,2 | ,, | $10^{-6,1}$ | −7,05 | 23,3 | 9,2 | −7,40 | 23,7 | 9,5 | −7,40 |
| 26,0 | 1,5 | ,, | $10^{-6,6}$ | −7,06 | 26,0 | 6,5 | −7,70 | 25,1 | 8,1 | −7,81 |
| 26,8 | 0,7 | ,, | $10^{-7,1}$ | −7,11 | 26,8 | 5,7 | −8,13 | 26,4 | 6,8 | −8,21 |
| 27,5 | 0 | ,, | $10^{-7,8}$ | – | 27,5 | 5,0 | −8,76 | 28,2 | 5,0 | −8,75 |

*Zeeuwsche zeeklei.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17,3 | 12,2 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,3}$ | −5,75 | 16,1 | 12,9 | −5,90 |
| 17,8 | 11,7 | ,, | $10^{-5,6}$ | −7,12 | 19,1 | 9,9 | −7,01 |
| 20,0 | 9,5 | ,, | $10^{-6,0}$ | −7,38 | 19,9 | 9,1 | −7,36 |
| 20,7 | 8,8 | ,, | $10^{-6,5}$ | −7,83 | 21,1 | 7,9 | −7,77 |
| 22,0 | 7,5 | ,, | $10^{-7,1}$ | −8,33 | 22,4 | 6,6 | −8,27 |
| 24,5 | 5,0 | ,, | $10^{-8,8}$ | −8,81 | 24,0 | 5,0 | −8,82 |

*Kleefaarde.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34,9 | 13,9 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,7}$ | −6,00 | 33,7 | 16,2 | −6,08 |
| 35,1 | 13,7 | ,, | $10^{-5,5}$ | −6,79 | 36,3 | 12,6 | −6,74 |
| 38,4 | 10,4 | ,, | $10^{-6,1}$ | −7,23 | 38,0 | 10,9 | −7,26 |
| 40,1 | 8,7 | ,, | $10^{-6,6}$ | −7,63 | 40,0 | 8,9 | −7,65 |
| 41,8 | 7,0 | ,, | $10^{-7,1}$ | −8,02 | 41,6 | 7,3 | −8,04 |
| 43,8 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −8,56 | 43,9 | 5,0 | −8,56 |

*Tegelen I.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16,0 | 12,8 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,6}$ | −6,20 | 15,7 | 13,2 | −6,33 |
| 18,5 | 10,3 | ,, | $10^{-5,5}$ | −6,94 | 18,0 | 10,9 | −6,98 |
| 18,4 | 10,4 | ,, | $10^{-6,1}$ | −7,55 | 19,6 | 9,3 | −7,58 |
| 21,5 | 7,3 | ,, | $10^{-6,6}$ | −7,83 | 20,7 | 8,2 | −7,90 |
| 21,7 | 7,1 | ,, | $10^{-7,1}$ | −8,31 | 22,1 | 6,8 | −8,29 |
| 23,8 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −8,82 | 23,9 | 5,0 | −8,82 |

*Tegelen II.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15,9 | 10,8 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,6}$ | −6,16 | 14,4 | 11,5 | −6,17 |
| 16,0 | 10,7 | ,, | $10^{-5,5}$ | −6,98 | 16,3 | 9,6 | −7,02 |
| 16,5 | 10,2 | ,, | $10^{-6,1}$ | −7,50 | 17,5 | 8,4 | −7,55 |
| 18,3 | 8,4 | ,, | $10^{-6,6}$ | −7,91 | 18,5 | 7,4 | −7,96 |
| 19,0 | 7,7 | ,, | $10^{-7,2}$ | −8,31 | 19,7 | 6,2 | −8,39 |
| 21,7 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −8,86 | 20,9 | 5,0 | −8,88 |

*Grosz Almeroder.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_b)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8,3 | 7,1 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,7}$ | −6,33 | 8,1 | 7,1 | −6,34 |
| 8,5 | 6,9 | ,, | $10^{-5,3}$ | −6,91 | 8,5 | 6,7 | −6,90 |
| 8,5 | 6,9 | ,, | $10^{-5,9}$ | −7,51 | 8,9 | 6,3 | −7,45 |
| 9,2 | 6,2 | ,, | $10^{-6,6}$ | −8,13 | 9,4 | 5,8 | −8,09 |
| 9,6 | 5,8 | ,, | $10^{-7,2}$ | −8,67 | 9,8 | 5,4 | −8,64 |
| 10,4 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −9,18 | 10,2 | 5,0 | −9,19 |

*Ettensche Klei.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17,5 | 14,0 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,5}$ | −6,10 | 18,1 | 13,6 | −6,08 |
| 20,1 | 11,4 | ,, | $10^{-5,1}$ | −6,55 | 19,7 | 11,8 | −6,58 |
| 22,1 | 9,4 | ,, | $10^{-5,7}$ | −7,03 | 21,3 | 10,4 | −7,09 |
| 23,3 | 8,2 | ,, | $10^{-6,7}$ | −7,95 | 24,0 | 7,7 | −7,91 |
| 24,8 | 6,7 | ,, | $10^{-7,1}$ | −8,23 | 25,1 | 6,6 | −8,22 |
| 26,5 | 5,0 | ,, | $10^{-7,7}$ | −8,67 | 26,7 | 5,0 | −8,67 |

*Bentoniet.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 64 3 | 18,9 | $5.10^{-2}$ | $10^{-5,0}$ | −6,17 | 63,8 | 18,4 | −6,16 |
| 67,3 | 15,9 | ,, | $10^{-5,7}$ | −6,77 | 66,9 | 15,3 | −6,76 |
| 70,3 | 12,9 | ,, | $10^{-6,3}$ | −7,26 | 69,6 | 12,6 | −7,36 |
| 71,6 | 11,6 | ,, | $10^{-7,0}$ | −7,91 | 72,7 | 9,5 | −7,82 |
| 71,2 | 12,0 | ,, | $10^{-7,2}$ | −8,13 | 73,6 | 8,6 | −7,97 |
| 78,2 | 5,0 | ,, | $10^{-8,0}$ | -8,51 | 77,2 | 5,0 | −8,51 |

*Putnam.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31,0 | 13,8 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,7}$ | −6,05 | 31,1 | 14,0 | −6,05 |
| 33,1 | 11,7 | ,, | $10^{-5,5}$ | -6,65 | 33,4 | 11,7 | −6,74 |
| 36,1 | 8,7 | ,, | $10^{-6,1}$ | -7,18 | 35,2 | 9,9 | −7,25 |
| 37,0 | 7,8 | ,, | $10^{-6,6}$ | −7,62 | 36,6 | 8,5 | −7,67 |
| 37,4 | 7,4 | ,, | $10^{-7,1}$ | −8,10 | 38,1 | 7,0 | −8,06 |
| 39,8 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −8,60 | 40,1 | 5,0 | −8,60 |

*Rothamsted.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21,0 | 14,4 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,7}$ | −6,24 | 20,2 | 15,0 | −6,27 |
| 22,0 | 13,4 | ,, | $10^{-5,5}$ | −6,98 | 22,5 | 12,7 | −6,95 |
| 24,7 | 10,7 | ,, | $10^{-6,1}$ | −7,44 | 24,7 | 10,5 | −7,43 |
| 25,9 | 9,5 | ,, | $10^{-6,6}$ | −7,86 | 26,3 | 8,9 | -7,83 |
| 27,9 | 7,5 | ,, | $10^{-7,1}$ | −8,23 | 28,2 | 7,0 | −8,19 |
| 30,4 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −8,72 | 30,2 | 5,0 | −8,72 |

*Kolleberg.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11,8 | 7,8 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,4}$ | −5,92 | 11,6 | 7,6 | −5,92 |
| 12,7 | 6,7 | ,, | $10^{-5,1}$ | −6,52 | 12,2 | 7,0 | −6,56 |
| 12,0 | 7,4 | ,, | $10^{-5,7}$ | −7,09 | 12,6 | 6,6 | −7,12 |
| 13,9 | 5,5 | ,, | $10^{-6,7}$ | −8,00 | 13,4 | 5,8 | −8,04 |
| 12,8 | 6,6 | ,, | $10^{-7,1}$ | −8,51 | 13,7 | 5,5 | −8,43 |
| 14,4 | 5,0 | ,, | $10^{-7,7}$ | −8,94 | 14,2 | 5,0 | −8,95 |

*Klei-humus.*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32,3 | 16,4 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,7}$ | −6,11 | 34,3 | 15,4 | -6,05 |
| 37,3 | 11,4 | ,, | $10^{-5,1}$ | −6,28 | 35,7 | 14,0 | -6,39 |
| 41,3 | 7,4 | ,, | $10^{-5,7}$ | −6,65 | 37,7 | 12,0 | −6,90 |
| 43,6 | 5,1 | ,, | $10^{-6,7}$ | −7,47 | 41,0 | 8,7 | −7,73 |
| 44,0 | 4,7 | ,, | $10^{-7,1}$ | −7,83 | 42,3 | 7,4 | −8,03 |
| 43,7 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −8,56 | 44,7 | 5,0 | −8,52 |

*Humus (veen).*

| $x_a$ | $x_b$ | $c_a$ | $c_b$ | $f(x_a)$ | $x'_a$ | $x'_b$ | $f(x'_a)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 85,9 | 95,9 | $5.10^{-2}$ | $10^{-4,7}$ | −6,45 | 100,0 | 97,6 | −6,39 |
| 133,0 | 48,8 | ,, | $10^{-5,5}$ | −6,76 | 123,8 | 73,8 | −6,98 |
| 153,2 | 28,6 | ,, | $10^{-6,1}$ | −7,07 | 140,8 | 56,8 | −7,40 |
| 165,2 | 16,6 | ,, | $10^{-6,6}$ | −7,30 | 155,7 | 41,9 | −7,73 |
| 174,1 | 7,7 | ,, | $10^{-7,1}$ | −7,44 | 171,6 | 26,0 | −7,98 |
| 176,8 | 5,0 | ,, | $10^{-7,8}$ | −7,95 | 192,6 | 5,0 | −7,91 |

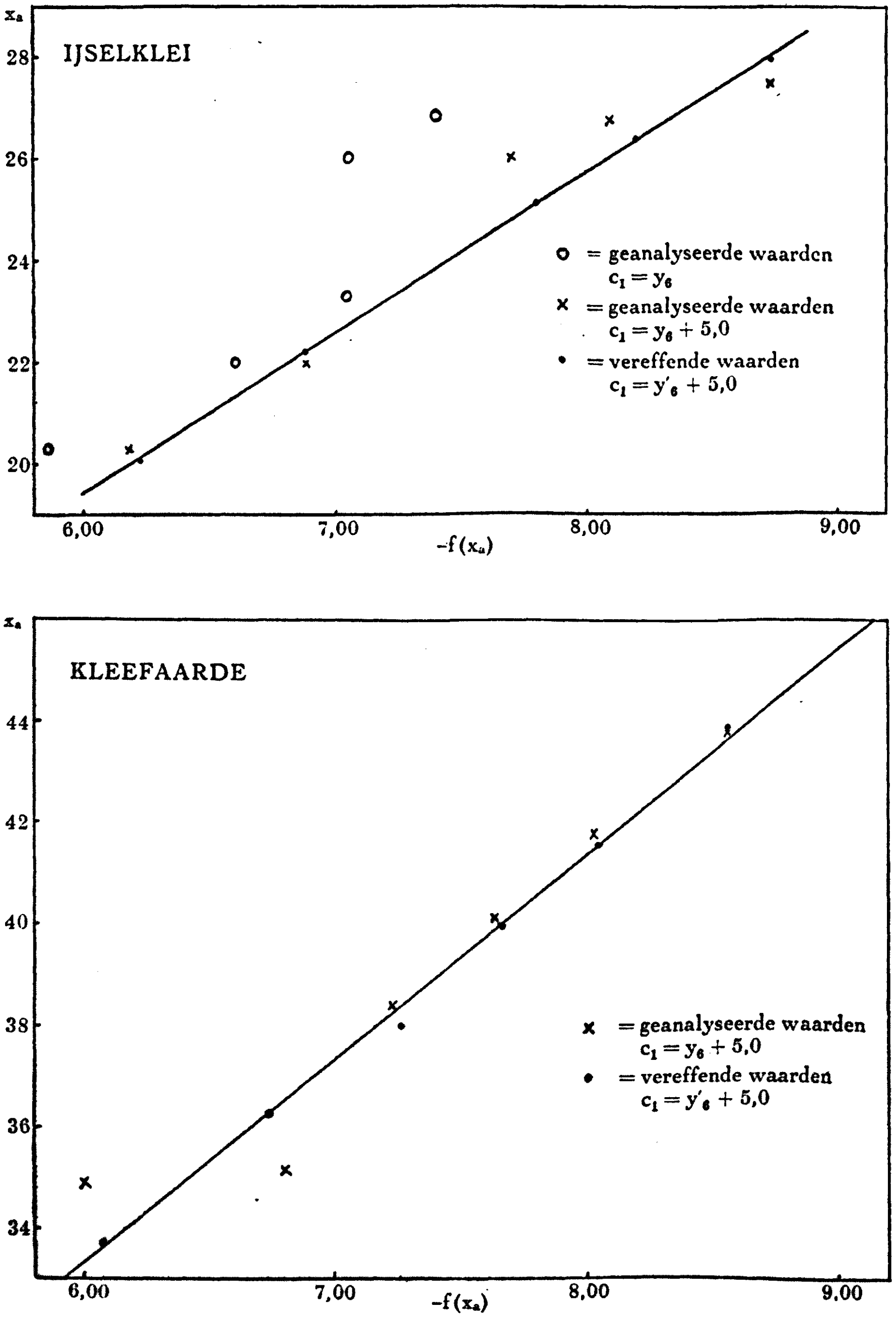

IJSELKLEI
$x_a$
28
26
24
22
20
6,00
7,00
8,00
9,00
$-f(x_a)$
o = geanalyseerde waarden
$c_1 = y_6$
x = geanalyseerde waarden
$c_1 = y_6 + 5,0$
• = vereffende waarden
$c_1 = y'_6 + 5,0$
KLEEFAARDE
$x_a$
44
42
40
38
36
34
6,00
7,00
8,00
9,00
$-f(x_a)$
x = geanalyseerde waarden
$c_1 = y_6 + 5,0$
• = vereffende waarden
$c_1 = y'_6 + 5,0$

Fig. 5

Er is van afgezien alle grafieken te reproduceeren. Men ziet uit de twee gegeven curven het volgende:

1. stelt men de hoeveelheid uitwisselbare H-ionen bij pH 7,8 op 0, dan liggen de punten in het geheel niet op een rechte lijn (IJselklei); aangegeven door 0.

2. stelt men deze hoeveelheid op 5 me/100 g, dan wordt de rechte lijn al veel beter benaderd; aangegeven door x.

3. gebruikt men bovendien de vereffende waarden voor de uitwisselingscapaciteit (ter eliminatie van heterogeniteits-invloeden), dan wordt een bijna volmaakt rechte lijn verkregen. Dit wijst er op, dat de formule van ATEN zeer gevoelig is voor kleine fouten. Maar omgekeerd moet dan ook de gevonden rechte lijn, voor Kleefaarde bijv. een bewijs ervoor zijn, dat toepassing der formule onder de door ons genoemde veronderstellingen geheel juist is.

Het blijkt dus, dat er met voldoende benadering een rechte lijn wordt verkregen, zooals de formule eischt. De eerste conclusie, die wij hieraan moeten vastknoopen is dan ook, dat het aantal ladingsplekken *onveranderd* is gebleven. Nu mag men dit geen streng bewijs achten, maar zeker is het wel, dat de conclusie, die wij aan het slot van hoofdstuk 1 hebben getrokken, niet meer onwankelbaar staat. Daar meenden wij nl. met zekerheid te hebben bewezen, dat de toename in uitwisselings-capaciteit *alleen* verklaard kon worden met de dubbellaag-theorie en wel met een veranderlijke binnenlaag-lading.

In het tweede hoofdstuk zijn wij echter de eerste verschijnselen tegengekomen, die twijfel aan deze zekerheid deden ontstaan en wel om te beginnen in de hydroxyd-adsorptieproeven van JENNY. Het feit echter, dat de formule van ATEN ook voor onze cijfers geldt, doet deze twijfel nog sterker worden. Onze eerste meening, dat de gevonden rechte lijn volgens LANGE-VERWEY alleen begrepen kan worden met een veranderlijk aantal ladingsplekken, moeten wij dus herzien en erkennen, dat zij ook verklaard kan worden met een constant aantal ladingsplekken.

Er zijn vóór de theorie der geleidelijk uitwisselbaar wordende

H-ionen nog andere resultaten te vermelden. Zoo konden NIERSTRASZ en TENDELOO [1]) hun resultaten alleen goed begrijpen, door geleidelijk uitwisselbaar wordende H-ionen aan te nemen.

Er is echter geen enkele aanwijzing voor gevonden, dat ook onze veronderstelling betreffende de OH-ionen in de binnenlaag betwijfeld moet worden. Integendeel, alle verschijnselen dringen steeds meer in deze richting.

Hoe moeten wij nu begrijpen, dat onze analyse-resultaten, zoowel aan de formule van LANGE-VERWEY als aan die van ATEN voldoen, terwijl op het eerste gezicht aan de afleiding dezer formules geheel andere gedachten ten grondslag liggen, zoodat een vereeniging daarvan onmogelijk lijkt. Wij meenen dit te moeten zoeken in den aard van de binding der tegen-ionen $H^{\cdot}$.

Wij hebben reeds vroeger beschreven, dat uit het merkwaardig gedrag der twee-waardige ionen bij de omwisseling, JENNY de conclusie heeft getrokken, dat er daarbij specifieke krachten in het spel waren als een gevolg van de geringe oplosbaarheid der betreffende hydroxyden. Een deel van de geadsorbeerde tweewaardige ionen is, in zijn voorstelling, aan het oppervlak geparalyseerd. (Onoplosbare hydroxyden, daar de concentratie aan het oppervlak 3–4 normaal is [2])).

Dit moet dan in nog veel sterkere mate het geval zijn met de waterstof-ionen. Wij hebben de vraag reeds eerder opgeworpen, kan men een dubbellaag met $OH'$ binnen en $H^{\cdot}$ als tegenion eigenlijk nog wel een dubbellaag noemen. Beantwoordt men deze vraag bevestigend, dan is de rechte lijn volgens ATEN begrijpelijk. Beantwoordt men haar ontkennend, dan is de rechte volgens LANGE-VERWEY direct te verklaren.

Het is duidelijk, dat de keuze van het antwoord min of meer arbitrair moet zijn. Het komt ons echter redelijk voor, dat het antwoord ontkennend moet luiden. Immers het karakteristieke van een dubbellaag is het optreden van een potentiaal-verval

---

[1]) C. A. NIERSTRASZ en H. J. C. TENDELOO, Landbouwk. Tijdschr. 47, 259, (1935).
[2]) A. GEHRING, Handb. Bodenlehre (Blanck), 8, 249 (1931).

door de scheiding der ladingen. Dit is hier nauwelijks het geval en daarom heeft een H-klei in het electrisch veld een lage electrokinetische potentiaal. Verder blijkt de geringe dissociatie uit het geleidingsvermogen van klei, dat afneemt met stijgende verzuring [1]). Wij verkiezen dan ook het boven gegeven antwoord, omdat deze opvatting ons in staat stelt, het gedrag der kleien uit één algemeen gezichtspunt te beschrijven.

Daar dus blijkbaar de formules van ATEN en LANGE-VERWEY met elkaar voor ons geval moeten samenhangen, hebben wij getracht dezen samenhang nader te bewijzen. Het is mogelijk gebleken, de formule van LANGE-VERWEY uit die van ATEN af te leiden, uitgaande van zekere veronderstellingen, die bij onze proeven inderdaad vervuld zijn.

$$x_a = K \log \frac{x_a}{x_b} \cdot \frac{c_b}{c_a}$$

voor $x_a = y_1$ (uitwisselings-capaciteit bij pH 4,7)

$$x_b = y - y_1 = c_1 - y_1$$

Voor $c_1$ kunnen wij dan nemen de uitwisselings-capaciteit bij pH 7,8, dan wel deze waarde vermeerderd met 5 of een ander getal. In elk geval hebben wij voor de toepassing der formule van ATEN een constant totaal aantal ladingsplekken aan te nemen.

$c_b$ = de Ca-ionen concentratie, in onze proeven constant $5.10^{-2} = c_2$. Verder is $c_a$ de H-ionen-concentratie.

We hebben dan:

$$y_1 = K (\log y_1 + \log c_2 - \log (c_1 - y_1) - \log c_a)$$

$$\frac{y_1}{K} - \log y_1 + \log (c_1 - y_1) = \log c_2 - \log c_a$$

$$y_1 - K \log y_1 + K \log (c_1 - y_1) = K \log c_2 - K \log c_a$$

$$K \log (c_1 - y_1) - K \log y_1 \backsimeq o$$

$$y_1 = -K \log c_a + K \log c_2 = -K \log c_{H\cdot} + c_3$$

$$= -K' \log c_{OH'} + c_3$$

Wij zien hieruit om te beginnen, dat het teeken van den richtingstangens goed is, en dit is al een sterke steun voor de

[1]) H. KAPPEN, Die Bodenazidität, 129 (1929).

juistheid der afleiding. Dan blijft alleen nog over de vraag of het geoorloofd is, den term $K \log (c_1-y_1) - K \log y_1 \backsimeq o$ te stellen.

Omwerking hiervan geeft $K \log \frac{c_1 - y_1}{y_1} = o$; voor $c_1 = 2\, y_1$ is de term nauwkeurig 0. Naarmate $c_1$ hiervan meer afwijkt, wijkt ook de term meer van 0 af.

Nu kennen wij de waarde van $c_1$ niet, zoodat alleen taxaties mogelijk zijn. Wanneer men echter bedenkt, dat bij de IJsel-klei bij pH 11,5 een uitwisselings-capaciteit van 34,6 wordt gevonden, dan is het zeker niet onredelijk, voor $c_1$ 35 aan te nemen; $y_1$ werd op 20,3 geanalyseerd en K op 2,6 berekend. Vult men deze waarden in, dan vindt men: $2{,}6 \log \frac{35-20}{20} = -0{,}325$. Zonder verwaarloozing van den term vindt men dan een $y_1 = 20{,}3 - 0{,}3 = 20{,}0$. Men ziet, dat de hierdoor gemaakte fout niet noemenswaard is. Het is dus inderdaad geoorloofd den term = 0 te stellen.

Het blijkt derhalve mogelijk, de formule van LANGE-VERWEY met een *zekere benadering* uit die van ATEN af te leiden. Dit sterkt ons in de overtuiging, dat onze beschouwingen over de overeenkomst der grondgedachten bij de afleiding der beide formules veel grooter is, dan men oogenschijnlijk zou verwachten. Het eenige verschil tusschen beide opvattingen is dan ook het volgende. Wil men begrijpen, waarom onze cijfers een rechte volgens ATEN opleveren, dan moet men aannemen, dat een dubbellaag met $OH'$ binnen en $H^{\cdot}$ buiten, inderdaad een dubbellaag is. Wil men de rechte volgens LANGE-VERWEY begrijpen, dan moet men veronderstellen, dat een dergelijke dubbellaag geen „echte" dubbellaag is.

Op grond van dit alles zijn wij van meening, dat de dubbellaag om kleideeltjes (algemeener om silicaten van een bepaald bouwtype) ontstaat door primaire adsorptie van water aan de actieve plekken van het oppervlak. Aangezien deze dubbellaag de karakteristieke eigenschappen mist, willen wij in dat geval echter liever van geadsorbeerd water spreken [1]).

[1]) Later hebben wij gezien, dat MATTSON (Soil Sci. 30, 463 (1930) een analoge zienswijze reeds eerder heeft geopperd, zonder haar evenwel verder te ontwikkelen.

Wij willen ons ervan onthouden de boven geschetste voorstelling, die wij ons van de werkelijkheid maken, in details te ontwikkelen, daar dan gedachten-constructies teveel zouden moeten overheerschen. Zoo is er steeds gesproken van concentraties en niet van activiteiten, terwijl wij verder niets hebben gezegd over de mate, waarin de H-ionen der buitenlaag nog een zekere bewegelijkheid bezitten.

De voornaamste practische consequentie van het betoog ligt in het volgende. In vele van zijn gedragingen blijkt het H-ion een zeer uitzonderlijke plaats in te nemen in de rij der kationen. Het is in onze voorstelling ook begrijpelijk *waarom* dit het geval is. Zoo de verschillen dan niet qualitatief zijn, dan zijn zij quantitatief toch zóó groot, dat het aanbeveling verdient de H-ionen niet zonder meer met de andere kationen te vergelijken, zooals nog voortdurend gebeurt bij de behandeling van alle vraagstukken, die den zuurgraad van den grond betreffen.

Een waterfilm om kleideeltjes werd in de literatuur reeds lang aangenomen. Zij was bijv. voor MITSCHERLICH [1]) de basis van zijn berekeningen over het specifiek oppervlak van grond, aannemende, dat de film onder bepaalde omstandigheden een bepaalde dikte had. Verder ziet men er de oorzaak van de plasticiteit van klei in [2]).

MARCH [3]) heeft een dergelijke waterfilm om hydrophobe kolloiden in het algemeen aangenomen, terwijl men vroeger aannam, dat hydrophobe kolloiden in tegenstelling met de hydrophiele, geheel „droog" zouden zijn. MARCH concludeert uit zijn proeven, dat de deeltjes aan deze omgevende waterlaag hun stabiliteit danken. Daaraan zou het dan ook zijn toe te schrijven, dat na coagulatie de individualiteit der deeltjes behouden blijft (blz. 56).

MÜLLER [3]) heeft nu een weg aangegeven om de energie van dit laagje te berekenen. Hij stelt zich het ontstaan van het laagje als volgt voor: De electrische dubbellaag veroorzaakt een

---

[1]) Zie het samenvattend artikel van A. DENSCH in Handb. Bodenlehre, VI (1930).
[2]) F. N. NORTON, Journ. Am. Ceram. Soc. 16, 80 (1933).
[3]) A. MARCH, Ann. Phys. 84, 605 (1927), gecit. door H. MÜLLER, Coll. Symposium, 1934, uitgave 1935, blz. 271.

sterk, inhomogeen veld rondom het deeltje. Dit veld veroorzaakt door electrostrictie een grooten hydrostatischen druk in het bereik van de dubbellaag. De waterlaag heeft dus een zekere compactheid [1]). MÜLLER berekent nu, dat deze hydrostatische druk recht evenredig is met $\zeta^2$. Voor een vlakken wand krijgt men bij $\zeta = 100$ mV en een totale ionen-sterkte ($\gamma$) van 0,001, een druk van ongeveer 18 at. Voor gebogen oppervlakken wordt deze druk 5 tot 10 maal zoo groot. Verder berekent MÜLLER, dat onder deze omstandigheden ongeveer 10 ergs noodig zijn om 1 cm² van deze film te verstoren. De warmtebeweging der deeltjes blijkt niet in staat te zijn, deze energie op te leveren, het kolloid is stabiel. Daar echter met dalende $\zeta$ de energie van de film sterk daalt, is het begrijpelijk, dat de stabiliteit der hydrophobe kolloiden, waartoe ook klei behoort, door $\zeta$ worden bepaald.

Het is nu verder de vraag, wat er met de moleculen van dit waterlaagje gebeurt. Eerst willen wij echter opmerken, dat in den gedachtengang van MÜLLER het waterlaagje een gevolg is van de aanwezigheid van een dubbellaag, terwijl in onze beschouwingen het waterlaagje de primaire oorzaak is van het ontstaan van een dubbellaag. Wij zullen hier niet verder op ingaan, daar dit een kwestie van woorden is.

Een deel der moleculen, en wel die, welke het dichtst bij den wand liggen, zal een zekere scheiding der ladingen ondergaan, d.w.z. het negatieve deel ($OH'$) zal door een positieve plek op den wand door coulombsche krachten worden aangetrokken en het positieve deel van het watermolecuul zal daardoor worden afgestooten. Groot zal deze scheiding niet zijn, omdat de aantrekking tusschen $H^{\cdot}$ en $OH'$ zeer sterk is. Zijn echter de omstandigheden geschikt, d.w.z. heeft de buitenvloeistof een voldoend hooge OH-ionen-concentratie, dan zal een deel der H-ionen door metaal-kationen kunnen worden vervangen. Nu pas heeft men een echte dubbellaag gekregen.

Wij willen ervan afzien, aan de talrijke dehydratatie-proeven met kleien en mineralen argumenten voor onze zienswijze te ontleenen. Dit is nl. een groot gebied van onderzoek, en het is niet

[1]) W. TSCHAPEK, Zeits. f. Pflanzenernähr. Düng., A 34, 265 (1934).

mogelijk, de resultaten ervan in een kort bestek te behandelen.

Er is nog een andere mogelijkheid om de toename in uitwisselings-capaciteit met stijgende pH van de evenwichts-oplossing te verklaren. Het is nl. bekend, dat met toenemende pH van het milieu de deeltjes sterker gezwollen zijn. Dit was reeds uit de literatuur bekend. Wij hebben ons er echter van willen overtuigen, dat ook onder de omstandigheden van ons experiment de kleideeltjes met toenemende pH van de evenwichts-vloeistof sterker gezwollen waren. Door macroscopisch onderzoek van het TYNDALL-effect kon dit inderdaad bevestigd worden.

Nauwkeurig afgewogen hoeveelheden H-klei werden met water en NaOH gedispergeerd tot hetzelfde eindvolume, waarbij een eind-pH van 5,0 resp. 8,2 werd verkregen. De stabiele suspensies werden in twee rechthoekige gelijke glazen troggen gebracht. Op de troggen konden twee scherpe lichtbundels, afkomstig van dezelfde lichtbron, gericht worden. Elke bundel passeerde slechts één trog.

Het bleek nu, dat de kegel in den trog met pH 8,2 breeder en minder lichtsterk was, dan die in den eersten trog (pH 5,0). Hieruit volgt, dat bij de hoogere pH de deeltjes sterker gezwollen waren.

Het verschil tusschen de beide kegels was visueel goed waar te nemen. Wij hebben het beeld met verschillende belichtingstijden gefotografeerd en geven één reproductie (plaat 1).

Men kan zich dan denken, dat door de zwelling een grooter aantal actieve plekken bereikbaar wordt, en daarmede dus de uitwisselings-capaciteit toeneemt. Wij gelooven niet, dat deze opvatting juist is, maar zelfs, indien zij juist was, zou deze hypothese weinig aantrekkelijks hebben, omdat zij ons niet in staat stelt te begrijpen, waarom het verband tusschen beide grootheden door de formule van LANGE-VERWEY kan worden weergegeven.

Om aan te toonen, dat de opvatting niet juist is, moeten wij stilstaan bij de vraag: Hoe groot is het specifieke oppervlak van klei (uit te drukken in $m^2$ per g klei). Kende men vorm en grootte der deeltjes, dan zou uit den aard der zaak het oppervlak op eenvoudige wijze te berekenen zijn.

Er zijn vele pogingen gedaan, het oppervlak langs dezen weg te berekenen, aannemende, dat men met bollen (resp. cubi) te maken heeft, en dat de hydrodynamische straal (afgeleid uit de bezinksnelheid en de wet van STOKES) de werkelijke straal is. Op deze wijze berekent bijv. ROBORGH [1]) een specifiek oppervlak van 26 m². Wij kunnen aan deze uitkomst niet veel waarde hechten, omdat:

1. de kleideeltjes zeker geen bollen zijn,

2. het door hem aangenomen lineair verband tusschen de gewichts-hoeveelheid der deeltjes en de diameter ervan, weinig waarschijnlijk is. Dit verband werd afgeleid uit de resultaten van pipet-analysen voor 4 fracties nl. 2–1,5; 1,5–1; 1–0,5; $< 0{,}5\,\mu$. Daargelaten nog, dat de nauwkeurigheid van pipet-analysen voor dit doel naar onze meening onvoldoende is, is het niet geoorloofd, uit een rechtlijnig verloop der verdeelingscurve in het gebied 2–0,5 $\mu$ tot hetzelfde verloop in alle dimensies te concludeeren, zooals dit in de berekeningen van ROBORGH is gebeurd. Uit onderzoekingen aan fotografische emulsies [2]) is met zekerheid gebleken, dat de verdeelingscurve ongeveer verloopt als de kromme van GAUSS. De duidelijke verplaatsing van het maximum wordt hierbij door rijping volgens OSTWALD verklaard (aangroeiïng der groote kristallen ten koste van de kleinere). Ook als wij dit voor klei uitsluiten (zie blz. 57), blijft een kromlijnig verloop veel waarschijnlijker dan een rechtlijnig.

Er is evenwel aan deze oppervlakte-kwestie een geheel andere zijde verbonden. Wij hebben gezien, dat door coagulatie de dispersiteits-graad niet verandert, doch dat alleen een aaneenkleving tot grootere agglomeraten optreedt *met behoud van de oorspronkelijke individualiteit*. Het is niet waarschijnlijk, dat men er in slagen zal, volledige dispersie te verkrijgen. Dit wordt door orthokinetische coagulatie in meerdere of mindere mate verstoord, wanneer men de verschillende fracties van elkaar wil scheiden [3]).

---

[1]) R. H. J. ROBORGH, Diss. Wageningen, (1935).
[2]) J. E. DE LANGHE, Grondslagen der fotografie, 63 (1935).
[3]) H. GESSNER, Die Schlämmanalyse.

Het is daarom duidelijk, dat een deeltje, hetwelk zich hydrodynamisch als een eenheid gedraagt, uit kleinere eenheden is opgebouwd. Dit beteekent, dat het als een cubus of bol gedachte deeltje niet alleen aan het oppervlak actieve plaatsen bezit. Men kan dan zeggen, dat zoo'n deeltje „inwendig" oppervlak bezit, mits men erbij bedenke, dat dit inwendig oppervlak niet essentiëel van het buitenoppervlak verschilt. Door verbeterde dispergeering kan men nl., met behoud van denzelfden dispersiteits-graad, dat inwendige oppervlak tot buitenoppervlak maken. Beide soorten van oppervlak hebben dezelfde eigenschappen.

Om deze reden leveren oppervlakte-berekeningen, die uitgaan van massief gedachte lichamen, altijd te lage waarden.

Wanneer men het berekende oppervlak verder in verband wil brengen met ionen-omwisseling, zooals in de proefschriften van ROBORGH en VAN DER MAREL is geschied, dient verder bedacht te worden, dat niet alle bodem-bestanddeelen beneden een zekere hydrodynamische straal klei genoemd mogen worden. Wij hebben reeds vermeld, dat altijd een zekere en soms een groote hoeveelheid kwarts (en andere niet-actieve bestanddeelen) naast klei voorkomt [1]).

Een derde moeilijkheid, die zich bij de berekeningen voordoet is, dat men niet weet, hoe dik de laag der geadsorbeerde ionen is. Komen zij in een dubbellaag voor, dan is het buitenbelegsel hiervan diffuus. Vindt moleculaire adsorptie plaats, dan kan dit eventueel in een laag van verscheidene moleculen dik plaats vinden. Is een dubbellaag aanwezig, dan kan men de moeilijkheid omzeilen, door het oppervlak van de in de binnenlaag aanwezige ionen te berekenen. Wel kent men ook daarvan de pakkingsdichtheid niet, maar men kan dan althans een minimum oppervlak vinden.

De laatste moeilijkheid is, dat men den straal der ionen alleen uit metingen en berekeningen aan kristalroosters kent. Men moet nu aannemen, dat zij in geadsorbeerden toestand

---

[1]) J. A. CHUCKA, Journ. Amer. Soc. Agron., 24, 421 (1932). Geref. Zeitsch. Pflanzenernähr. A 28, 375 (1933).

denzelfden straal bezitten. Voor de ionen van de binnenlaag is deze veronderstelling volkomen gerechtvaardigd, omdat deze ionen in het rooster zijn opgenomen.

In een recent artikel heeft MARSHALL [1]) er op gewezen, dat de ionen-omwisseling niet een zuiver oppervlakte-verschijnsel kon zijn. Hij motiveert dit als volgt: Een bentoniet werd na zoo goed mogelijke dispergeering gecentrifugeerd en zoo in de verschillende fracties gesplitst. Van deze fracties werd afzonderlijk de uitwisselings-capaciteit bepaald.

| | |
|---|---|
| 5–2 $\mu$ . . . . . | 15–20 me/100 g |
| 2–1 $\mu$ . . . . . | 38–45 ,, ,, |
| 1–0,5 $\mu$. . . . . | 74–87 ,, ,, |
| 0,5–0,2 $\mu$. . . . . | 83–95 ,, ,, |
| $< 0{,}2\,\mu$ . . . . . | 91–106 ,, ,, |

Men ziet uit deze cijfers, dat de uitwisselings-capaciteit niet regelmatig met het oppervlak toeneemt. Een analoog beeld werd met Putnam- en Rothamsted-klei verkregen. Wij nemen aan, dat deze waarden juist zijn, maar willen er toch op wijzen, dat er bedenkingen tegen zijn aan te voeren (onnauwkeurigheid der fractionneering bij fijnste fracties).

Wanneer men niet zijn toevlucht wil nemen tot een mysterieus inwendig oppervlak, kan men deze cijfers alleen verklaren door te veronderstellen, dat de deeltjes met een bepaalde hydrodynamische straal uit kleinere eenheden zijn opgebouwd, zoodat in de fijne en grovere fracties het werkzame oppervlak practisch even groot is. De lagere uitwisselings-capaciteit in de grovere fracties moeten dan toegeschreven worden aan de aanwezigheid van meer inactief materiaal. Deze verklaring is niet in tegenspraak met de andere argumenten, die MARSHALL voor zijn meening heeft verzameld (verandering in dubbele breking bij verschillende complexbezetting).

Denkt men zich de deeltjes als massieve lichamen, dan kan men voor een bepaalden vorm het oppervlak berekenen. Wij hebben aangenomen, dat de deeltjes platte cylinders zijn met een

---

[1]) C. E. MARSHALL, Z. Krist. A 90, 22 (1935).

dikte gelijk aan $^1/_5$ van den diameter. Dit zijn nl. de waarden, die MARSHALL aan zijn microscopisch onderzoek ontleent [1]). Wij vinden dan voor één gram deeltjes met een straal van 0,2 $\mu$ een oppervlak van 25 m². De uitwisselings-capaciteit voor deze fractie van bentoniet is 100 me/100 g of 1 me/g. Aannemende, dat alle kationen staan tegenover OH-ionen, moet dus 1 g bentoniet aan het oppervlak plaats bieden aan 1 me OH-ionen, die met een straal van 1,4 Å in mono-ionaire, nauwste ligging een oppervlak innemen van 50 m².

Deze laatste waarde is een minimum waarde.

1. Het is niet waarschijnlijk, dat de OH-ionen inderdaad in dichtste pakking aan het oppervlak liggen.

2. Het is niet waarschijnlijk, dat alle deelen van het klei-oppervlak ook OH-ionen kunnen adsorbeeren.

3. Ook in de fijnere fracties bevinden zich vermoedelijk nog verontreinigingen.

Daarom is het werkelijke oppervlak vermoedelijk eenige malen zoo groot als het hier becijferde, zoodat wij voor bentoniet een oppervlak krijgen van bijv. 200–300 m² per g. Uit de hydrodynamische straal hebben we een oppervlak berekend van 25 m². Men moet dus òf een laag van 8–15 ionen dik aannemen òf concludeeren, dat het deeltje niet massief is. Dit laatste lijkt ons veel waarschijnlijker.

Uit de hoeveelheid geadsorbeerd methyleenblauw berekent KURON [2]) bij mono-moleculaire bezetting een oppervlak van 230 m².

Er is echter nog een geheel andere weg ter berekening van het actieve oppervlak, nl. via de capaciteit van de dubbellaag ($\mu$F/cm²). Deze waarde is het eerst en het meest uitvoerig bepaald uit de electro-capillair-curve van kwik. Aan een recent artikel van PROSKURNIN en FRUMKIN [3]) ontleenen wij het volgende:

---

[1]) Volgens E. T. WHERRY (Amer. Mineralogist 10, 120 (1925)) vormen de kristallen plaatjes van microscopische breedte, maar kolloidale dikte.

[2]) H. KURON, Z. Pflanzenernähr. Düng. A 36, 286 (1934).

[3]) M. PROSKURNIN en A. FRUMKIN, Trans. Faraday Soc. (1935), Colloidal Electrolytes, pag. 110).

GOUY (1903) berekende 17 $\mu$F/cm$^2$.
KRÜGER en KRUMREICH (1913) bepaalden 13 $\mu$F/cm$^2$.
ERDEY GRUZ en KROMREY (1931) bepaalden 3–6 $\mu$F/cm$^2$.
PROSKURNIN en FRUMKIN (1935) bepaalden 16,5 $\mu$F/cm$^2$.

Ook van kolloiden kan men de capaciteit per cm$^2$ van de dubbellaag berekenen. Uit de overvoersnelheid kan men nl. $\zeta$ vinden ter waarde van 30–80 mV. Wij willen aannemen, dat voor het hoog gepeptiseerde bentoniet van MARSHALL de electrokinetische potentiaal 100 mV bedraagt. Deelt men nu de lading per cm$^2$ door deze potentiaal, dan vindt men bij gebruik van de juiste eenheden de capaciteit van de dubbellaag per cm$^2$.

Nemen wij nu weer massieve deeltjes aan, dan heeft 1 g bentoniet (0,2$\mu$) een oppervlak van 25 m$^2$ en een binnenlaag-lading van 1 me = $6.10^{20}$. $15{,}9.10^{-20}$ = 100 Coulomb en per cm$^2$ $4.10^{-4}$ Coulomb.

$$C = \frac{4.10^{-4}}{1.10^{-1}} = 4.10^{-3}\,F = 4000\,\mu\,F/cm^2$$

VERWEY heeft uit gegevens van WIEGNER voor bolvormige deeltjes een capaciteit van 17000 $\mu$F/cm$^2$ berekend [1]).

Vergelijkt men deze berekende waarden met die van het kwik-oppervlak, dan blijkt, dat zij veel hooger zijn. Naar onze meening wordt dit teweeggebracht door het invullen van een onjuist getal voor het oppervlak. De capaciteit van de dubbellaag, opgevat als moleculaire condensator, moet inderdaad 15–150 $\mu$F/cm$^2$ bedragen, zooals uit de volgende berekening blijkt.

$$\zeta = \frac{4\pi e d}{D};\; C = \frac{e}{\zeta} = \frac{eD}{4\pi e d} = \frac{D}{4\pi d}$$

D = dielectrische constante; e = lading; d = dikte van de dubbellaag.

Voor de keuze van den factor 4 moet naar de dissertatie van VERWEY worden verwezen. Stelt men nu de dikte van de dubbellaag op 5 Å en D = 8 dan vindt men:

$$C = \frac{8}{12{,}6.5.10^{-8}} = 1{,}3.10^{7}\ cm^{-1}$$

[1]) E. J. W. VERWEY, Diss. Utrecht, 1934.

$$1\,\mu\,F = 9.10^5\ cm$$

$$C = \frac{1{,}3.10^7}{9.10^5} = 15\,\mu\,F\,cm^{-2}$$

Stelt men de diëlectriciteits-constante op 80, dan vindt men een capaciteit van 150 $\mu$F/cm². Neemt men de dikte der dubbellaag grooter, dan wordt een tusschenliggende waarde gevonden.

Neemt men nu aan, dat 150 $\mu$F/cm² ongeveer de juiste waarde is, dan vindt men voor de lading per cm² bij $\zeta$ = 100 mV:

$$c = 150.10^{-6} = \frac{1}{100.10^{-3}};\ e = 15.10^{-6}\ \text{Coulomb} = \frac{15.10^{-6}}{15{,}9.10^{-20}} =$$

$$= 10^{14}\ \text{el. ladingen}$$

1 g bentoniet draagt $6.10^{20}$ elementair ladingen en moet dus een oppervlak hebben van:

$$\frac{6.10^{20}}{10^{14}} = 6.10^6\ cm^2 = 600\ m^2$$

Voor lagere waarden van de capaciteit vindt men dan een overeenkomstig grooter oppervlak.

Onder deze omstandigheden zal een grootere zwelling dus geen noemenswaardige vergrooting van het aantal bereikbare actieve plekken veroorzaken, zooals wij op blz. 93 reeds veronderstelden.

Uit al deze berekeningen meenen wij te moeten concludeeren, dat 1 g bentoniet een actief oppervlak heeft van ongeveer 500 m². Bestaat dit bentoniet uit plaatjes met een dikte van $^1/_5$ der diameter, dan is gemakkelijk uit te rekenen, dat elk deeltje een diameter van 10 m$\mu$ en een dikte van 2 m$\mu$ moet hebben. Dit beteekent echter, dat de hydrodynamische eenheden uit elementaire plaatjes zijn opgebouwd, welke voor ongezwollen bentoniet ongeveer een dikte van 15 Å hebben [1]).

Men kan voor klei dezelfde berekeningen uitvoeren en komt dan op waarden in dezelfde grootte-orde. Wij komen dus tot de slotsom, dat de kleideeltjes zijn opgebouwd uit elementaire eenheden. Het aantal hiervan, dat aaneengekleefd is onder vorming van een hydrodynamische eenheid, hangt af van den coagu-

[1]) Uit metingen van ENDELL; zie JACOB c.s., Beih. Angew. Chemie, no 21, 1935.

latie-graad. Onafhankelijk hiervan is echter de uitwisselings-capaciteit.

Tot een soortgelijke conclusie kwamen ook NORTON en HODGDON [1]), die van verschillende kleien ontwaterings- en bevochtigings-curven hebben opgenomen. Ook VAGELER [2]) moet zich iets dergelijks hebben voorgesteld en komt op grond daarvan tot opvattingen en beweringen, die wij hier nader moeten bespreken.

VAGELER meent nl. te hebben aangetoond, dat de adsorptie-capaciteit bepaald met twee-waardige kationen lager is, dan wanneer voor de bepaling één-waardige kationen worden gebezigd. Hij schrijft dit toe aan de „Klammerwirkung" der twee-waardige ionen.

Wanneer nl. een twee-waardig ion in één der poriën zoodanig geadsorbeerd wordt, dat het met zijn beide valenties gebonden is aan twee tegenoverliggende wandladingen, kan de porie als het ware mechanisch afgesloten zijn. Daardoor wordt de toetreding van andere twee-waardige ionen belet, en men analyseert een geringere adsorptie-capaciteit voor twee-waardige kationen [3]). Op grond hiervan meent VAGELER het gebruik van $CaCl_2$, Ca-acetaat, enz. voor bodem-analytisch onderzoek sterk te moeten ontraden.

Wij meenen echter aan de juistheid van dit advies te moeten twijfelen. Het zeer uitvoerige onderzoek van VAN DER MAREL [4]) en anderen [5]) heeft aangetoond, dat de uitwisselings-capaciteit voor alle kationen in neutrale oplossingen practisch dezelfde was. Ook uit electrostatische overwegingen moet de uitwisseling equivalent verloopen. Vermoedelijk hangen dan ook de

---

[1]) F. H. NORTON en F. B. HODGDON, Journ. Am. Ceram. Soc. 15, 191 (1932).

[2]) P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt, (1932).

[3]) Ook DEINES en KLEINSCHMIT nemen een „Klammerwirkung aan. (Zeitschr. Pflanzenernähr. Düng. A 32, 142 (1935). Het is uit VAGELER's beschouwingen niet heelemaal duidelijk of deze „Klammerwirkung" een verlaging, dan wel een verhooging der uitwisselingscapaciteit tengevolge moet hebben. Uit een artikel van ALTEN en KURMIES (Beih. Angewandte Chemie, no 21, 1935) maken wij echter op, dat met twee-waardige kationen een *hoogere* waarde wordt verkregen. Het is niet uitgesloten, dat deze bevindingen samenhangen met de wijze van berekening, waarvoor de formule van VAGELER wordt gebezigd.

[4]) H. W. VAN DER MAREL, Diss. Wageningen, (1935).

[5]) Bijv. E. DE PARAVICINI, Soil Sci. 33, 181 (1932).

door VAGELER gesignaleerde effecten samen met toevallige oorzaken of zij zijn een gevolg van onvolmaaktheden in zijn adsorptie-formule (zie blz. 40). In elk geval hebben de experimenten van VAGELER ons er niet van weerhouden, voor ons onderzoek Ca-acetaat te gebruiken.

Een ander gezichtspunt, dat zich bij onze voorstelling voordoet, is de vraag, hoe zij te rijmen is met de resultaten van het onderzoek van CERNESCU [1]). Deze heeft gevonden, dat het evenwicht bij omwisselings-proeven aan klei-suspensies zich zeer snel instelde. Waren er daarentegen kanalen en poriën in het omwisselings-lichaam, dan duurde het veel langer, voordat evenwicht was bereikt. Voor permutiet duurde het 10 dagen en voor chabasiet 92 dagen. Deze lange tijdsduur is begrijpelijk, wanneer men met CERNESCU aanneemt, dat in de beide laatste materialen kanalen aanwezig zijn, zoodat de binnendringende kationen diffusie-moeilijkheden ondervinden. De snelle evenwichts-instelling aan klei zou dan doen denken, dat aan klei alleen „buitenoppervlak" aanwezig zou zijn. Deze conclusies worden bevestigd door het gedrag van groote, organische kationen bij de omwisseling.

Uit onze berekeningen en uit de resultaten van NORTON en HODGDON volgt echter met even groote waarschijnlijkheid, dat de kleideeltjes uit kleinere eenheden zijn opgebouwd, zoodat er zeker poriën enz. in klei aanwezig zijn. Om nu in overeenstemming te blijven met de proeven van CERNESCU, moeten wij derhalve veronderstellen, dat de poriën van klei zeer groot zijn, bijv. 20 Å of grooter (althans in suspensies).

Wanneer dit inderdaad het geval is, kan men verwachten, dat door een bepaalde rangschikking het aantal bereikbare actieve plaatsen grooter of kleiner wordt en daarmede dus de gemeten uitwisselings-capaciteit. Inderdaad hebben wij gevonden, dat door droging de uitwisselings-capaciteit toenam.

De opzet van deze proeven was nl., na te gaan of men uitgaande van een Ca-klei hetzelfde eindpunt bereikte als uitgaande van een H-klei. Daartoe werd een Ca-klei gemaakt

[1]) N. C. CERNESCU, Diss. Zürich (1933).

door een portie IJsel-klei 13 maal te decanteeren met groote overmaat Ca-acetaat ongeveer 0,1 N (pH 7,9). Vervolgens werd het Ca-acetaat zooveel mogelijk door decantatie uitgewasschen, totdat de klei niet meer goed bezonk, daarna gedroogd en gemalen.

1. 5 g van deze klei werd met kwartszand op de gewone wijze gemengd en in een percolatiebuis gebracht. Eerst werd met water gepercoleerd ter verwijdering van het nog niet uitgewasschen Ca-acetaat. Nadat de Ca-reactie was uitgebleven werd met HCl 0,05 N het geadsorbeerde $Ca^{\cdot\cdot}$ verdrongen en bepaald. Gevonden: 31,9 $\pm$ 0,5 me/100 g.

Vervolgens werd gepercoleerd met Ca-acetaat pH 7,8, uitgewasschen met water en daarna met HCl het $Ca^{\cdot\cdot}$ verdrongen en bepaald. Gevonden: 31,2 $\pm$ 0,2 me/100 g.

Men ziet hieruit, dat inderdaad dezelfde waarden werden verkregen. Zij liggen hooger dan die voor het monster, gebruikt voor de bepalingen in hoofdstuk 1 beschreven. Dit ligt vermoedelijk aan verschillen bij het afslibben der twee porties.

2. 5 g gemengd met kwartszand, gepercoleerd met Ca-acetaat pH 7,8, uitgewasschen met water en $Ca^{\cdot\cdot}$ verdrongen met HCl 0,05 N.

Gevonden: 34,3 $\pm$ 0,2 me/100 g.

Daarna gepercoleerd met Ca-acetaat pH 4,7, water en HCl.

Gevonden: 23,6 $\pm$ 0,1 me/100 g.

Men ziet, dat ook hier de hoeveelheid uitwisselbare metaalkationen afhangt van de evenwichts-pH.

3. 5 g gemengd met kwartszand, gepercoleerd met Ca-acetaat pH 4,7, water en HCl 0,05 N.

Gevonden: 26,7 $\pm$ 0,2 me/100 g.

Daarna gepercoleerd met Ca-acetaat pH 7,8 water, HCl.

Gevonden: 31,8 $\pm$ 0,0 me/100 g.

4. 5 g gemengd met kwartszand, gepercoleerd met Ca-acetaat pH 4,7, water en HCl.

Gevonden: 28,0 $\pm$ 0,2 me/100 g.

Men ziet in de eerste plaats, dat uitgaande van Ca-klei door

percolatie met verschillende Ca-acetaat-buffers verschillende waarden voor de uitwisselings-capaciteit worden verkregen. De procentueele stijging is 9 per pOH-eenheid, dat is dezelfde waarde, die ook bij de proeven in het eerste hoofdstuk werd gevonden (uitgangsmateriaal H-klei). De veranderingen in uitwisselings-capaciteit zijn dus volkomen reversibel, zooals de theorie ook eischt.

Maar deze proeven leeren bovendien nog wat anders. Men ziet uit proef 2, dat directe percolatie met Ca-acetaat pH 7,8 een uitwisselings-capaciteit geeft van 34,3, terwijl een voorgaande behandeling met Ca-acetaat en HCl een waarde geeft van 31,9. Men kan nu veronderstellen, dat door de 13-malige behandeling nog niet alle uitwisselbare $H^{\cdot}$ zijn verdrongen en zou vóór deze meening aan de literatuur argumenten kunnen ontleenen.

Uit de proeven van KAPPEN en SAIDEL [1]) zou men den indruk krijgen, dat inderdaad 13-malige behandeling niet voldoende was. Er moet echter op gewezen worden, dat bij deze proeven telkens slechts de helft van de behandelings-vloeistof werd afgeheveld en door versche vervangen. Titreert men dan de afgepipetteerde vloeistof, dan is het duidelijk, dat men nog heel lang $H^{\cdot}$ zal kunnen aantoonen. Decanteert men echter volledig, zooals bij onze proeven is gebeurd, dan is 13 × voldoende om alle uitwisselbare $H^{\cdot}$ eruit te krijgen, vooropgesteld, dat voor elke behandeling een flinke overmaat vloeistof wordt gebruikt.

Verder zou men het hooge cijfer van proef 2 kunnen verklaren door carbonaat-vorming tijdens het drogen, daar het eerste uitwasschen niet volledig kon gebeuren. Ook deze meening kan niet juist zijn, want in proef 1 werd in den evenwichts-toestand voor pH 7,8 een uitwisselings-capaciteit van 31,2 gevonden. Hetzelfde werd in tweede instantie in proef 3 gevonden.

Men ziet verder, dat in proef 3 door directe percolatie met Ca-acetaat pH 4,7 een uitwisselings-capaciteit van 26,7 wordt gevonden, terwijl de andere analysen 23,6 (proef 2) opleverden.

---

[1]) H. KAPPEN, Die Bodenazidität, 98 (1929); TH. SAIDEL, Ann. Inst. Geol. Roumaniei, 16, 375 (1931).

Het is dus blijkbaar zóó, dat de hooge waarden gevonden worden, wanneer de *versche* klei wordt gepercoleerd. Heeft men dit gedaan en uitgewasschen enz., dan levert een volgende percolatie een lagere waarde op. Het ligt dus voor de hand te veronderstellen, dat dit verschil moet liggen in een bepaalden toestand van de klei, direct na het drogen.

Om dit nader te bevestigen, werd een deel van de gedroogde klei nogmaals 6 maal met Ca-acetaat 0,1 N gedecanteerd, uitgewasschen en gedroogd. Opnieuw 6 maal gedecanteerd, uitgewasschen en gedroogd en de heele serie van bewerkingen nogmaals herhaald. 5 g van deze klei, die dus 31 maal met Ca-acetaat was behandeld en 4 maal gedroogd, werd gepercoleerd met water en daarna met HCl 0,05 N.

Gevonden: 33,7 $\pm$ 0,3 me/100 g. Vergelijkt men dit cijfer met het resultaat van proef 1 ($\pm$ 31,5), dan ziet men, dat de herhaalde droging inderdaad een verhooging van de uitwisselings-capaciteit heeft veroorzaakt.

Ook uit de literatuur zijn gevallen bekend, waarin droging de uitwisselings-capaciteit beïnvloedt [1]). Wij kunnen hiervoor geen andere verklaring vinden dan via een bepaalde rangschikking der deeltjes, welke beïnvloed wordt door de droging. Gedetailleerde voorstellingen kunnen wij hierover echter niet ontwikkelen, maar herinneren nog aan de proef, vermeld op blz. 45, waaruit bleek, dat het vóórweeken in water een duidelijken invloed had op de omwisselings-snelheid.

Tenslotte moeten wij nog melding maken van een andere mogelijkheid ter verklaring van de waargenomen stijging in uitwisselings-capaciteit met toenemende pH van het evenwichtsmilieu.

ROBORGH [2]) huldigt nl., in zekere aansluiting met de meng-gel-theorie van WIEGNER [3]), de opvatting, dat de actieve bestand-

---

[1]) R. CHAMINADE, Ann. Agronomiques, 461 (1933); W. SCHOLZ, Zeits. Pflanzenern. Düng., 37, 76 (1935). H. G. COLES en C. G. T. MORISON, Soil Science, 33, 124 (1932).

[2]) R. H. J. ROBORGH, Diss. Wageningen, 1935.

[3]) G. WIEGNER, Boden und Bodenbildung, 1918.

deelen in den grond omgeven zijn door een gel-achtig huidje, ontstaan door hydrolyse van het silicaat. Hij voert voor deze zienswijze een aantal argumenten aan, die wij hier niet nader zullen analyseeren.

Hoewel wij deze opvatting niet kunnen deelen, kan niet ontkend worden, dat zij niet zonder meer verworpen kan worden. Huldigt men deze theorie, dan kan men aannemen, dat de hydrolyse verder gaat, naarmate het evenwichts-milieu alcalischer is. Het hydrolyse-huidje wordt dikker en daarmede ook de uitwisselings-capaciteit grooter. De theorie kan echter niet begrijpelijk maken, waarom de toename in uitwisselings-capaciteit recht evenredig is met log c $OH'$ en daarom heeft zij voor ons in dit verband weinig aantrekkelijks.

Een andere consequentie dezer opvatting betreft de eerste onzer oppervlakte-berekeningen. Hieruit bleek nl. dat men òf een laag ter dikte van 8–15 uitwisselbare kationen moest aannemen òf concludeeren, dat de hydrodynamische eenheden van klei uit kleinere deeltjes zijn opgebouwd. Het eerste is voor een aanhanger der dubbellaag-theorie niet te aanvaarden. Huldigt men echter de door ROBORGH verdedigde opvatting, dan is er geen bezwaar tegen een zoo dikke hydrolyse-huid, dat daarin 8–15 ionen dik uitwisselbare kationen voorkomen. Maar dan zijn de waarden voor de capaciteit van de dubbellaag niet meer te begrijpen, evenmin trouwens als de omstandigheid, dat de uitwisselings-capaciteit onafhankelijk is van den coagulatiegraad. Voor de kolloid-chemische verschijnselen kunnen wij dan ook de theorie van het hydrolyse-huidje geen vruchtbare werkhypothese vinden.

Thans moeten wij nog kort iets mededeelen over het werk van MATTSON. Volgens MATTSON [1]) is het kolloid amphoteer. Het bodemkolloid (klei) is dan samengesteld uit zouten van zwakke zuren (kiezelzuur, humuszuur) en zwakke basen (Al en Fe hydroxyde). Tengevolge van hun zwakte en geringe bewegelijkheid is slechts gedeeltelijke neutralisatie opgetreden, zoodat

---

[1]) S. MATTSON, Soil Sc. 38, 309 (1934); zie ook J. CSIKY, Zeitschr. Pflanzenernähr. 41, 165 (1935).

er nog negatieve en positieve wandplekken over zijn [1]). Men kan dus zoowel kationen- als anionen-uitwisseling krijgen, afhankelijk van de samenstelling van de buitenvloeistof. Men herkent hierin de meng-gel-theorie van WIEGNER [2]).

Wij krijgen uit de cijfers van MATTSON [3]) den indruk, dat de hier gemeten vastlegging van oxalaat op chemische binding berust. Verder geeft hij nog cijfers over $Cl'$ en $SO_4''$ vastlegging [4]). Ook deze zijn niet overtuigend, want er werd bij zijn proeven geschud en na bezinking de bovenstaande vloeistof geanalyseerd. De vastlegging kan dus adsorptie volgens GIBBS geweest zijn. Verder moet er op gewezen worden, dat de klei, waaraan een flinke vastlegging werd waargenomen, een uitzonderlijke soort moet zijn geweest, aangezien de verhouding $SiO_2/R_2O_3$ slechts 0,31 bedraagt. Van een Sharkey-klei, die ook onderzocht werd, (verhouding 3,18) bleek, dat het nauwelijks $Cl'$ bond (circa 0,1 me/100 g). Wij kunnen deze cijfers dus niet overtuigend vinden als een bewijs voor anionen-uitwisseling.

Maar bovendien moet men zich afvragen, hoe MATTSON zich den bouw van de grenslaag eigenlijk voorstelt. Hij schrijft, evenals wij, de lading van het deeltje toe aan adsorptie [5]). Wanneer dit aan het oppervlak gebeurt, dan *moet* er, om electrostatische redenen, een dubbellaag gevormd worden. Zou nl. slechts één der ionen worden geadsorbeerd, dan zou het daardoor opgeroepen potentiaal-verschil tusschen deeltje en vloeistof de adsorptie van andere gelijkgeladen ionen verhinderen. Gezien de relatief groote waarde van de elementaire lading ($10^{-10}$ e.s.e.) zou op deze wijze slechts een niet te analyseeren hoeveelheid kunnen worden vastgelegd, daar 1 me reeds ruim $10^{20}$ ionen beteekent.

Er moet dus altijd een dubbellaag gevormd worden, wil men een meetbare adsorptie krijgen. Aan het oppervlak bevinden zich nu positieve restvalenties met het vermogen, negatieve

---

[1]) Soil Sc. 34, 459 (1932).
[2]) G. WIEGNER, Boden- und Bodenbildung (1918).
[3]) Soil Sc. 38, 306 (1934).
[4]) Soil Sc. 32, 346 (1931).
[5]) Soil Sc. 30, 463 (1930).

ionen primair te adsorbeeren, aldus aanleiding gevend tot een kationen-uitwisseling en verder evenveel negatieve plekken met het vermogen, kationen primair te adsorbeeren en aldus aanleiding gevend tot anionen-uitwisseling. Het is echter naar onze meening volkomen onjuist, zich schematisch het kolloid als volgt voor te stellen:

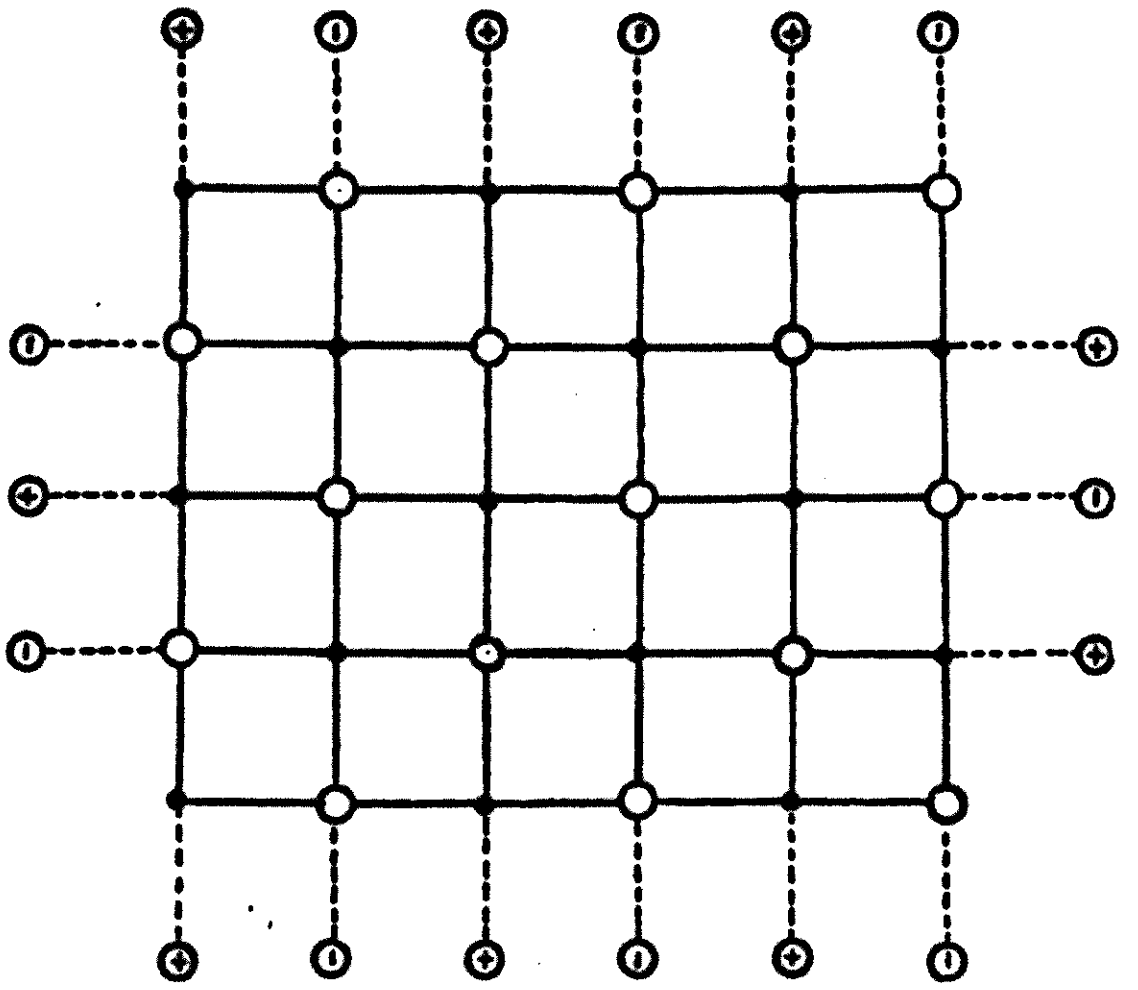


FIG. 6

Wij zijn dit beeld bij MATTSON niet tegengekomen, vinden integendeel overal aanwijzingen, dat ook hij de adsorptie laat geschieden in een dubbellaag [1]). Hij is echter van meening, dat twee soorten van dubbellagen kunnen voorkomen:

1. met anionen binnen, aanleiding gevend tot kationen-uitwisseling,

2. met kationen binnen, aanleiding gevend tot anionen-uitwisseling.

Voor zijn kunstmatige neerslagen van $Al(OH)_3$, enz. willen wij dit aannemen. Uit ons standpunt is het echter onaanvaardbaar, dat aan één uitwisselings-lichaam beide soorten van dubbellaag tegelijkertijd kunnen voorkomen. Wij teekenen hierbij

[1]) Soil Sc. 32, 347 (1931).

aan, dat MATTSON wel met zekerheid anionen- naast kationen-*adsorptie* heeft aangetoond, maar niet een anionen-*uitwisseling* naast een kationen-idem (zie blz. 39).

Ook JENNY [1]) komt tot de conclusie, dat beide dubbellagen tegelijkertijd kunnen voorkomen. Hij bereidde een Na-, Mg- en Al-permutiet door langdurige decantatie met de betreffende chloriden, gevolgd door grondig uitwasschen (tot Cl'-vrij). 1 g hiervan werd nu geschud met 100 cc 0,1 N NaOH en een even-redig deel der evenwichts-vloeistof geanalyseerd. Hij vond resp. 0,032, 0,264 en 0,649 me Cl' uitgewisseld, terwijl alle drie permutieten een duidelijke kationen-uitwisseling vertoonden.

Deze cijfers dwingen tot de conclusie, dat aan hetzelfde materiaal beide soorten van dubbellaag tegelijkertijd kunnen voorkomen. Maar de permutieten zijn evenals MATTSON's neerslagen amorph en op deze stoffen kunnen wij onze beschouwingen uit het eerste hoofdstuk niet toepassen. Wij zien dus ook niet de noodzakelijkheid in, deze conclusie op klei over te dragen. Van de meeste kleien is immers aangetoond, dat anionen-uitwisseling in niet noemenswaardige mate optreedt. Aan het einde van het vierde hoofdstuk komen wij hierop nog even terug. Er zijn in de literatuur vele aanwijzingen ervoor te vinden, dat de permutieten principiëel verschillen van de uitwisselingslichamen in den grond [2]).

## SAMENVATTING

Onze analyse-cijfers leveren zoowel volgens de formule van LANGE-VERWEY als volgens die van ATEN een rechte lijn, terwijl op het eerste gezicht de twee formules onvereenigbaar zijn. VERWEY heeft nl. de formule afgeleid voor een veranderlijke, ATEN voor een constante wand-lading.

Reeds bij de behandeling van de hydroxyd-adsorptie-proeven van JENNY zijn wij op enkele moeilijkheden gestuit, die analoog

[1]) Koll. Beih. 23, 463 (1927).

[1]) Bijv. F. ALTEN en B. KURMIES, Beih. Angewandte Chemie no 21, 1935. A. P. VANSELOW, Soil Sci. 33, 2 (1932), gec. naar Proc. Int. Soc. Soil Sci. 7, 130 (1932).

zijn aan de bovengenoemde. Het is nl. de vraag, op welke wijze men geadsorbeerd H-ion moet opvatten. Eenerzijds is het geoorloofd, dit als gewone binding in een buitenlaag op te vatten. Anderzijds echter kan hier nauwelijks van een dubbellaag gesproken worden, aangezien de karakteristieke eigenschap daarvan, nl. de aanwezigheid van een electrokinetische potentiaal in het geval van geadsorbeerd H-ion ontbreekt.

Dit is ook begrijpelijk, wanneer men bedenkt, dat het geadsorbeerde H-ion zeer dicht bij de binnenlaag moet staan, gezien de groote affiniteit tusschen beide ionen. De dubbellaag is dus op die plaatsen zeer ver samengedrukt, zoover dat er practisch geen gescheiden ladingen meer aanwezig zijn. Men doet in dit geval beter van geadsorbeerd water te spreken.

Uit het TYNDALL-effect werd in overeenstemming met de literatuur-gegevens, geconcludeerd, dat bij toenemende pH de zwelling der kleideeltjes toeneemt. De mogelijkheid, dat hierin de oorzaak moest worden gezocht voor de stijging in uitwisselings-capaciteit bij stijgende pH van het evenwichts-milieu, werd onder de oogen gezien doch verworpen.

Verschillende berekeningen van het specifiek oppervlak leverden als de meest waarschijnlijke waarde voor bentoniet $\pm$ 500 $m^2$ per g. Voor klei wordt ongeveer dezelfde waarde gevonden. Hieruit moet besloten worden, dat de kleideeltjes, die zich als een hydrodynamische eenheid gedragen, opgebouwd zijn uit kleinere eenheden, zoodat het actieve oppervlak veel grooter is, dan het uit de hydrodynamische straal berekende. Dit klemt te meer, wanneer men bedenkt, dat gewoonlijk de klei door niet te verwaarloozen hoeveelheden kwarts is verontreinigd.

Wij hebben verder drie andere mogelijkheden besproken ter verklaring van de gevonden toename in uitwisselings-capaciteit bij toenemende pH.

1. Theorie der geleidelijk uitwisselbaar wordende H-ionen. In samenhang met de formule van ATEN werd geconcludeerd, dat deze zienswijze niet principiëel verschilde van die, welke wij in hoofdstuk 1 ontwikkeld hebben.

2. Theorie der toenemende zwelling. Dit is op zichzelf niet onmogelijk, maar de theorie is niet in staat, de gevonden toename quantitatief te verklaren.

3. Theorie van het hydrolyse-huidje. Ook deze faalt bij de quantitatieve beschouwingen.

Na een korte bespreking van het belangrijke werk van MATTSON blijkt, dat in vele opzichten zijn opvattingen parallel verloopen aan de onze, zij het dan ook, dat de terminologie geheel anders is.

# HOOFDSTUK IV

In de voorafgaande hoofdstukken hebben wij aangetoond, dat het nuttig is, aan te nemen, dat de kleideeltjes door een electrische dubbellaag zijn omgeven. Het binnenbelegsel hiervan wordt gevormd door OH-ionen. Onder bijzondere omstandigheden kunnen ook bepaalde andere anionen daarin voorkomen. Practisch hebben wij dan alleen te rekenen met de mogelijkheid van $PO_4$-ionen. Het experiment leerde, dat de theoretische consequenties van de dubbellaag-theorie inderdaad bevredigend vervuld waren, terwijl zij verder zeer nuttig bleek tot het verkrijgen van een beter overzicht van enkele belangrijke eigenschappen van klei.

Kenmerkend voor deze dubbellaag-theorie is, dat de lading van de binnenlaag verandert, wanneer men de concentratie der potentiaal-gevende ionen (hier OH-ionen) verandert. De samenhang tusschen beide grootheden wordt gegeven door de formule van LANGE-VERWEY, waaraan aan onze cijfers voldoen.

Hiertegenover staat, dat ATEN een formule heeft afgeleid voor de ionen-omwisseling uitgaande van een constant aantal ladingsplekken. Het bleek, dat onze analysen ook aan deze formule voldeden.

De formeele tegenstrijdigheden, die hiervan het gevolg zijn, verdwijnen spoedig, wanneer men bedenkt, dat het voor de thermodynamische afleiding, die VERWEY heeft gegeven, onverschillig is, of de lading van het binnenbelegsel wordt gevormd door transport van OH-ionen uit de oplossing naar den wand, dan wel door afdissociatie van H-ionen. Veronderstelt men nu, dat de toename volgens de formule van LANGE-VERWEY veroorzaakt wordt door geleidelijk dissociëerbaar worden van H-ionen, dan is de tegenstrijdigheid formeel opgelost. Dit wordt

nog overtuigender, wanneer men ziet, dat de formule van LANGE-VERWEY met goede benadering uit die van ATEN kan worden afgeleid. Verdere beschouwingen doen inzien, dat ook in wezen de beide opvattingen identiek zijn. Een dubbellaag met $OH'$ binnen en $H^{\cdot}$ buiten is nl. eigenlijk geen dubbellaag meer (scheiding der ladingen practisch nul, lagen vlak op elkaar, electrokinetische potentiaal laag), zoodat vervanging van $H^{\cdot}$ door $Na^{\cdot}$ inderdaad als vorming van een dubbellaag moet worden opgevat. Wil men dit echter zien als een soort activeering van die plek, dan is daar weinig tegen te zeggen. Wij hebben de eerste zienswijze verkozen.

Wij hebben in het voorgaande den aard van het klei-oppervlak niet in de beschouwingen betrokken. Evenals echter bij de andere kolloiden de verschijnselen beter begrepen konden worden door van de specifieke eigenschappen van den wand uit te gaan, moet men trachten ook voor de klei-kolloiden dezen gedachtengang te volgen. Daarom is het jammer, dat er van de kristal-structuur der klei-kolloiden weinig met zekerheid bekend is.

Het leek daarom gewenscht, den invloed van den wand te onderzoeken aan materiaal, waarvan de structuur wel bekend is. Men dient echter te bedenken, dat extrapolatie der resultaten naar klei niet zonder meer geoorloofd is.

Onmiddellijk doet zich nu de vraag voor, of men bij de mineraalpoeders ook van een dubbellaag kan spreken. Wanneer men te maken heeft met mineralen, die zelf metaalkationen bevatten, dan bestaat in beginsel altijd de mogelijkheid, dat deze bij de verpoedering aan het oppervlak komen en dan uitwisselbaar zijn. Er zijn zelfs redenen om te veronderstellen, dat iets dergelijks ook bij klei voorkomt, zoodat althans een deel der uitwisselbare kationen oorspronkelijk rooster-ionen waren en het overbodig is, voor dat deel met een dubbellaag te opereeren.

Wij hebben met de formule van LANGE-VERWEY de ladingsnulpunten van de verschillende kleien kunnen berekenen, dat is dus die pOH-waarde, waarvoor $y = 0$ wordt. Men ziet uit tabel 1, dat dit gewoonlijk pas bij zeer hooge zuur-concentraties

het geval is. Zoo vinden wij voor bentoniet een ladings-nulpunt van x = 23, d.i. pH –9, dus bij een zuur-concentratie van $10^9$ is de lading van de binnenlaag van bentoniet nul geworden. Het is onmogelijk, met deze zuurconcentratie te werken.

Maar ook afgezien daarvan lijkt ons een dergelijke waarde voor het ladings-nulpunt zeer weinig waarschijnlijk. Uit de overvoersnelheden door MATTSON [1]) bepaald, blijkt, dat niet alle kleisoorten hetzelfde iso-electrische punt hebben. De waarden variëeren van pH 6,0 tot ± 2,0. Wij hebben voor IJsel-klei bij pH 2 nog een duidelijke negatieve $\zeta$ gevonden (macroscopisch). Als wij nu veronderstellen, dat in werkelijkheid dit ladings-nulpunt voor bentoniet ligt bij pH 1 (pOH = 13) bijvoorbeeld, dan krijgt men:

$y = -4{,}46\,x + 103{,}9$ (zie de vergelijking; tabel 1).

$o = -4{,}46.13 + c.$

$c = 58{,}0$, ingeval ladings-nulpunt bij pH 1 ligt.

Bij pH 7,8 (pOH 6,2) krijgt men dan een uitwisselings-capaciteit van:

$y = -4{,}46.6{,}2 + 58{,}0.$

$y = 29{,}5.$

terwijl gevonden werd ongeveer 75 me, d.i. bijna driemaal zooveel.

Om dus voor bentoniet op een ladings-nulpunt van pH 1 te komen, moet men aannemen, dat slechts circa 1/3 van de uitwisselbare kationen in een dubbellaag voorkomen. De resteerende $^2/_3$ der uitwisselbare kationen zouden dan rooster-ionen zijn, die aan het oppervlak gekomen zijn. Het spreekt vanzelf, dat deze verhoudings-getallen zuiver toevallig zijn. Wij willen alleen waarschijnlijk maken, dat een deel der uitwisselbare kationen niet in een dubbellaag voorkomt.

Nu is de veronderstelling, dat het ladings-nulpunt van bentoniet ongeveer bij pH = 1 zou liggen, zeer aannemelijk. MATTSON [2]) heeft het iso-electrisch punt van een aantal kleisoorten bepaald (kataphoretisch) en daarbij gevonden, dat een

---

[1]) S. MATTSON, Soil Science, 32, 346 (1931).
[2]) S. MATTSON, Soil Sci. 32, 346 (1931).

zekere correlatie aanwezig was met de chemische samenstelling en wel speciaal de verhouding $SiO_2/R_2O_3$ (totaal-analyse).

| | $Si_2O_2/RO_3$ | iso-electrisch punt, pH |
|---|---|---|
| Nipe . . . . . | 0,31 | 6,5 |
| Cecil . . . . . | 1,34 | 4,2 |
| Sassafras . . . . . | 1,89 | 4,5 |
| Sharkey . . . . . | 3,18 | 2,–(extrapolatie) |

Nu is de Sharkey-klei, gezien de verhouding $SiO_2/R_2O_3$ nog het best te vergelijken met bentoniet, dat voor deze verhouding de waarde 4 à 5 heeft. Ook van bentoniet heeft MATTSON de overvoer-snelheid bij verschillende pH-waarden bepaald en gevonden:

pH 8,2 . . . . . = –2,33
pH 2,8 . . . . . = –0,76
pH 2,1 . . . . . = –0,48

In verband met waarnemingen van denzelfden aard bij andere kleisoorten kan men met vrij groote zekerheid extrapoleeren en vindt dan voor bentoniet een iso-electrisch punt van ongeveer pH = 1. Het ladings-nulpunt behoeft hier wel niet mede samen te vallen, maar het zal er toch niet ver vandaan liggen.

Uit de proeven van JENNY met permutiet, waarvan wij reeds in het tweede hoofdstuk spraken, blijkt, dat de toename in uitwisselings-capaciteit na behandeling met NaOH niet groot is (enkele percenten). Dit zou erop wijzen, dat er geen noemenswaardige opbouw van een dubbellaag plaats vindt. Nu blijkt uit verschillende onderzoekingen, dat permutieten zich ook in andere opzichten anders gedragen dan klei. Verder dient men te bedenken, dat de eigenschappen van permutieten nauw samenhangen met bepaalde, niet altijd aan te geven nuanceeringen in de bereidingswijze ervan. Tenslotte bestaat de mogelijkheid, dat de reactie-duur in JENNY's proeven te kort was. (1 week). Uit de proeven van CERNESCU is nl. bekend, dat de evenwichts-instelling langen tijd vordert. Wij konden ons daarvan

aan een bepaalde, niet nader geanalyseerde permutiet als volgt overtuigen.

2 g permutiet, fijn gemalen in een agaten mortier, gemengd met kwartszand, werd gedurende 12 dagen gepercoleerd met een bufferoplossing en uitgewasschen met water; met 500 cc HCl 0,05 N, dat in ongeveer 5 uur doorliep, werd het uitwisselbare $Ca^{\cdot\cdot}$ verdrongen.

| | | |
|---|---|---|
| Gevonden: | buffer pH 4,7 . . . . . | 119 me/100 g |
| | buffer pH 7,8 . . . . . | 136 me/100 g |

Een tweede portie werd gedurende drie weken met bufferoplossing gepercoleerd en na uitwasschen ook 3 weken met HCl

| | | |
|---|---|---|
| Gevonden: | buffer pH 4,7 . . . . . | 120 me/100 g |
| | buffer pH 7,8 . . . . . | 156 me/100 g |

De toename bedraagt hier 10% per pOH-eenheid, d.i. dus ongeveer hetzelfde als wij bij klei hebben gevonden. Tevens ziet men, dat men bij kort percoleeren niet alle uitwisselbare $Ca^{\cdot\cdot}$ eruit krijgt, althans niet na behandeling met bufferoplossingen met hooge pH-waarden.

Wij zullen niet trachten een beeld te geven van de positie der uitwisselbare kationen in permutiet. Ten eerste, omdat we hier blijkens de röntgen-opnamen te doen hebben met een amorphe stof, ten tweede, omdat verschillende permutieten zeer uiteenloopende eigenschappen kunnen hebben. Toch moeten wij opmerken, dat volgens vele onderzoekers (Zürichsche school), practisch alle metaal-kationen van het permutiet uitwisselbaar zijn. Het wordt dan moeilijk om nog van een dubbellaag te spreken. Hierop werd ook door VERWEY [1]) reeds gewezen. Hetzelfde geldt voor de kationen-wisseling aan zeolieten, bijv. natroliet. En inderdaad ziet men dan ook, dat bij stijgende pH van het evenwichtsmilieu, een niet noemenswaardige stijging van de uitwisselings-capaciteit wordt gevonden, hetgeen er op wijst, dat er geen noemenswaardige opbouw van een dubbel-

[1]) E. J. W. VERWEY, Chem. Weekbl. 31, 793 (1934).

laag plaats vindt. Dit kan nu veroorzaakt worden door de omstandigheid, dat reeds bij lage pH vrijwel alle beschikbare plekken bezet zijn, maar waarschijnlijker lijkt ons de veronderstelling, dat men hier te doen heeft met rooster-ionen-uitwisseling. Principiëele bezwaren behoeft men tegen dit laatste begrip niet te hebben, aangezien door de experimenten van KOLTHOFF de mogelijkheid van rooster-ionen-uitwisseling vrijwel vaststaat [1]).

De bovenstaande beschouwingen vormen dus een aanwijzing voor de veronderstelling, dat in bepaalde gevallen een deel der uitwisselbare kationen zich niet bevindt in de positie van buitenlaag-ionen eener dubbellaag met $OH'$ binnen, maar dat zij in den werkelijken zin tegen-ionen volgens PAULI zijn. Electrochemisch bestaat er weliswaar geen verschil hiertusschen, maar wij willen hier toch dit onderscheid maken. In het laatste geval wordt dan de wandlading niet door OH-ionen maar door andere ionen of ion-groepen gevormd. *Deze* wandlading is dan natuurlijk *niet* afhankelijk van de pH van het milieu.

Het kan evenwel niet ontkend worden, dat al het bovenstaande slechts een aanwijzing, maar geen bewijs vormt voor de veronderstelling, dat men bij bentoniet niet alleen met rooster-ionen-uitwisseling of een gewone dubbellaag te maken heeft, doch dat *beide* vormen aanwezig zijn. Wij hebben daarom enkele proeven gedaan met muscoviet, om de kwestie nader te onderzoeken. Het ging daarbij dus om de vraag, of de uitwisselbare kationen in een dubbellaag voorkomen, dan wel als rooster-ionen uitwisselen, terwijl het verder niet uitgesloten was, dat beide vormen naast elkaar voorkomen.

Deze glimmer werd gekozen, omdat men gemakkelijk vrij groote hoeveelheden daarvan in vrijwel chemisch zuiveren toestand kan krijgen. Verder is de structuur er van volkomen bekend (PAULING). De nieuwe formule luidt: Muscoviet $(OH)_2 K Al_2 (Al Si_3 O_{10})$.

Schematisch kan de configuratie als volgt worden weergegeven [2]):

---

[1]) I. M. KOLTHOFF, Koll. Zeits. 68, 197 (1934).
[2]) Ontleend aan C. H. EDELMAN, Trans. Int. Congr. Soil Sci., Oxford, 1935, vol. III.

| | | |
|---|---|---|
| tetravalente rangschikking | $O_6$<br>$Si_3\ Al$<br>$O_4\ (OH)_2$ | hexavalente rangschikking |
| | $Al_4$ | |
| tetravalente rangschikking | $O_4\ (OH)_2$<br>$Si_3\ Al$<br>$O_6$ | |

Deze lagen zijn door K-ionen (coördinatie-getal 12) met elkaar verbonden.

Muscoviet is uitstekend splijtbaar volgens het (001)-vlak. Het is opgebouwd uit verschillende lagen van $SiO_4$-tetraëders, die zoodanig gerangschikt zijn, dat men de configuratie $Si_4O_{10}$ krijgt. Een vierde deel der Si-ionen is vervangen door Al. Om de electro-neutraliteit te behouden, is voor ieder vervangen Si-ion een K-ion aanwezig. Deze K-ionen passen precies in de holten tusschen de $SiO_4$-tetraëders.

De samenhang tusschen de lagen is gering, terwijl binnen de lagen sterke verbindingskrachten optreden. Het is dan ook duidelijk, dat bij splijting de lagen gemakkelijk uit elkaar gaan, terwijl het doorbreken van de lagen meer energie vereischt.

Het materiaal werd nu in een kruisslagmolen vermalen en afgeslibd op 10 $\mu$ op dezelfde wijze als op blz. 22 vermeld. De fractie $< 10\ \mu$ werd met al het slibwater ingedampt en gedroogd Dit ter voorkoming van eventueel K-verlies. Weliswaar krijgt men hierdoor een zekere K-toename, afkomstig van het bezonken, grovere deel, maar deze hoeveelheid is te verwaarloozen klein. Het grovere materiaal bleek nl. geen meetbare uitwisselings-capaciteit te bezitten. Na menging met kwartszand werd het poeder op de gewone wijze in percolatie-buizen gebracht en met HCl 0,05 N gepercoleerd. In dit percolaat werd na verwijdering van kiezelzuur, aardalkaliën en $NH_4^{\cdot}$, het $K^{\cdot}$ als perchloraat bepaald. Gevonden werd, dat per 100 g muscoviet op deze wijze 3,0 me $K^{\cdot}$ werden verdrongen.

De K-bepaling in dergelijke kleine hoeveelheden is niet volkomen betrouwbaar, omdat men niet kan weten, of de storende bestanddeelen wel volkomen verwijderd worden. Daarom werd

de proef met 3 g en 10 g (beide in duplo) gedaan. Is de verwijdering van $SiO_2$ enz. niet volledig geweest, dan zal in alle 4 analysen dezelfde hoeveelheid achterblijven en het resultaat dus eenzelfde aantal mg fout zijn. Na omrekening op 100 g zou men dan, uitgaande van 3 g een hoogere waarde voor $K^{\cdot}$ moeten vinden, dan uitgaande van 10 g. Het bleek evenwel, dat de uitkomsten goed overeenstemden, nl. 3,1 en 3,0 me per 100 g. De gewogen hoeveelheden $KClO_4$ bedroegen resp. 12,6; 12,9 en 41,8; 42,2 mg. Voor zoover deze cijfers een onvermijdelijke systematische fout bezitten, kan gezegd worden, dat zij wellicht iets te hoog, doch zeker niet te laag zijn. Voor de volgende beschouwingen hebben wij het laatste getal aangehouden.

Vervolgens werd het muscoviet met Ca-acetaat-buffers van pH 4,7 en 7,8 gepercoleerd. Deze laatste pH werd gekozen, omdat een waterige suspensie van het muscoviet-poeder deze pH bezat. Nadat evenwicht was bereikt, werd op de gewone wijze uitgewasschen en met HCl 0,05 N het geadsorbeerde $Ca^{\cdot\cdot}$ bepaald. Gevonden werd:

$$U_{pH = 4,7} = 2,9 \text{ me}/100 \text{ g}$$
$$U_{pH = 7,8} = 4,7 \text{ me}/100 \text{ g}$$

Men ziet hieruit, dat bij pH 7,8 veel meer $Ca^{\cdot\cdot}$ werd geadsorbeerd in uitwisselbare positie dan het oorspronkelijke poeder aan uitwisselbaar $K^{\cdot}$ bevatte. Dit beteekent dat bij pH 7,8 een deel der uitwisselbare kationen aan andere plekken zit, dan het oorspronkelijk uitwisselbare $K^{\cdot}$.

Wanneer men het splijtingsbeeld bekijkt, ziet men, dat alle uitwisselbare K-ionen oorspronkelijk in het rooster hebben gezeten. Hierdoor staat dus vast, dat er uitwisseling van roosterionen kan optreden. Maar tevens staat vast, dat er ook nog andere uitwisselbare ionen kunnen zijn, en het is de vraag, waar dit surplus zit.

Nu is het splijtvlak buiten de plekken, waar eerst $K^{\cdot}$ heeft gezeten, practisch inactief, zoodat vrijwel alle overmaat $Ca^{\cdot\cdot}$ op de breukvlakken moet liggen, daar aan het inactieve splijtvlak geen dubbellaag kan worden gevormd. In ons geval is dus

$^1/_3$ van het geadsorbeerde $Ca^{\cdot\cdot}$ vastgelegd aan de breukvlakken en $^2/_3$ aan plaatsen, waar in het oorspronkelijk rooster $K^{\cdot}$ heeft gezeten. De verhouding 1 : 2 is een toevallige en hangt af van de verpoedering. Door steeds fijner te malen (in een kogelmolen bijvoorbeeld) zal het percentage breukvlak steeds meer toenemen.

Hiermede is dus bewezen, dat aan muscoviet twee soorten van uitwisselbare kationen kunnen voorkomen:

1. tegenover een wandlading, gevormd door OH-ionen. De grootte van deze wandlading variëert met de pH van het milieu volgens het door LANGE-VERWEY gegeven verband. De OH-ionen bevinden zich op breukvlakken in de plaatjes.

Dat aan mineraal-poeders inderdaad een dubbellaag voorkomt, blijkt voor ons ook uit de waarneming van BREAZEALE en MAGISTAD [1]), die gevonden hebben, dat de uitwisselings-capaciteit van orthoklaas bij behandeling met alcalische oplossingen grooter is dan bij behandeling met zure oplossingen. Dit is dus hetzelfde, als hetgeen wij bij muscoviet hebben geanalyseerd. Ten tweede hebben wij van albiet de uitwisselings-capaciteit bij verschillende pH-waarden bepaald op dezelfde wijze, als dit voor klei is geschied. Uit de resultaten vermeld in tabel 1 blijkt, dat goed aan de betrekking van LANGE-VERWEY wordt voldaan, zoodat met voldoende zekerheid bewezen is, dat er inderdaad een dubbellaag wordt opgebouwd, en wel met OH-ionen als binnenbelegsel. Wij moeten opmerken, dat $OH'$ geen bouwsteen van het albiet-rooster is. Dat toch ook hieraan $OH'$ als potentiaal-gevend ion fungeert, moet dan ook gezocht worden in andere redenen (zie blz. 13). Bovendien is het OH-ion zeer sterk polariseerbaar.

2. tegenover een wandlading, gevormd door andere ionen, op plaatsen, waar in het oorspronkelijke muscoviet $K^{\cdot}$ heeft gezeten. De grootte van deze wandlading is constant, althans onafhankelijk van de pH van het milieu.

Hierdoor winnen ook onze beschouwingen over het ladingsnulpunt aan kracht, en mogen wij het vermoeden uitspreken,

[1]) J. F. BREAZEALE en O. C. MAGISTAD, Univ. Auzona, Techn. Bull. 24, 609 (1928).

dat klei, althans aan een deel der bestanddeelen, ook de beide bovengenoemde soorten uitwisselbare kationen bezit. Het vroeger medegedeelde (vide hoofdstuk 1), dat er geen essentiëel verschil bestaat tusschen de dubbellaag-theorie en de theorie van het mycelanion, houdt niet in, dat er geen enkel verschil is. In de laatstgenoemde theorie blijft nl. de aard der wandlading buiten beschouwing, terwijl deze in de dubbellaag-theorie nadrukkelijk wordt vermeld. In ons geval wordt de wandlading in de dubbellaag door OH-ionen en tegenover de oorspronkelijk K-ionen door onbepaalde ionen gevormd.

Wij moeten nu nader bespreken, hoe we ons den bouw denken van dat deel van het partikeltje, waarin de uitwisseling plaats vindt en beginnen dan met die plekken, waaraan in het oorspronkelijk rooster $K^{\cdot}$ heeft gezeten.

Bij de splijting hebben de K-ionen elk moeten kiezen tusschen de twee ontstane plaatjes, d.w.z. statistisch zal elk der plaatjes 50 % der K-ionen behouden. Individueel behoeft dit echter niet het geval te zijn, daar niet alle K-ionen met dezelfde kracht gebonden worden [1]).

Zooals wij gezien hebben, liggen aan het splijtvlak $SiO_4$-tetraëders, zoodanig tot hexagonalen vereenigd, dat de samenstelling van deze laag $Si_2O_5$ bedraagt. Nu is verder $^1/_4$ der Si-ionen door Al-ionen vervangen, zoodat de gemiddelde samenstelling geworden is $(AlSi_3)O_{10}$. Voor elk Si-ion, dat door Al is vervangen krijgt het rooster een positieve valentie te weinig, en bij de vorming van het kristal uit het magma of oplossing is hierin voorzien door aanleg van één enkelwaardig positief ion, in ons geval $K^{\cdot}$. De grootte hiervan is zoodanig, dat het net in de kuiltjes tusschen de hexagonalen (octaëder-holten) past.

Het blijkt nu onmogelijk, de vervanging van Si door Al volkomen regelmatig te doen gebeuren, de regelmaat is een statis-

---

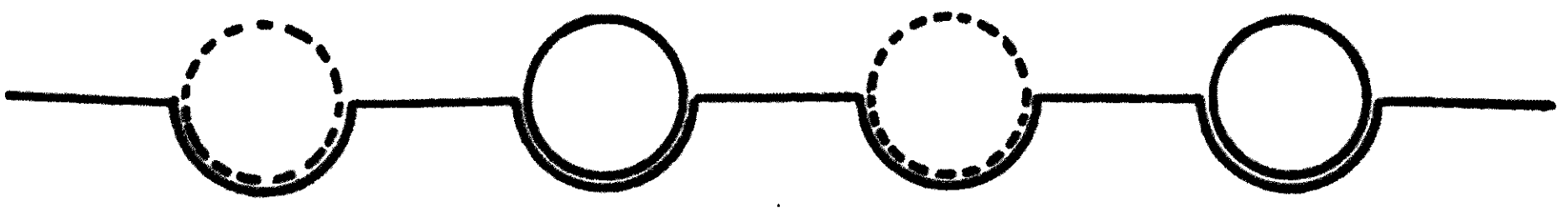
[1]) C. H. EDELMAN, Trans Int. Congr. Soil Sci. Oxford, 1935, Vol. III. In deze voordracht, die in Oxford veel succes oogstte heeft Prof. EDELMAN zijn ideeën weergegeven over den samenhang tusschen kristalbouw en ionen-uitwisseling der silicaten. De vele gesprekken, die wij hierover met Prof. EDELMAN gevoerd hebben, hebben belangrijk bijgedragen tot een verheldering van ons begrip in deze kwesties. Verder verwijzen wij naar de reccute publicatie VAN MARSHALL, J. Soc. Chem. Ind. 54, 393I (1935). Deze komt langs een geheel anderen weg ook tot de aanwezigheid van 2 soorten uitwisselbare kationen.

tische. Dit beteekent, dat er zekere hexagonalen zijn, waarin van de twaalf Si-ionen er 2, 3 of 4 (gemiddeld 3) door Al zijn vervangen. In het eerste geval zal het K-ion, dat in elke kuil voorkomt, zeer zwak gebonden zijn, omdat deze hexagonaal geen negatieve valentie te veel heeft. In het tweede geval zal de binding reeds sterker zijn, omdat de dubbele hexagonaal één negatieve valentie te veel heeft. In het derde geval is de binding zeer sterk, omdat de dubbele hexagonaal twee negatieve valenties te veel heeft.

Deze voorstelling van de zaken is zeer schematisch gehouden. Immers in werkelijkheid zal het teveel aan negatieve valenties in omgevende hexagonalen ook nog een rol spelen, en het is niet mogelijk, dit alles te overzien. De bedoeling is echter alleen, er den nadruk op te vestigen, dat de K-ionen met de meest uiteenloopende krachten worden vastgehouden.

Splijt men nu het kristal, dan zal het K-ion aan dàt plaatje blijven zitten, waaraan het het krachtigst wordt gebonden, d.w.z. waarin het meeste Si door Al is vervangen. Het K-ion heeft echter oorspronkelijk zijn valentie moeten deelen met de tegenoverliggende hexagonaal, zoodat na de splijting het plaatje, dat het K-ion heeft vastgehouden op die plaats een zekere positieve lading heeft overgehouden, terwijl aan den tegenoverliggenden kant de overeenkomstige plek een negatieve lading draagt. De grootte van deze plaatselijke ladingen kan blijkens het bovenstaande zeer wisselend zijn.

Beschouwt men nu echter één plaatje, dan krijgt men schematisch het volgende beeld:



Deze K-ionen zijn nu direct tegen andere kationen uitwisselbaar. Het heeft geen zin, hier van een dubbellaag te spreken. Een vergelijking met de gewone chemische dubbele omzetting is beter op haar plaats.

Het is nu verder de vraag, wat er met de overgebleven ladingsplekken zal gebeuren. Zeer waarschijnlijk zal hieraan adsorptie in den zin van GIBBS kunnen plaats grijpen. Of er ook een dubbellaag zal worden gevormd is moeilijk te zeggen. Uit algemeene overwegingen neigen wij naar de meening, dat dit niet het geval zal zijn. Als potentiaal-gevende ionen komen alleen in aanmerking K-ionen en misschien $H_3O$-ionen. Wordt er een dubbellaag gevormd, dan zal men als een gevolg hiervan anionen-uitwisseling moeten waarnemen. Wij hebben dit niet gevonden, maar zouden hieraan geen beslissende waarde willen toekennen.

Tegen deze beschouwingen van EDELMAN hebben wij het volgende aan te voeren. Kort herhaald berust zijn betoog op het volgende. Ter neutralisatie van het tekort aan lading, ontstaan door de vervanging van Si door Al, moeten evenveel K-ionen worden opgenomen. Terwijl deze regelmatig verdeeld zijn, is de vervanging niet regelmatig geschied (*kan* het ook niet zijn), ergo de K-ionen worden met verschillende kracht gebonden.

Wij achten deze conclusie zonder nadere gegevens geen dwingende noodzakelijkheid en vinden zelfs een gelijkwaardige binding der K-ionen waarschijnlijker. Immers de K-ionen worden alleen opgenomen ter handhaving van de electro-neutraliteit, wanneer een vierwaardig Si-ion door een driewaardig Al-ion wordt vervangen. Aan een zes-ring, waarin deze vervanging niet heeft plaats gevonden, is er dan ook geen reden, een K-ion op te nemen, terwijl in een hexagonaal, waarin twee Si-ionen door Al zijn vervangen, ook twee K-ionen worden opgenomen.

Nu kan men hiertegen aanvoeren, dat dit een onregelmatige verdeeling der K-ionen beteekent, terwijl uit de gegeven kristalstructuur een regelmatige verdeeling daarvan blijkt. Bovendien is er voor 2 K-ionen vlak naast elkaar geen plaats. Wij merken dan op, dat de gegeven structuur geldt voor de ideale kristallen, rekening houdend met de statistische verdeeling der K-ionen en deze is ongetwijfeld regelmatig. Dit wordt door niemand bestreden, maar beteekent niet zonder meer, dat ook in de reëele kristallen de K-ionen regelmatig verdeeld zijn. Het

$(AlSi_3O_8)'$-frame der veldspaten bijv. is iets gedeformeerd [1]). Wij achten het waarschijnlijk, dat iets dergelijks ook bij muscoviet optreedt, waardoor het oorspronkelijk „inhomogene" veld „homogeen" wordt en de K-ionen gelijkwaardig gebonden zijn.

Er zijn dus voor de reëele kristallen twee mogelijkheden:

1. Of de K-ionen zitten gelijkwaardig gebonden, maar onregelmatig verspreid, dit is weinig waarschijnlijk.

2. Of zij zitten gelijkwaardig gebonden en regelmatig verspreid, dank zij een bepaalde rooster-deformatie.

Beschouwen wij nu een ander mineraal met verwante opbouw, nl. kaoliniet, waarvan de structuur uit fig. 7 blijkt [2]).

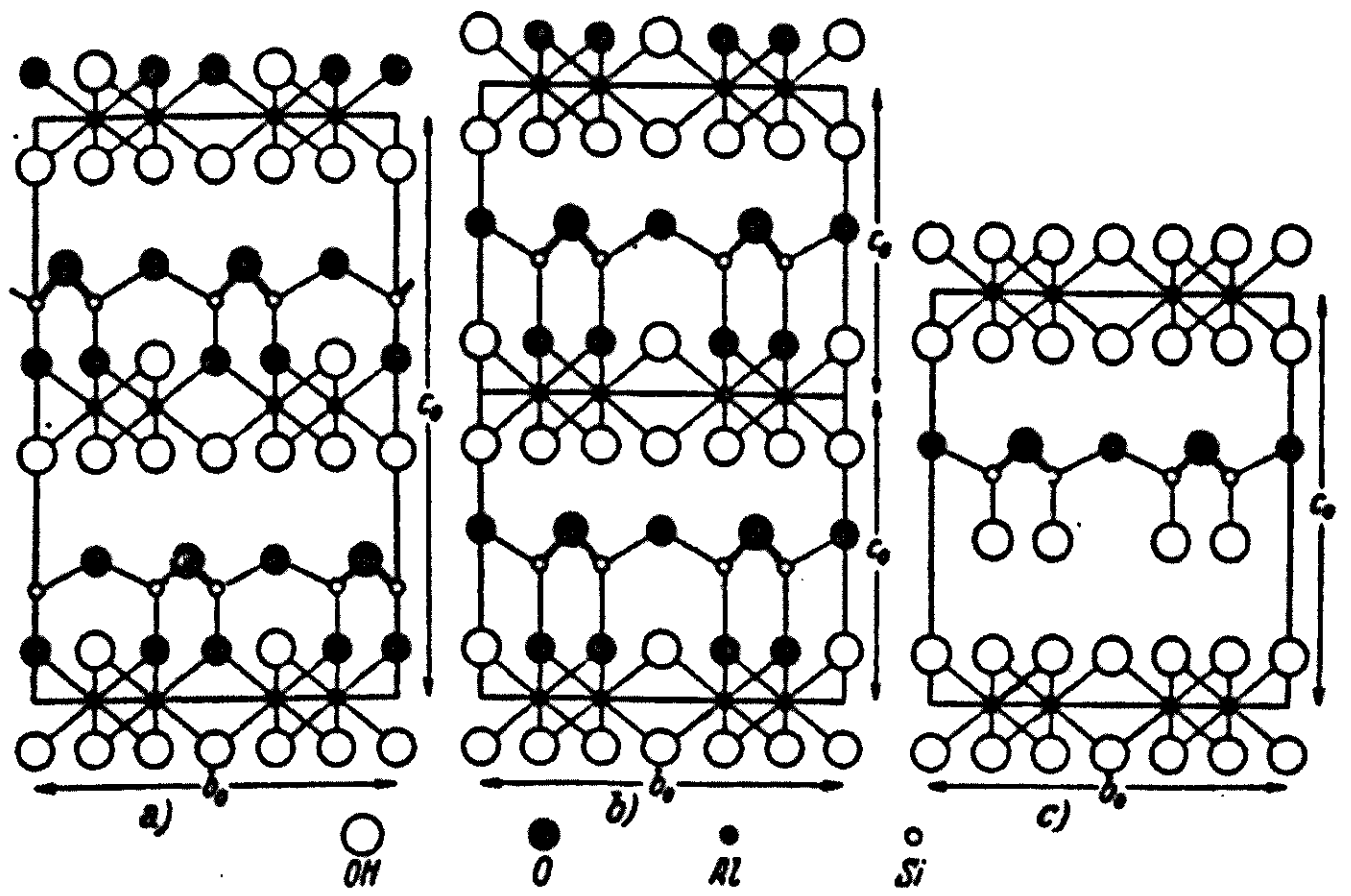



FIG. 7 Schematische Darstellung der Projektionen auf die Ebene (100). a) vom Kaolinit, b) vom Metahalloysit, c) vom Halloysit

Op de splijtvlakken bevinden zich geen uitwisselbare kationen. Daarom heeft kaoliniet dan ook een lage uitwisselingscapaciteit. Uitwisselbare kationen kunnen zich alleen bevinden op de breukvlakken na de vorming van een dubbellaag. Wordt nu echter het kaoliniet zeer fijn gemalen, zooals door KELLEY en medewerkers is gedaan [3]), dan kan men uitwisselings-capaci-

---

[1]) W. H. TAYLOR, gec. door J. D. BERNAL, c.s. Ann. Rep. Chem. Soc. 30, 405 (1933).
[2]) Gecopiëerd naar M. MEHMEL, Zs. Krist. A 90, 35 (1935).
[3]) W. P. KELLEY, Trans. Int. Congr. Soil Sci. Oxford, Vol. III (1935).

teiten tot 75–100 me per 100 g vinden. Door deze sterke vergruizing is nl. het breukoppervlak sterk toegenomen, zoodat er een uitgestrekte dubbellaag gevormd kan worden en daarmede de hooge uitwisselings-capaciteit kan worden begrepen. Wij hebben reeds gezien, dat zeer waarschijnlijk klei in den natuurlijken vorm deeltjes bezit van afmetingen, welke kaoliniet pas na sterke vergruizing krijgt.

Er is nog een derde merkwaardig mineraal, nl. haloysiet, waarvan de volgende structuur ook uit de figuur blijkt.

Reeds na gewone verpoedering in een agaten mortier vertoont dit mineraal een uitwisselings-capaciteit van 22 me/100 g, terwijl ROBORGH zelfs 43,2 me vond. Bij dezen graad van verpoedering bezitten bijna alle andere mineralen een veel geringere uitwisselings-capaciteit.

In analogie met de andere mineralen moeten wij aannemen, dat het aldus verkregen poeder een betrekkelijk geringe hoeveelheid uitwisselbare kationen in de dubbellaag op de breukvlakken bezit. Het totale breukoppervlak zal wellicht iets grooter zijn, want hoewel halloysiet een glimmerachtig mineraal is, kon men tijdens het verpoederen voelen, dat de plaatjes niet zoo goed gevormd waren als bij muscoviet. Wij moeten evenwel aannemen, dat voor het overgroote deel de omwisseling plaats vindt aan het (001)-vlak, d.i. het splijtvlak. Het $Al(OH)_3$-vlak vertoont in dit gebied geen noemenswaardige ionen-binding, dus moet men het zoeken in het $Si_2O_3 . (OH)_2$-vlak. Men kan nu veronderstellen, dat de H-ionen van dit kiezelzuur door metaal-ionen vervangbaar zijn, hetgeen gewone zoutvorming zou beteekenen. Dit zou dan het echte ,,kiezelzuur'' zijn. (EDELMAN). Wij kunnen niet zeggen, hoever dit proces zal gaan[1]). Ook kan men veronderstellen, dat eerst water wordt aangelegd en het H-ion hiervan uitwisselbaar zou zijn.

Tot nog toe zijn de beschouwingen gegeven voor ideale kristallen. De reëele kristallen verschillen daarvan in twee opzichten:

[1]) Zie ook N. K. LEWIS, c.s. geref. in Chem. Abstr. 29, 7152, 1935.

1. De rangschikking der ionen in de roosters is niet volkomen regelmatig, hetgeen een gevolg is van de verschillen in polariseerbaarheid der ionen. Tengevolge hiervan bezitten de reëele kristallen een zgn. mozaïek-structuur. Het is evenwel niet waarschijnlijk, dat deze onregelmatigheden een vergrooting van de uitwisselings-capaciteit tengevolge hebben, aangezien de ,,open plekken'' electrisch neutraal zijn en er geen aanleiding in kan worden gezien tot vorming van een dubbellaag.

2. De kristallen zijn niet regelmatig gevormd, maar vertoonen een zgn. meta-structuur [1]). In hoeverre deze meta-structuren de uitwisselings-capaciteit vergrooten is niet te zeggen, maar wel kan men vermoeden, dat door de vergrooting van het oppervlak, ook de uitwisselings-capaciteit zal moeten toenemen. Het is niet bekend, of deze meta-structuren ook bij de glimmerachtige mineralen optreden.

Wij hebben er reeds terloops op gewezen, dat de vervanging van een K-ion door een half Ca-ion aan de muscoviet-splijtvlakken tot eigenaardige moeilijkheden aanleiding geeft en moeten in verband hiermede enkele opmerkingen van VAGELER [2]) nader bespreken. VAGELER stelt zich het actieve deeltje in den grond voor als een mineraalsplinter van kolloide afmetingen met negatieve restvalenties op de hoeken, ribben en vlakken. De hoeken en ribben zijn dan het meest actief. Hiertegenover stellen zich de uitwisselbare kationen.

Er is tegen deze opvatting het volgende ernstige bezwaar aan te voeren. Wanneer de uitwisselbare kationen geen oorspronkelijke bouwsteenen van het rooster zijn (en er is in de voorstelling van VAGELER niets, dat hierop wijst), is zijn model volkomen onaanvaardbaar. Immers dit brengt mede, dat de bijbehoorende anionen ergens ver weg in de vloeistof zitten, d.w.z. men heeft niet onbelangrijke hoeveelheden tegengesteld geladen electriciteit op flinken afstand van elkaar moeten brengen. Wij hebben er reeds op gewezen, dat een dergelijk

---

[1]) W. OSTWALD, Koll. Beih. 42, 109 (1935).

[2]) P. VAGELER, Kationen und Wasserhaushalt, 241 (1932). Een analoge voorstelling vinden wij bij A. JACOB en medewerkers (Beih. Angewandte Chemie, no 21, 1935). Ook in dit artikel wordt geen bewijs geleverd voor de juistheid van dit schematische beeld.

proces geen aanleiding kan geven tot een noemenswaardige uitwisselings-capaciteit.

Uitgaande van deze voorstelling, die in groote trekken overeenstemt met de onze, aangaande de splijtvlakken van het muscoviet, zegt VAGELER zeer terecht, dat de uitwisseling niet equivalent kan zijn. Immers het geadsorbeerde ion beïnvloedt de omgevende krachtvelden op een bepaalde wijze en er stelt zich een bepaald evenwicht in. Vervangt men dit ion door een ander, bijv. een een-waardig door een twee-waardig, dan moet zich een nieuwe evenwichts-toestand instellen. In hoeverre dit afwijkt van het eerste evenwicht is moeilijk quantitatief aan te geven, maar de evenwichts-toestand moet een andere zijn.

VAGELER vermeldt nu een aantal analyse-resultaten om deze conclusie te bevestigen. Wij nemen hier enkele der meest sprekende cijfers over.

| | | |
|---|---|---|
| Ingewisseld | $Ca^{\cdot\cdot}$ | 284 me |
| Uitgewisseld | $Na^{\cdot}$ | 386 me |
| Ingewisseld | $Mg^{\cdot\cdot}$ | 143 me |
| Uitgewisseld | $Na^{\cdot}$ | 178 me |

Men ziet, dat inderdaad de equivalentie volkomen zoek is. Tegenover deze analyse-resultaten staan echter de waarnemingen van vele anderen [1]), die aantoonen, dat de uitwisseling binnen de analyse-fout inderdaad equivalent verloopt.

Het is verder goed te bedenken, dat door deze niet-equivalentie de electro-neutraliteit verstoord wordt. VAGELER wil dit laten compenseeren door de water-dipolen. Ons is het niet recht duidelijk hoe door dipool-moleculen een verstoring van de electro-neutraliteit kan worden gecompenseerd.

Wanneer dan verder nagegaan wordt, dat in de heele electrochemie handhaving van de electro-neutraliteit een eerste vereischte is, meenen wij gerechtigd te zijn voorloopig VAGELER's voorstelling als onjuist te verwerpen. Herhaling van de door VAGELER vermelde analysen zou zeer gewenscht zijn, teneinde hierin zekerheid te krijgen.

---

[1]) Zie voor een opsomming der literatuur hierover A. RENOLD, Koll. Beih., 43, 11 (1935).

Nadat in het voorgaande uitvoerig over de kolloid-chemische gedragingen van klei is gesproken, rest ons thans nog een korte uiteenzetting over de vraag, wat klei eigenlijk is.

Langen tijd heeft men klei geïdentificeerd met een bepaalde slibfractie, waarbij min of meer willekeurig de grens bij 20, 10, 2 of 1 $\mu$ werd getrokken. Het is evenwel aan geen twijfel onderhevig, dat deze fracties uit een mengsel van eenige stoffen bestaan. Aangezien het microscopisch onderzoek van deze zeer fijne fracties groote moeilijkheden oplevert, is het nog niet gelukt met zekerheid de bestanddeelen te determineeren.

Niettemin heeft SCHLÜNZ [1]) een deel er van gevonden. Het bleek hem, dat bij afnemende deeltjesgrootte van het door hem onderzochte klei-materiaal de procentische hoeveelheden kwarts en veldspaten sterk verminderden, terwijl het gehalte aan muscoviet sterk toenam. De fijnste, door SCHLÜNZ onderzochte fractie, had een hydrodynamische straal van 1–5,5 $\mu$. Wil men dus uit de nog fijnere fracties de klei-bestanddeelen isoleeren (want dat zij ook daar gemengd met andere mineralen voorkomen is zeer waarschijnlijk), dan moet een of andere scheiding worden toegepast. De methode hiervoor is echter nog niet bekend.

Van den aard der klei-bestanddeelen is nog weinig met zekerheid bekend. Wel weet men, dat naar alle waarschijnlijkheid klei uit kristallijne stoffen bestaat. De oude meng-gel-theorie van WIEGNER (1918), welke deze onderzoeker trouwens slechts als een benadering van de werkelijkheid heeft bedoeld, is steeds zwakker komen te staan en kan thans in den ouden vorm wel als verlaten worden beschouwd. Het röntgenografisch onderzoek leert, dat klei een mengsel is van kristallijne bestanddeelen. Dit komt in de foto's, die Dr KOLKMEYER voor ons maakte, ook tot uiting. Het diagram, dat verkregen wordt, is zonder eenigen twijfel het kwarts-diagram. Dit mineraal stoort reeds in betrekkelijk kleine hoeveelheden het röntgenbeeld volkomen. Achteraf behoeft dit ons niet te verwonderen. In de fractie

---

[1]) F. K. SCHLÜNZ, Chemie der Erde 8, 167 (1933), gec. door F. A. VAN BAREN, Diss. Wageningen (1934). Zie ook de samenvatting van P. VAN CAMPEN, Chem. Weekbl. 31, 618 (1934).

$< 10\,\mu$ zit zeker een flinke hoeveelheid kwarts. Het ligt in de bedoeling nog eens van de fijnere fracties een röntgen-opname te vervaardigen. Uit de literatuur is echter met voldoende zekerheid bekend, dat klei kristallijn is [1]).

De klei-mineralen hebben alle een glimmerachtige structuur, zijn dus opgebouwd uit plaatjes. Deze plaatjes hebben de samenstelling $Si_2O_3.(OH)_2$; $Al_2(OH)_6$ en $Mg_3(OH)_6$. Voor de structuur van zulke plaatjes verwijzen wij naar fig. 7. Deze plaatjes kunnen op verschillende wijzen gerangschikt zijn.

Men heeft de klei-mineralen in twee groote groepen verdeeld [2]):

1. De kaoliniet-groep:
   - *a.* kaoliniet $Al_2O_3.\ 2\ SiO_2.\ 2\ H_2O$
   - *b.* nacriet $Al_2O_3.\ 2\ SiO_2.\ 2\ H_2O$
   - *c.* dickiet $Al_2O_3.\ 2\ SiO_2.\ 2\ H_2O$
   - *d.* halloysiet $Al_2O_3.\ 2\ SiO_2.\ 4\ H_2O.\ n\ H_2O.$

2. De montmorilloniet-groep;
   - *a.* montmorilloniet $MgO.\ \ Al_2O_3.\ 5\ Si_2O.\ n\ H_2O.$
   - *b.* beidelliet $Al_2O_3.\ \ 3\ SiO_2.\ n\ H_2O.$
   - *c.* nontroniet $Fe_2O_3.\ \ 3\ SiO_2.\ n\ H_2O.$
   - *d.* saponiet $9\ MgO.\ \ Al_2O_3.\ 9\ SiO_2.\ \ n\ H_2O.$
   - *e.* pyrophylliet $Al_2O_3.\ \ 4\ SiO_2.\ H_2O.$

Dit zijn de schematische formules. Er zijn allerlei overgangsvormen, waarbij meer of minder Al door Fe of Mg is vervangen, zonder dat de kristal-structuur ernstig verstoord is. Het hangt van de verweerings-omstandigheden af, welke der genoemde mineralen overwegend voorkomen.

Kan men nu met behulp van deze kristal-structuren een voorstelling krijgen van het mechanisme der basen-uitwisseling?

---

[1]) W. P. Kelley, W. H. Dore, S. M. Brown, Soil Sc., 31, 25 (1931); S. Hendricks en W. H. Fry, Soil Sc., 29, 471 (1930).

[2]) C. E. Marshall, Colloids in Agriculture, 77 (1935); C. S. Ross en P. K. Kerr, Journ. Am. Ceram. Soc. 16, 57 (1933); S. B. Hendricks en W. H. Fry, Soil Sc. 30, 457 (1930); W. P. Kelley, W. H. Dore en S. M. Brown, Soil Sc., 31, 25 (1931). Zie ook C. E. Marshall, Science Progress no 119, Jan. 1936.

Wanneer men zich herinnert, dat vervanging van Si door Al gepaard gaat met invoering van een een-waardig kation, ligt het voor de hand te veronderstellen, dat dit de uitwisselbare kationen zijn. Dit werd inderdaad reeds door GOLDSCHMIDT [1]) en VAGELER [2]) terloops uitgesproken, maar het eerst scherp geformuleerd door VAN DER MEULEN [3]).

Als steun voor zijn zienswijze geeft hij een aantal analysen van verscheidene mineralen op hun uitwisselend vermogen. Het bleek hem, dat die mineralen, *welke geen Al in 4-waardige positie bevatten*, een zeer gering uitwisselend vermogen bezaten.

Ook MARSHALL (l.c.) is van meening, dat deze opvatting de juiste is.

Bij de bespreking van de uitwisseling aan muscoviet hebben wij reeds vermeld, dat inderdaad de K-ionen, aanwezig tengevolge van de vervanging Si – Al, uitwisselbaar zijn. Maar tevens hebben wij er den nadruk op gelegd, dat aan muscoviet bovendien ook op andere plaatsen uitwisselbare kationen aanwezig moeten zijn. De basen-uitwisseling is dus zeker niet uitsluitend aan het Al in 4-waardige positie gebonden.

Bekijkt men verder het halloysiet-model, dan vindt men geen Al in 4-waardige positie. Toch heeft het halloysiet een hooge uitwisselings-capaciteit, zelfs na gewone vermaling in een agaten mortier. Bij voldoende vergruizing krijgt verder kaoliniet ook een hooge uitwisselings-capaciteit (KELLEY, zie blz. 123).

Dit is alleen te begrijpen, wanneer men zich in die gevallen de uitwisseling voorstelt in een laag van geadsorbeerde moleculen, d.w.z. na vorming van een dubbellaag aan actieve plekken op het oppervlak.

En dan is het tevens duidelijk, dat de binnenlaag uit OH-ionen moet zijn opgebouwd. Andere anionen komen nl. niet in het rooster voor en volgens de vroeger ontwikkelde theorie kunnen alleen ionen, die bouwsteen zijn van het rooster, als potentiaal-gevend ion optreden.

---

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Min. Krist. Petr., 15, 110 (1930).
[2]) P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt (1932).
[3]) J. B. VAN DER MEULEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 54, 107 (1935).

Dit kan tevens de verklaring zijn van de omstandigheid, dat men aan klei vrijwel uitsluitend kationen-omwisseling waarneemt. Immers wil anionen-omwisseling in den gewonen zin optreden, dan moet er een binnenlaag van kationen zijn. Het is uit de modellen van de klei-mineralen echter niet te zien, welke kationen dat zouden moeten zijn; liever gezegd, dat zouden $Al^{\cdots}$ of $Si^{\cdots\cdot}$ moeten zijn. Aangezien deze echter normaliter niet aanwezig zijn, kan dan ook in ,,normale'' gevallen geen dubbellaag met een positief binnenbelegsel gevormd worden.

Het staat vast, dat de meest voorkomende kleisoorten onder de gebruikelijke proefomstandigheden, het vermogen tot anionenuitwisseling niet bezitten. Wil men trachten dit te begrijpen, dan moet men eerst de vraag beantwoorden: Op grond waarvan is het waarschijnlijk, dat veel gemakkelijker een dubbellaag met $OH'$ binnen wordt gevormd dan één met een kation binnen?

Naar onze meening is dit een eenvoudig te beantwoorden vraag. Wij brengen daartoe in herinnering, dat in de binnenlaag alleen die ionen kunnen worden opgenomen, welke in het rooster ,,passen''. Bekijkt men nu het kristalmodel van halloysiet bijv. en denkt men zich dit willekeurig doorgebroken, dan krijgt men de volgende drie mogelijkheden:

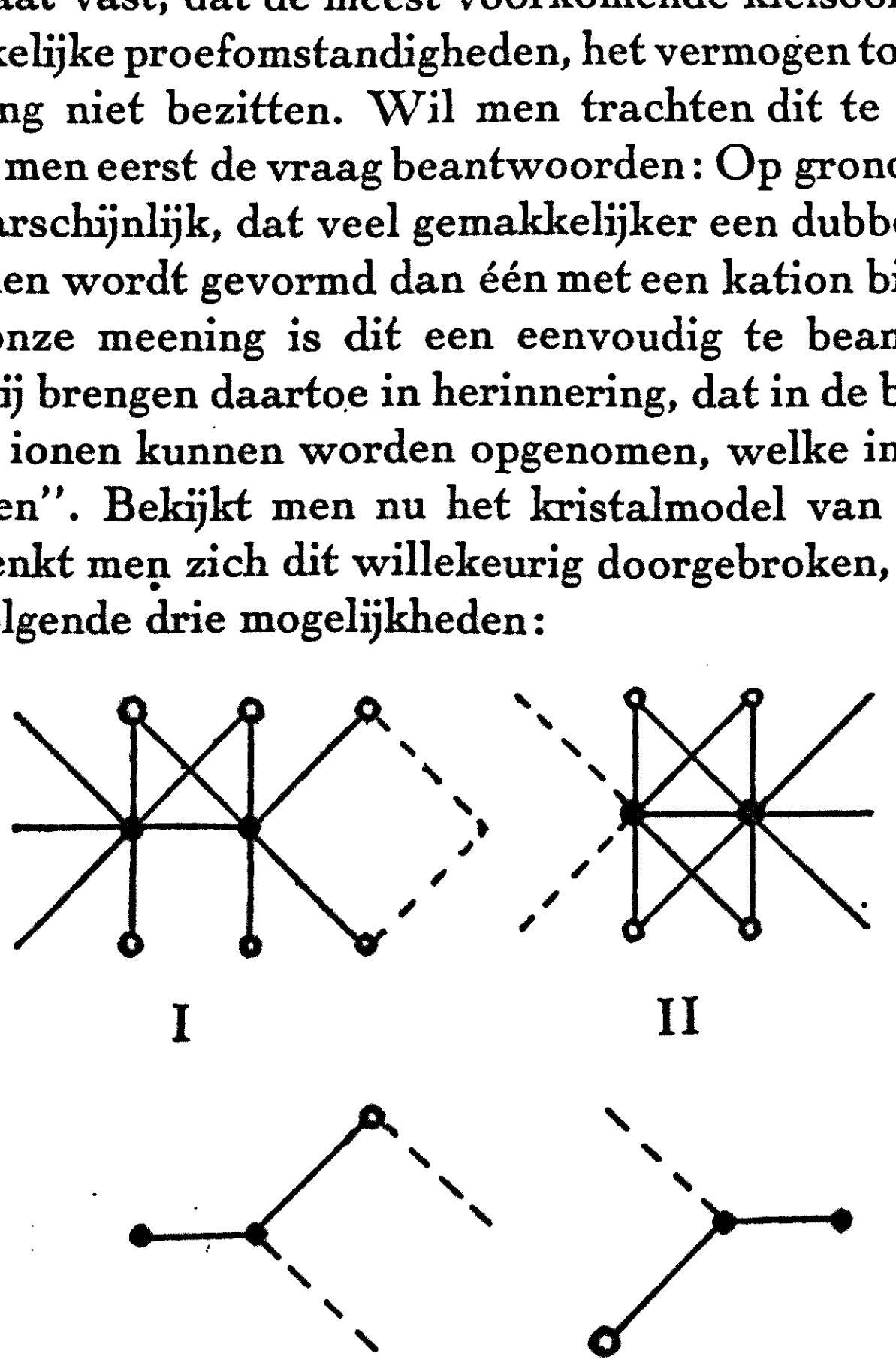



FIG. 8

Bij het deel II heeft men negatieve restvalenties, zoodat men na opbouw van een dubbellaag anionen-uitwisseling mag verwachten. Bij deel I heeft men positieve restvalenties en kan dus in de dubbellaag kationen-uitwisseling verwacht worden. Voor den opbouw van een dubbellaag moeten eerst ionen worden geadsorbeerd, die in het rooster passen. Indien dit kationen moeten zijn (deel II), welke kationen passen dan in het rooster? Alleen Al- of Si-ionen. Maar deze bevinden zich normaliter niet in de oplossing en kunnen dus ook niet gebonden worden. De rest-valenties van deel II geven dus geen aanleiding tot de vorming van een dubbellaag en daarom evenmin ionen-uitwisseling. Men vindt dan ook gewoonlijk geen anionen-uitwisseling.

Bij de kunstmatige neerslagen van MATTSON kunnen zich in verband met de bereidingswijze wel kationen in de oplossing bevinden, die in de binnenlaag passen, zoodat dáár het optreden van anionen-uitwisseling ons niet behoeft te verwonderen. Hetzelfde geldt uiteraard van bepaalde merkwaardige kleisoorten.

Bij het deel I heeft men positieve restvalenties. Deze trekken dus anionen aan en primair alleen die, welke in het rooster passen. Hier is geen enkele moeilijkheid, want OH-ionen zijn bouwsteenen van het halloysiet-rooster, worden dus gemakkelijk primair geadsorbeerd. Zij zijn bovendien in groote overmaat aanwezig, zoodat een dubbellaag op de gewone wijze gevormd kan worden. Hier stellen zich tegenover de OH-ionen van de binnenlaag, kationen, hetzij H-ionen, hetzij metaal-ionen, afhankelijk van toevallige omstandigheden of deze er in voldoende concentratie zijn.

Het is echter zeer waarschijnlijk, dat de breuk vaker volgens III zal plaats vinden, daar deze configuratie de meest gelijke energie-verdeeling tusschen beide deelen geeft. Ook hier wordt een dubbellaag gevormd met $OH'$ binnen. Zoo ziet men dus, dat het ontbreken van anionen-uitwisseling aan halloysiet zeer plausibel kan worden verklaard. Dezelfde verklaring geldt natuurlijk ook voor glimmers met $Mg_3(OH)_6$-lagen.

Naar onze meening is het volkomen onaanvaardbaar, dat de klei-kolloiden amphoteer zouden zijn in denzelfden zin als bijv. de aminozuren amphoteer zijn. Hier toch ontstaat de wandlading door dissociatie, en dan kan er ionen-omwisseling optreden ook zonder dat er eerst een dubbellaag gevormd wordt. Hetzelfde hebben wij zien gebeuren bij de K-uitwisseling aan het splijtvlak van muscoviet. Heeft er echter geen primaire dissociatie plaats gehad, dan moet de primaire adsorptie altijd aanleiding geven tot de vorming van een dubbellaag. Bovendien is het dan waarschijnlijk gemaakt, dat dit hoofdzakelijk een dubbellaag zal zijn met $OH'$ binnen.

# SUMMARY

The peptisation of colloids is due to an electric double layer, which causes a mutual repulsion between the particles. Extensive investigations have proved that only special agents show this peptisizing power and now the problem is, by which property of the clay this power is determined.

According to FAJANS and BECKERATH, KRUYT and many other investigators, only those agents possess peptisizing power, that have one ion which readily ,,fits into the crystal lattice'' of the colloidal material, which must be dispersed. We shall pass over the exact thermodynamical definition of this expression. As a matter of fact in general those ions fit best, which are themselves elements of the lattice.

The process may be explained in the case of silveriodide. On mixing two solutions of KJ and $AgNO_3$ containing exactly equivalent amounts of the two salts, AgJ is precipitated. It appears that $KNO_3$ cannot prevent the precipitation, i.e. $KNO_3$ has no peptisizing power on AgJ. When we mix two solutions, one of which contains more KJ than equivalent to the amount $AgNO_3$ used, we do not see a precipitation if the excess of KJ is well chosen. The AgJ is kept in colloidal solution and electrophoresis shows, that the particles are negatively charged. Excess of $AgNO_3$ would have produced a positive sol.

So we see, that both KJ and $AgNO_3$ can peptisize AgJ, and the explanation is as follows for the case of KJ in excess. Ag- and J-ions cohere together and when a certain amount of particles is formed, no more silver is available. But there is still an excess of J-ions and part of these make the crystal grow in the same way as the other J-ions, which already have found a place in the lattice. The crystal obtains a negative charge and

for reasons of electro-neutrality an equivalent amount of K-ions must counterbalance the excess of J-ions in the crystal (Gegen-ionen). These potassium-ions however are loosely bound and can be displaced easily by other ions (ionic exchange). Electroneutrality however is always maintained. Schematically we have obtained a particle, surrounded by an electric double layer (fig. 1). The inner coating is formed by J-ions, strongly bound by lattice-forces, the outer coating consists of K-ions loosely bound by coulomb forces.

The amount of J-ions in the inner coating depends on the J'-concentration in the outer solution. LANGE & BERGER and VERWEY & KRUYT have derived and checked a formula, which expresses this connection (page 18).

$y = k \log x + C$

y = amount of J-ions in the inner layer.

x = concentration of J-ions in the ouher solution.

k and C are constants.

We have tried to apply this formula to clays. If it would prove to be correct, the principles underlying its derivation could be applied to clays too. The first problem we had to solve was the question which ion could form the inner layer. From the experiments and deductions of JENNY and WIEGNER (page 19) it was very likely, that the inner coating consisted of OH-ions. If this is true, the amount of counterbalancing, exchangeable cations of the outer coating must show a close connection to the OH-ion-concentration of the solution.

We therefore prepared several clays by dispersing in hydrochloric acid 0,05 N, after having destroyed organic matter with $H_2O_2$. The fraction $< 10\,\mu$ was used after washing with water and drying. Equal portions were mixed with an adequate amount of pure quartz-sand according to HUDIG & BIEUWENGA and put into percolation tubes. We percolated with Ca-acetate solutions 0,05 N and different pH. The percolation was continued till we were sure that equilibrium was established. We needed 1,5–3 l, in about 30 hours, after which the tube was washed with water till no $Ca^{\cdot\cdot}$ could be indicated (needed

about 150 cc). Then we percolated with 400 cc 0,05 N HCl to exchange the adsorbed $Ca^{\cdot\cdot}$ quantitatively. In this percolate $Ca^{\cdot\cdot}$ was determined (oxydometrically after removal of Al, Fe). We made our experiments at 6 different pH-values. The results obtained are plotted in the diagrams No. 2. Each point is the arithmetic mean of three determinations.

The curves were adjusted according to the method of square means. In table 2 the mean deviation from the straight line and the mean error of analysis are given (page 35).

As is seen from these dates, the obtained curves are really straight, the mean deviation being of the same order as the mean error of analysis, both not exceeding 5%. So we may conclude, that the amount of exchangeable cations is actually determined by the OH-ion-concentration of the equilibrium-solution. The relationship can be accurately expressed by the LANGE-VERWEY formula. Therefore we may take it for granted, that the clay-particles are surrounded by an electric double layer, the inner coating of which consists of OH-ions.

We must however emphasize the fact, that modern colloid-chemistry does not make an essential difference between the double layer theory and the ionic micelle theory (page 42). Nevertheless we think the first theory more fruitful in explaining several features of colloidal behavior, and for that reason we prefer to treat these questions from the standpoint of the electric double layer.

In literature we generally meet the assumption that H- and OH-ions behave very peculiarly in exchanging and flocculating experiments. It is a well-known fact, that clays are readily dispersed by hydroxides and flocculated by acids. We have to understand that flocculation means that the particles adhere together, forming greater agglomerates, without a decrease of the degree of dispersion. The original particles preserve their individuality (page 56). This phenomenon is semi-quantitatively examined by MÜLLER (page 92). The particles are surrounded by a film of compressed water under a pressure of about 100 at. The magnitude of this pressure, and therefore the degree of

flocculation depends mainly on the electrokinetic potential $\zeta$.

So we must treat the flocculation from the standpoint of changes in $\zeta$ and for qualitative purposes we may follow WIEGNERS example (page 57) and use the HELMHOLTZ formula $\zeta = K.\ e.\ d.$, in which d means the thickness of the double layer and e the charge of the particle. The lower $\zeta$, the more the clay is flocculated.

Now on decreasing the OH-ions concentration of the solution, the charge of the particle is decreased too according to the LANGE-VERWEY formula. In consequence $\zeta$ is also decreased and the suspension more flocculated. Thus acids are powerful flocculating agents. When on the contrary we increase the OH-ion-concentration by adding hydroxides, charge and $\zeta$ are also increased, followed by a diminution of the degree of flocculation. The theory can also account for the experimental fact, that there exists a maximum of deflocculation (page 66). Thus the peculiar behavior of H- and OH-ions is no longer peculiar from the standpoint of the double-layer-theory.

In order to explain the differences in flocculating power of the several salts, WIEGNER and collaborators have introduced the hydration-theory. The more the cations in the outer coating are hydrated, the thicker the double layer will be. So $\zeta$ will be greater too and the suspension is more stable. Using the older data of RIESENFELD and REINHOLD for the hydration of the cations, the theory proves to fit the experimental results rather well. When however we use the more reliable data of REMY, the theory fails badly (page 61). Now WIEGNER himself has expressed the opinion that he would readily abandon the hydration-theory, if a better one could be suggested.

In our opinion we can better account for the facts, if we try to explain them as a consequence of the electric properties of the ions and make no further use of the term hydration, this term being a summarized conception of the electric properties of the ions. We therefore suggest to treat the problems in connection with the valency and polarizability of the ions.

It is clear that bivalent ions will be stronger attracted by

the inner layer than monovalent cations. So a double layer, the outer coating of which consists of bivalent cations, will be thinner than in the case of monovalent ions. But a thinner double layer means a lower electrokinetic potential and so it is evident, that bivalent ions must be stronger flocculating agents. But if we only sufficiently increase the concentration of the outer solution, monovalent ions also will exert flocculation. This cannot be seen from the simple HELMHOLTZ formula, but it is clear, when we use the more complicated, but more accurate formula of GOUY.

Furthermore, as JENNY has pointed out (page 70), the bivalent cations are attracted by the inner layer, not only by merely coulomb forces, but specific forces also play a significant rôle. In consequence the double layer becomes still thinner, i.e. the flocculating power of bivalent cations is much greater than can be deduced from the higher valency only.

Within the series of monovalent cations we find the lyotropic series with regard to their flocculating power: $Li^{\cdot} < Na^{\cdot} < K^{\cdot} < Rb^{\cdot} < Cs^{\cdot}$. WIEGNER c.s. has tried to explain this from the different degree of hydratation of the respective ions. $Li^{\cdot}$ is much higher hydrated than $Cs^{\cdot}$ and so a double layer consisting of Li-ions is thicker and therefore shows a higher $\zeta$ than one consisting of Cs-ions. This theory holds very well within the series of monovalent cations, but it fails if applied to the relationship between mono- and bivalent cations, using the data of REMY. Therefore we are inclined to explain the lyotropic series also in connection with the direct electric properties of the ions. When only the valence is of importance for the flocculating process, all monovalent cations should exert the same influence. When on the contrary we see differences, it is obvious that at least one other factor must be of importance, and in our opinion this other property is the polarizibility of the ions.

VAN ARKEL & DE BOER have already suggested, that the polarizibility was an important factor in connection of the adsorption of the ions. When we arrange the ions according to their polarizibility, we find the same series as in flocculating

experiments (page 62). The same holds for the exchange power of the cations.

So we see that the flocculation as well as the base-exchange phenomena can be better understood, when we treat the problems in direct connection with the electric properties (valency and polarizibility) of the ions. In consequence we are fully permitted to abandon the hydratation-theory, which in certain aspects cannot account for the experimental facts.

But our explanation of these phenomena also made use of the theory: „Clay-particles are surrounded by an electric double layer, the inner coating of which consists of OH-ions". As mentioned before this was deduced from some literature data and received a strong support out of the fact, that the relationship between base-exchange-capacity and pH of the equilibrium-suspension could be accurately expressed by the LANGE-VERWEY formula.

There are however other theories which can also account for this relationship. Of course it is necessary to examine, whether one of these is more fruitful than the one mentioned above or perhaps enforces us to modify our conception.

It is often assumed that hydrogen-ions are very effective in expulsing other ions from the outer coating of the double layer. So the soil adsorbing-complex contains H-ions at any pH of the surrounding solution. When we now increase pH of this solution, some more H-ions are exchanged against metal-cations, and thus we find a higher base-exchange-capacity on increasing pH of the solution.

We must first discuss the great expulsion power of the H-ions, an assumption we most generally meet in literature. Experiments show however that we must not exaggerate this power. JENNY has found that the symmetry-value of H-bentonite against KCl was 18% (page 52). We have made Ca-clays by percolating with Ca-acetate, pH 2,0, $c_{Ca^{..}} = 0{,}5$, which contained *no* H-ions, exchangeable against neutral, half-normal Ca-nitrate. So there can be no question about an extreme expulsing power of H-ions. Further we mentioned the conclusion,

that the so-called degree of saturation (value V from HISSINK), which has been of great succes in agricultural practice, is based on a false theoretical conception (saturated Ca-clay, pH 2,0).

But when the H-ions do not have an extremely great expulsing power, the above mentioned theory cannot be maintained, at any rate not in its original form. An other weak point of the theory seems to be the impossibility to understand, that base-exchange-capacity and pH are connected by the LANGE-VERWEY formula.

Now very recently ATEN has derived a formula for the base-exchange, assuming that no changes in electric charge of the particles took place..

(The principle feature of the LANGE-VERWEY formula is, that the electric charge increases when pH is increased).

$$\log \frac{x_a}{x_b} \cdot \frac{c_b}{c_a} = K_1 c_a + K_2$$

In our experiments the symbols have the following significance:

$x_a$ = amount of exchangeable metal-cations.
$x_b$ = amount of exchangeable H-ions.
$c_b$ = concentration H-ions in outer solution.
$c_a$ = concentration metal-cations in outer solution.
$K_1$ en $K_2$ are constants.

We have calculated our experimental results with this formula, supposing that at pH 7,8 the clay still contained 5,0 me „exchangeable" H-ions. It made no essential difference in the general habitus of the diagrams whether we assumed 10 or 15 me. From the diagrams (page 86) it can be seen, that we get straight lines and therefore must conclude that the formula of ATEN holds rigidly for our results.

On first sight this seems quite incomprehensible. Our data seem to fit as well in a theory, assuming varying electric charge (LANGE-VERWEY), as in one assuming constant electric charge (ATEN).

This is not a mere coïncidence as might be perhaps supposed, because we have been able to derive the LANGE-VERWEY formula from the ATEN equation (page 89), making some suppositions which are really fulfilled in our experimental conditions. So the difference between the two underlying principles cannot be an essential one in our case. The changing and constant electric charge must be the same.

Closer consideration of the double layer brings the solution of this paradox. How are the exchangeable H-ions bound? What can be said about a double layer with an inner coating of OH-ions and an outer one of H-ions? It cannot be denied that the H-ions are strongly attracted (coulomb and strong van der waals forces), so the distance between the two coatings is extremely small. This can be proved by the fact that electrokinetic potential and conductivity are small.

But when a double layer lacks the principal property i.e. the electrokinetic potential, we may ask if it is still reasonable to call it a double layer, or if it is better to use an other term. The answer can be chosen arbitrary. We prefer to call this kind of layer adsorbed water. When further, under suitable conditions, some of the H-ions are exchanged against metal-cations, must the process be called the genesis of a double layer, as we do, or is it better to see it as an „activation" of an originally already present double layer? Again the choice is a matter of standpoint. But in the first case we have a varying electric charge according to LANGE-VERWEY and in the second we have a constant charge according to ATEN. So the contradiction turns out to be a paradox, and in this case the varying and constant electric charge of the particle are indeed essentially the same.

There is still an other possibility to explain the observed increased base-exchange-capacity. MATTSON has proved that the clay-particles show an increased swelling when pH of the outer solution is increased. We were able to verify this view by examining the Tyndall-effect (plate 1). Now it is possible that after increased swelling, the active surface is increased too, giving a simple explanation of the observed increased exchange-

capacity. But immediately the objection arises that no quantitive conclusion can be drawn.

We have further examined the question of the specific surface of the clays. Unless we suppose the adsorbed ions to be placed in a layer with a thickness of 8–15 ions, it is necessary to conclude that the hydrodynamic units of clay are built up of smaller units (page 99). This point of view is in perfect accordance with the theory of flocculation. We have already mentioned that the flocculated particles form greater conglomerates, without losing the original individuality.

So bentonite has an exchange-capacity of about 1 me/g. In the case of OH-ions (inner coating) this amount can be placed in a mono-ionic layer with an area of 50 $m^2$. As the closest packing is not probable, we may assume that the real surface is much greater and probably will reach some hundred $m^2$.

Now MARSHALL has found, that the particles are small cylinders the height being about $^1/_5$ of the diameter. In this case we find for 1 g bentonite a surface of 26 $m^2$ and it is obvious that the much greater surface we have calculated above, proves that the bentonite particles must have considerable „internal" surface.

From the adsorption of methylen-blue, KURON has calculated a specific surface of 230 $m^2$ for clays (page 97).

There is still an other way to calculate the surface, namely using the capacity of the electric double layer. Extensive investigations on the electro-capillary curve of mercury have shown that a capacity of about 16 $\mu F/cm^2$ is the most probable value for this magnitude. Assuming a surface of 26 $m^2$ per g bentonite, we find a capacity of more than 4000 $\mu F/cm^2$. In order to attain a more probable value of about 150 $\mu F/cm^2$ it is necessary to assume a surface of 800 $m^2$ (page 99).

In view of these calculations we think it reasonable to assume a specific surface of 500 $m^2$ per g active material of bentonite, the values for clays being of the same order. But then it is unavoidable that the particles possess a considerable amount of „internal" surface. It seems however better not to use this

term, because these internal surfaces behave in exactly the same way as the external ones. We prefer to think that the hydrodynamic units are built up of smaller units, adhering together in edges and leaving the bulk of the surface unaltered. Now it is clear that the degree of flocculation has no influence upon the exchange-capacity, and certainly the latter is not a direct function of the surface calculated from the hydrodynamic radius. In the coarser fractions we have further to account for impurities as quartz which decreases the exchange-capacity per unit of weight.

It will be remembered that the double layer theory starts from a known crystal structure. The structure of clay, however, is still unknown, and therefore we have made some experiments with a muscovite-powder, using the fraction $<10\ \mu$. The powder was percolated in the usual way with dilute HCl; in the percolate we determined potassium as $KClO_4$ after removal of $SiO_2$, Al and $NH_4$. Found: 3,o me/100 g. Then we percolated several portions with Ca-acetate pH 4,7 and 7,8.

Found: pH 4,7 2,9 me/100 g
pH 7,8 4,7 me/100 g.

As it is seen from these data, the muscovite at pH 7,8 contains more exchangeable cations, than exchangeable K in the original powder. These K-ions occur in the (001) planes, which by cleaving have come to the surface. It is almost self-evident that these ions are exchangeable. The amount is however fixed and does not depend on pH of the solution. On increasing pH it proves possible to increase the amount of exchangeable cations, and we therefore must conclude that these other cations occur in a real double layer with OH′ as inner coating. This double layer cannot be formed on the (001) planes but only on the places where the plates are broken.

VAN DER MEULEN has postulated the theory that base-exchange occurs only in a distinct manner at such minerals, as contain Al in tetravalent position. MARSHALL has made the same suggestion. This proves to be the case of the K-ions in muscovite. The theory however does not hold rigidly. Kaolinite

for example has no tetravalent Al. Yet KELLEY has found, that thoroughly ground kaolinite has an exchange-capacity up to 100 me/100 g. From our point of view this can easily be explained. Normally ground kaolinite has no sufficient active surface and further possesses no exchangeable lattice-cations. Thoroughly grinding results in increasing the breaking surfaces, perpendicular to the a and b axes. Here a double layer can be formed, the outer cations of which are exchangeable.

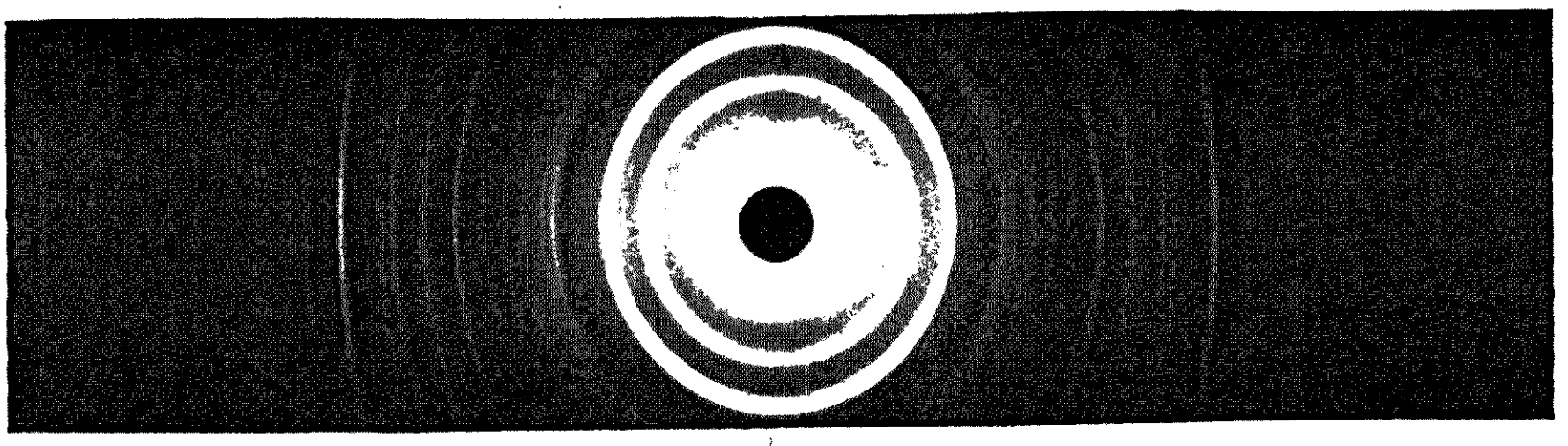
Further, halloysite. This mineral neither contains tetravalent Al. Yet grinding in an agate mortar suffices to attain an exchange-capacity of 22–45 me/100 g. As the original powder contains no metal-cations, it is clear that the great amount of exchangeable cations must be located in a double layer.

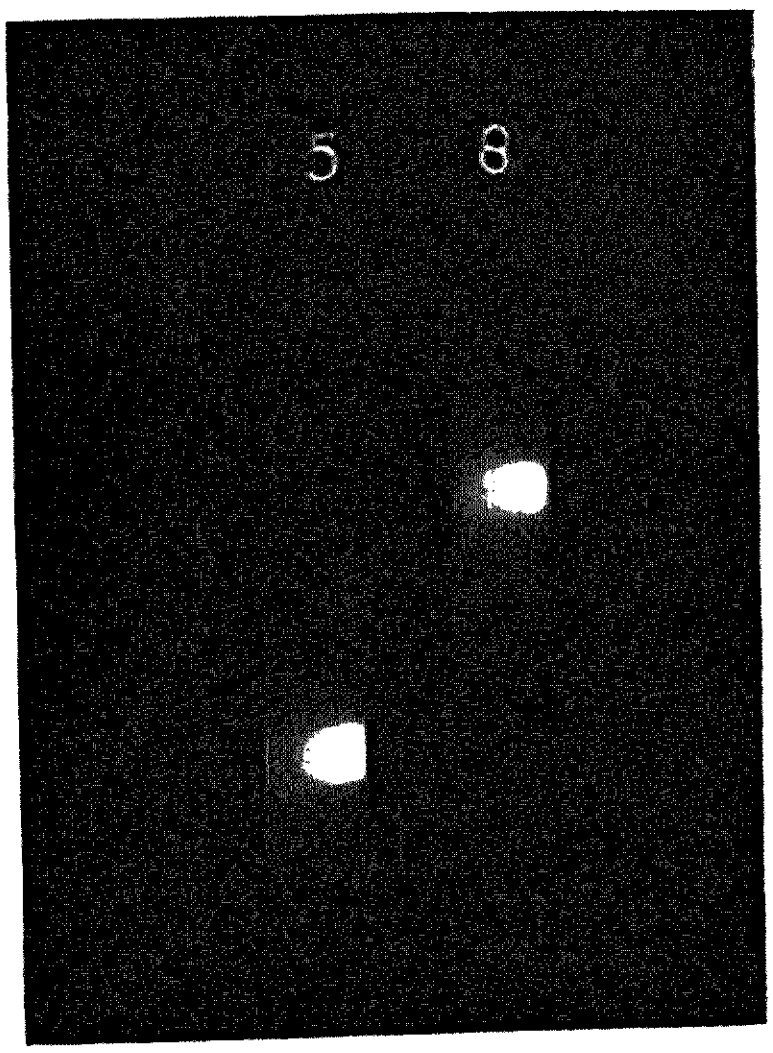
We have made an attempt to explain why in most cases clays and minerals predominantly show cation-exchange, whilst anions very seldom are adsorbed in exchangeable position. Clay-minerals are built up of several layers of the types $Mg_3(OH)_6$, $Al_2(OH)_6$ and $Si_2O_3(OH)_2$.

As EDELMAN suggests it is possible that the cation-exchange in the $Si_2O_3(OH)_2$-layers is completely comparable to chemical double decomposition, e.g. the Na-salt is transferred in the K-salt. This might be the explanation for the high exchange-capacity of halloysite. Anion-exchange may occur, but only in very acid solutions.

Now we investigate a layer of $Al_2(OH)_6$. The breaking of such plates may take place in two different ways giving three different kinds of particles (page 130). Now the fragments possess positive or negative remaining-valencies in excess, so that formation of two kinds of double layer is possible. We now must explain why preferably a double layer is formed with cations in the outer coating. The inner coating can only be built up by ions, which fit into the crystal-lattice. So only $Al^{\cdots}$ and $OH'$ can act as potential-giving ions. Under normal conditions however no Al-ions are present, so that a double layer with $Al^{\cdots}$ as inner coating — thus giving rise to anion-exchange — cannot be formed. MATTSON's artificial precipitates

of $Al(OH)_3$, however, can be made under conditions in which Al-ions can exist, and so in these cases it is clear that certain precipitates show anion-exchange. Some clays with very low ratios $SiO_2/R_2O_3$ formed under special weatheringconditions, may show anion-exchange. We must emphasize the fact that this should be investigated in percolation-experiments, because the stirring experiments carried out by MATTSON and others are not convincing (page 39). So we see that in general no double layer with $Al^{\cdots}$ as inner coating can be formed. On the contrary, OH-ions are present in abundance, so that they can easily build up the inner coating of a double layer, thus giving rise to cation-exchange. Its amount depends on the extent of the double layer, which in its turn depends on the available surface and the concentration of potential-giving ions, here OH-ions.




5
8

BIJLAGE 1.

# UITGEWERKT REKENVOORBEELD DER VEREFFENING EN FOUTENBEREKENING (BENTONIET)

| x | y | u | v | $u^2$ | $v^2$ | uv |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 9,0 | 64,3 | 1,5 | −6,2 | 2,25 | 38,44 | −9,30 |
| 8,3 | 67,3 | 0,8 | −3,2 | 0,64 | 10,24 | −2,56 |
| 7,7 | 70,3 | 0,2 | −0,2 | 0,04 | 0,04 | −0,04 |
| 7,0 | 71,6 | −0,5 | 1,1 | 0,25 | 1,21 | −0,55 |
| 6,8 | 71,2 | −0,7 | 0,7 | 0,49 | 0,49 | −0,49 |
| 6,0 | 78,2 | −1,5 | 7,7 | 2,25 | 59,29 | −11,55 |
| 44,8 | 422,9 | | | 5,92 | 109,71 | −24,49 |
| 7,5 | 70,5 | | | | | |

$$tg\ 2\varphi = \frac{2\,[uv]}{[uu]-[vv]} = \frac{-48{,}98}{-103{,}79} = 0{,}472$$

tg $2\varphi$ is pos. en dus ligt $2\varphi$ in het 1e of 3e kwadrant.
sin $2\varphi$ is neg. (teller) en dus ligt $2\varphi$ in het 3e of 3e kwadrant.
cos $2\varphi$ is neg. (noemer) en dus ligt $2\varphi$ in het 2e of 3e kwadrant.

$2\varphi$ ligt dus in het 3e kwadrant.

$tg\ 2\varphi = 0{,}472.$

$2\varphi = 25°\ 15' + 180 = 205°\ 15'.$

$\varphi = 102°\ 37'.$

$m = tg\ \varphi = tg\ 102°\ 37' = -tg\ (180° - 102°\ 37') = -tg\ 77°\ 23' = -4{,}46.$

$\sin (180° - \varphi) = 0{,}976;\ \cos (180° - \varphi) = 0{,}218.$

$y = -4{,}46\ x + q.$

Het punt $\bar{x}; \bar{y}$ ligt ook op de lijn; derhalve

$70{,}5 = -4{,}46 . 7{,}5 + q; \qquad q = 103{,}95$

$y_1' = -4{,}46 . 9{,}0 + 103{,}95 = 63{,}8.$
$y_2' = -4{,}46 . 8{,}3 + 103{,}95 = 66{,}9.$
$y_3' = -4{,}46 . 7{,}7 + 103{,}95 = 69{,}6.$
$y_4' = -4{,}46 . 7{,}0 + 103{,}95 = 72{,}7.$
$y_5' = -4{,}46 . 6{,}8 + 103{,}95 = 73{,}6.$
$y_6' = -4{,}46 . 6{,}0 + 103{,}95 = 77{,}2.$

Deze waarden zijn in de tabellen opgenomen in de kolom $U_{ber}$ (1).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $y_1' = 63,8$; $y_1 = 64,3$; | $v_1 = y_1'-y_1 =$ | $-0,5$ | $0,25$ |
| | $v_2 =$ | $-0,4$ | $0,16$ |
| | $v_3 =$ | $-0,7$ | $0,49$ |
| | $v_4 =$ | $1,1$ | $1,21$ |
| | $v_5 =$ | $2,4$ | $5,76$ |
| | $v_6 =$ | $-1,0$ | $1,00$ |
| | | | $8,87$ |

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8,87}{6}} = 1,2. \quad \overline{y} = 70,5.$$

$$\overline{v} = \frac{1,2}{70,5} \times 100 = 1,7\%.$$

$$S = \frac{[uu] + [vv]}{2} = \frac{5,92 + 109,71}{2} = 57,815.$$

$$R^2 = \frac{([uu]-[vv])^2 + 4\,[uv]^2}{4} = \frac{103,79^2 + 4.24,49^2}{4} = 3294; R = 57,40.$$

$$S - R = [\varepsilon\varepsilon] = 0,415 \quad \overline{\varepsilon\,\varepsilon} = \frac{0,415}{6} = 0,07.$$

$\overline{\varepsilon} = 0,26$ = de middelbare afwijking, d.i. de loodrechte afstand tusschen het gemiddelde punt en de rechte lijn. De middelbare afstand van dit punt tot de lijn, gemeten in de richting van de y-as wordt dan gevonden door $\overline{\varepsilon}$ te deelen door cos $(180 - \varphi)$.

$$\overline{d}_y = \frac{0,26}{\cos 180-\varphi} = \frac{0,26}{0,218} = 1,2; \overline{y} = 70,5; \overline{d}_y = \frac{1,2}{70,5} \times 100 = 1,7\%.$$

Wanneer men aanneemt, dat in de pH-bepaling geen noemenswaardige oorzaak ligt voor afwijkingen van de rechte lijn, dient de vereffening alleen voor de ordinaat te gebeuren en krijgt men het volgende.

$$m = \frac{[uv]}{[uu]} = \frac{-24,43}{5,92} = -4,20 \text{ (boven gevonden m } = -4,46)$$

$$y = -4,20\ x + 102,0.$$

| | | v | |
|---|---|---|---|
| $y_1' =$ | $64,2$ | $0,1$ | $0,01$ |
| $y_2' =$ | $67,1$ | $0,2$ | $0,04$ |
| $y_3' =$ | $69,7$ | $0,6$ | $0,36$ |
| $y_4' =$ | $72,6$ | $1,0$ | $1,00$ |
| $y_5' =$ | $73,4$ | $2,2$ | $4,84$ |
| $y_6' =$ | $76,8$ | $1,4$ | $1,96$ |
| | | | $8,21$ |

$$[\varepsilon\varepsilon] = [vv] - \frac{[uv]^2}{[uu]} = 109,71 - \frac{600}{5,92} = 8,36$$

$$\overline{\varepsilon\,\varepsilon} = \frac{8,36}{6} = 1,4$$

$$\varepsilon = \sqrt{1,4} = 1,19 = 1,7\%$$

$\overline{v} = 1,15 = 1,6\%$.

Deze waarden zijn in de tabellen opgenomen in de kolom $U_{ber}$ (2).

Men ziet, dat de op 4 wijzen berekende gemiddelde afwijking van de rechte lijn zeer goed overeenstemmende waarden geeft. In andere gevallen is deze overeenstemming minder fraai, hetgeen aan afrondingsfouten moet worden toegeschreven. Het in de tabellen vermelde cijfer is het arithmetisch gemiddelde der 4 berekende afwijkingen.

BIJLAGE 2.

## BEREKENING VAN DE GEMIDDELDE EXPERIMENTEELE FOUT

| *Titratiecijfers:* | | | | *gem.:* | *Afwijking van het gem. (u):* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10,35; | 10,45; | 10,7; | 10,8; | 10,57; | 0,22; | 0,12; | 0,13; | 0,23 |
| 10,35; | 11,50; | 11,30; | | 11,05; | 0,70; | 0,45; | 0,25; | |
| 11,4; | 11,65; | 11,7; | | 11,58; | 0,18; | 0,07; | 0,12; | |
| 11,8; | 11,9; | 11,65; | | 11,78; | 0,02; | 0,12; | 0,13; | |
| 11,8; | 11,7; | – | | 11,75; | 0,05; | 0,05; | – | |
| 12,8; | 12,3; | 12,4; | 12,5; | 12,50; | 0,30; | 0,20; | 0,10; | 0,00 |

$v = \sqrt{\frac{[uu]}{n(n-1)}}$, waarin n = aantal analysen, hier voor het eerste punt 4, voor het 2e punt 3, enz.

| v | in % | |
|---|---|---|
| 0,11 | 1,0 | Middelbare experimenteele fout $= \frac{6,9}{6} = 1,2\%$. |
| 0,35 | 3,2 | |
| 0,09 | 0,8 | De middelbare experimenteele fout van *elk* der 6 |
| 0,07 | 0,6 | punten is door het geringe aantal waarnemingen niet |
| 0,05 | 0,4 | volkomen betrouwbaar. Het gemiddelde der 6 mid- |
| 0,11 | 0,9 | delbare experimenteele fouten is dit wel voldoende. |
| | 6,9 | |

Men kan zich afvragen waarom de gemiddelde analysefout op deze wijze werd berekend. Er zijn nl. nog 2 andere wijzen van berekening mogelijk.

1. Men kan de afwijkingen gewoon sommeeren en deelen door het aantal.

Dit zou de juiste weg zijn, indien het ons om de analysefout als zoodanig ging. Maar nu gaat het om de betrouwbaarheid van het gemiddelde, aangezien *dit* het cijfer is, dat in de curven is gebruikt. Het cijfer 10,57, waarmede de uitwisselings-capaciteit bij pH 5,0 werd berekend, heeft een onzekerheid van $\pm 0,11 = 1,0\%$. En het is deze onzekerheid, waardoor eventueel de afwijking van de rechte lijn

ontstaat voor elk der 6 punten. In bijlage 1 werd de gevonden gemiddelde afwijking berekend. De vergelijking van dit cijfer met de gemiddelde middelbare experimenteele fout leert of de afwijkingen reëel, dan wel een gevolg van experimenteele fouten zijn.

2. Men kan alle kwadraten sommeeren, deelen door 18 × 19 en de wortel trekken. Dan vindt men ineens de middelbare fout van het totaal analyse-gemiddelde. Maar ook hier hebben we niets aan, want het totaal analyse-gemiddelde komt in de curve niet voor. Het gaat om de waarschijnlijke fout van elk der 6 punten.

Het is nu de vraag met welk der 4 cijfers, gevonden voor de middelbare afwijking van de rechte lijn, de middelbare analyse-fout moet worden vergeleken. In dit rekenvoorbeeld zijn alle 4 cijfers gelijk, zoodat er geen keuze is. Zijn zij echter niet nagenoeg gelijk, dan is niet in te zien aan welke der cijfers de voorkeur gegeven moet worden. Daarom hebben wij gemeend het best te doen het arithmetisch gemiddelde der 4 cijfers te nemen.

Verder werd nog berekend de toename in uitwisselings-capaciteit uitgedrukt in % van deze waarde bij de laagste gemeten pH en verder deze laatste waarde gedeeld door het aantal pH-eenheden verschil tusschen hoogste en laagste waarde.
Hiervoor werden de vereffende cijfers gebruikt.

Toename:

$$77{,}2 - 63{,}8 = 13{,}4$$

$$\frac{13{,}4}{63{,}8} \times 100 = 21\%$$

$$9{,}0 - 6{,}0 = 3{,}0$$

$$\frac{13{,}4}{3{,}0} = 4{,}47$$

$$\frac{4{,}47}{63{,}8} = 7\%.$$

# STELLINGEN

## I

De kationenwaarde van klei is niet principiëel verschillend van de uitwisselings-capaciteit.

H. W. VAN DER MAREL. Diss. Wageningen, 1935, p. 17, 35 en 45.

## II

De door ROBORGH aangegeven methode ter berekening van het specifiek oppervlak van klei berust op een ongeoorloofde extrapolatie.

R. H. J. ROBORGH. Diss. Wageningen, 1935, p. 92.

## III

Het gebruik van den polarograaf biedt slechts in zeer speciale gevallen een duidelijke tijdsbesparing.

## IV

Aangezien het begrip „vruchtbaarheid van den grond" zeer gecompliceerd is, kan een eenzijdige analyse-methode in het beste geval niet meer dan een globale aanwijzing daaromtrent geven.

## V

Uit zijn proeven mag GAFFRON niet concludeeren, dat moleculaire zuurstof voor het begin van de koolzuur-assimilatie niet noodig zou zijn.

H. GAFFRON. Naturw. 25, 528 (1935).

## VI

Geen der tot dusver gebruikelijke methoden ter vereffening van vruchtbaarheidsverschillen in gewone proefveld-perceelen veroorlooft een mathematisch gefundeerd oordeel over de deugdelijkheid der toegepaste vereffenings-methode.

## VII

Het is niet waarschijnlijk, dat aan mineralen uitsluitend uitwisseling van roosterionen optreedt.

## VIII

Indien er een theoretische of maximale adsorptie-capaciteit bestaat, kan deze zeker niet volgens de analyse-methode van HISSINK worden bepaald.

## IX

Het begrip verzadigings-toestand moge voor de practijk van het bekalkings-vraagstuk nuttig zijn, uit theoretische overwegingen is het beter deze benaming te verlaten.

## X

De kolloide eigenschappen van klei kunnen den invloed der capillariteits-factoren geheel opheffen, zoodat de formules, opgesteld voor de waterbeweging tengevolge van deze factoren, voor kleigronden waardeloos zijn.

## XI

Hoewel de minerale sanctie, voorgesteld door Sir THOMAS HOLLAND wellicht gemakkelijker te hanteeren is dan andere, moet de eerste voorwaarde voor een duurzamen wereldvrede niet gezocht worden in de toepassing van sancties, doch in een billijker verdeeling van de voornaamste grondstoffen en herstel van den vrijhandel.

SIR THOMAS H. HOLLAND, The mineral sanction, 1935.