

# OPPERVLAKKIG BEZIEN

OPENBARE LES

UITGESPROKEN BIJ  
DE AANVAARDING VAN HET AMBT VAN  
LECTOR IN DE FYSISCH EN KOLLOÏDCHEMIE  
AAN DE LANDBOUWHOGESCHOOL TE WAGENINGEN  
OP 5 OKTOBER 1972

DOOR

DR. B. H. BIJSTERBOSCH

*Zeer geachte toehoorders,*

Oppervlakkig bezien zal het voor verschillenden van U een zeer vanzelfsprekende zaak zijn, dat U mij hier vanmiddag achter deze kathedraal ziet staan. Immers, een gevestigd gebruik aan de Landbouwhogeschool, zo goed als aan andere instellingen van wetenschappelijk onderwijs, wil, dat een nieuw-benoemde lector zich aan de hogeschool-gemeenschap en aan andere belangstellenden voorstelt door het uitspreken van een openbare les, betrekking hebbende op het wetenschapsterrein dat in de hem of haar verleende lesopdracht omschreven wordt.

In allerlei opzichten staan gevestigde instellingen, gebruiken en tradities de laatste jaren evenwel bloot aan kritiek en vormen het onderwerp van uitgebreide beschouwingen. Vanzelfsprekend maken de universiteiten en hogescholen daarop geen uitzondering, en al richten de openbare discussies rond deze instellingen zich dan op het ogenblik meer op andere zaken, toch is het begrijpelijk dat ook het instituut van de openbare lessen en inaugurele redes niet aan een kritische beschouwing ontkomt.

Men kan zich inderdaad afvragen of het wel zinvol is om een relatief grote groep mensen een uur lang in een zaal bijeen te laten zitten, en hen een voordracht aan te laten horen, die alle gevaar in zich draagt door de toehoorders, al naar hun geaardheid, belangstelling en opleiding, als onbegrijpelijk dan wel overbodig ervaren te worden. Ik wil U niet verhelen, dat dit probleem mij lang bezig gehouden heeft, en dat het mij heeft doen afvragen of ik deze les vanmiddag wel zou houden. Het feit dat wij hier nu gezamenlijk aanwezig zijn, vormt evenwel het duidelijke bewijs, dat ik deze vraag uiteindelijk toch bevestigend beantwoord heb.

Alvorens tot het meer vakspecifieke deel van deze voordracht over te gaan, voel ik mij nu echter wel verplicht om in het kort aan te geven, hoe ik tot vorengenoemd besluit gekomen ben. De overwegingen die daarbij een rol gespeeld hebben zijn geen van alle origineel, en zijn reeds door anderen geformuleerd. Op zichzelf zou dit geen reden hoeven te zijn om ze niet nog eens te herhalen. Is het immers niet het kenmerk van de meeste lessen en colleges dat de docent kennis doorgeeft die hij op zijn beurt weer van anderen heeft opgedaan, met als enig eigene de wijze waarop het materiaal gegroepeerd is? Maar om der tijds wille wordt daarvan afgezien, en volsta ik met te vermelden dat de belangrijkste rol heeft gespeeld de ook in LH-verband reeds vaker

naar voren gebrachte mening, dat het voor universitaire instellingen van groot belang is ruime aandacht te besteden aan hun 'public relations'.

Het is voor de instellingen van wetenschappelijk onderwijs zeer essentieel, dat de samenleving er een duidelijk positieve indruk van heeft. In tegenstelling tot het beeld dat nog bij velen leeft, is een universiteit namelijk geen instelling waar een beperkt aantal mensen zijn weinig praktisch nut hebbende wetenschappelijke hobbies kan uitleven, maar vervult zij een zeer dienende functie in en aan die samenleving. Iedere gelegenheid om iets van dat laatste naar buiten uit te dragen, dient daarom aangegrepen te worden, en hoe verschillend U als gehoor ook samengesteld moge zijn, een belangrijk aantal van U zie ik toch als representanten van dat deel van de samenleving dat doorgaans niet in de gelegenheid verkeert kennis te nemen van het universitaire gebeuren, maar dat op dit ogenblik en bij deze gelegenheid een tipje van de sluier opgelicht kan krijgen.

Inderdaad niet meer dan een tipje van de sluier, want een voordracht van drie kwartier is voor een inzicht in alle aspecten van het zo veel omvattende universitaire leven natuurlijk veel te kort. En al wordt in deze Wageningse omgeving het brede terrein der wetenschappen dan enigszins beperkt tot het nog altijd brede scala der landbouwwetenschappen, kan er evenmin sprake van zijn het belang van het landbouwkundig onderwijs en onderzoek te schetsen, nog afgezien van het te beperkte gezag waarmee deze spreker dat zou kunnen doen. Sterker nog, het zou zelfs veel te ver voeren om op alle facetten van de Fysische en Kolloïdchemie (het terrein van mijn leeropdracht) ook maar enigszins volledig in te gaan.

U moet nu zo langzamerhand wel de indruk krijgen dat hier iemand vóór U staat die de zaak dan maar oppervlakkig beziet. En die indruk zal mogelijk nog versterkt worden als ik U vertel, dat ik mij voorstel een aantal onderwerpen met U te behandelen die voornamelijk betrekking hebben op het terrein van de grensvlakchemie, ook wel oppervlaktechemie genoemd. Ik hoop echter aan de hand van deze voorbeelden enerzijds U enig inzicht te geven in het algemene belang van mijn vak voor Uw dagelijks leven, en anderzijds het belang ervan voor de landbouwwetenschappen te schetsen. Hopelijk zal daarin ook voor diegenen onder U die geen vreemdeling in de academische wereld zijn, en die misschien het gevoel gehad hebben dat het voorgaande over hun hoofden heen werd gesproken, hier en daar iets nieuws te beluisteren zijn.

Van de andere overwegingen die geleid hebben tot het uitspreken van deze openbare les zij slechts vermeld, dat de door het laatste College van Rector en Assessoren ingestelde premie tot het mogen dragen van een toga bij ter zake doende plechtigheden eerder een negatieve dan een positieve invloed heeft gehad.

Zoals de naam reeds tot uitdrukking brengt, houdt de grensvlak-

chemie, een onderdeel van het zeer ruime terrein der fysische chemie, zich bezig met het bestuderen van verschijnselen aan grensvlakken. Ter introductie zij daarbij vermeld dat grensvlakken op tamelijk verschillende manieren tot stand kunnen komen, omdat er verschillende combinaties van zich niet met elkaar vermengende fasen mogelijk zijn. Aan min of meer bekende praktische voorbeelden refererend vermelden we b.v. dat het contactvlak tussen actieve kool en lucht in een gasmasker een voorbeeld is van een grensvlak tussen een vaste stof en een gasfase, terwijl de grens tussen olie en water in mayonaise een voorbeeld is van een grensvlak tussen twee vloeibare fasen.

Bovengenoemde typen grensvlakken zijn in hun algemeenheid natuurlijk van groot belang, en hebben ook zeer ruime aandacht gekregen. Historisch gezien echter, vindt de grensvlakchemie voornamelijk zijn oorsprong in de bestudering van nog een andere fasegrens, nl. die tussen een vaste stof en een vloeistof, en dat dan speciaal tussen bodem en water<sup>1</sup>). Men kan in dit verband zelfs teruggaan tot de tijd van Aristoteles (4e eeuw voor Christus). Van deze Griekse wijsgeer is namelijk bekend, dat hij zich bezig gehouden heeft met de ontzoutingsverschijnselen die optreden als men zeewater door een kolom zand laat percoleren, welke verschijnselen verband houden met de interactie tussen het vaste materiaal zand en het zout dat in de vloeibare fase water is opgelost. In hoeverre Aristoteles aan dit systeem meer dan kwalitatieve waarnemingen heeft gedaan is niet bekend. Het valt dan ook niet te zeggen in hoeverre het juist deze observaties zijn geweest die hem er toe gebracht hebben het belang van kwantitatieve waarnemingen te formuleren, een formulering waardoor hij vrij algemeen beschouwd wordt als de grondlegger van de natuurwetenschappen. Het is niet onwaarschijnlijk dat het praktische belang bij de experimenten van Aristoteles voorop gestaan heeft, zoals ook in latere jaren het praktische belang van interacties aan vast-vloeistof grensvlakken niet aan de aandacht van de mensheid ontsnapt is. Zo is van verschillende Indianenstammen het eeuwenoude gebruik bekend dat zij de door hen gevangen stinkdieren, begrijpelijkerwijs, niet direct consumeerden, maar de dieren eerst een tijdje in gevilde toestand onder de grond bewaarden. De chemische verbindingen die verantwoordelijk zijn voor de kwade reuk van het dier worden in die tijd aan het grensvlak aardewater opgehoopt (geadsorbeerd zoals men in vaktermen zegt), waarna het vlees dan kennelijk voor consumptie geschikt is.

Stappen wij evenwel van de curiosa af, dan moet geconstateerd worden, dat de eerste systematische experimenten over de interactie tussen opgeloste en vaste stoffen waarvan beschrijvingen bekend zijn uit het midden van de vorige eeuw stammen. Deze experimenten hadden vooral betrekking op zouten (elektrolyten) en, andermaal, de bodem<sup>1</sup>). Ook hier lag weer een praktisch probleem aan de experimenten ten grondslag. Het was in die tijd namelijk reeds bekend dat zich in mesthopen ammoniak ontwikkelt, dat als gas zeer gemakkelijk

ontwikkelt. Tevens was echter bekend, dat ammoniak in opgeloste vorm de plantengroei bevorderde, en daarom probeerde men destijds het ammoniak vast te houden door zwavelzuur aan de mesthopen toe te voegen. De Engelsman Thompson realiseerde zich dat het dan gevormde ammoniumsulfaat zeer goed oplosbaar is in water en dat het daardoor zeer de vraag was of het ammoniumion wel door de bovenste lagen van de bodem vastgehouden zou worden en niet door het regenwater meegespoeld werd. Om deze vraag te beantwoorden voerde Thompson een aantal experimenten uit waarin hij kolommen vormde van zandhoudend leem dat gemengd was met waterige oplossingen van ammoniumsulfaat of ammoniumcarbonaat. Als hij vervolgens zoveel water door deze kolommen liet percoleren als overeenstemde met 'overvloedige regenval', (een nogal kwalitatieve aanduiding), bleek het effluent slechts 24% te bevatten van de ammonia die in de kolom gebracht was, zodat de met zwavelzuur behandelde substantie dus inderdaad goed voor bemesting met ammonia geschikt was.

De experimenten van Thompson werden uitgebreid door Way, die constateerde dat niet alleen ammonium-, maar ook b.v. kalium- en magnesium-ionen door bodembestanddelen worden vastgehouden. Way stelde daarbij vast dat calcium-ionen doorgaans in het effluent de plaats van de verwijderde kationen innamen, en dat kleien bij de aldus tot stand komende ionenuitwisseling effectiever zijn dan zand. Met deze experimenten heeft Way het fundament gelegd voor de vele onderzoeken over ionenuitwisseling in het algemeen en die aan kleien in het bijzonder, welke sindsdien verricht zijn en die ook heden ten dage nog, o.a. in Wageningen, plaatsvinden.

Way geeft terloops aan dat hij in een aantal van zijn proefnemingen de concentratie van de ammoniumzouten gevarieerd heeft, maar brengt daar geen systematisch verslag van uit. Uitvoeriger is dit kwantitatieve aspect van de adsorptie evenwel belicht in een latere studie van Henneberg, Stohmann en Boedeker, die bij gelijkblijvend gewicht aan vaste stof variaties in de uitgangskoncentratie van het zout aanbrachten, en constateerden dat de hoeveelheid zout die per eenheid vaste stof geadsorbeerd werd, evenredig was met een bepaalde macht van de uitgangskoncentratie. Het is daarbij interessant om op te merken dat de standaardisatie om bij variabele concentratie de hoeveelheid stof waarop de adsorptie plaatsvindt (het adsorbens) constant te houden ook nu nog steeds in gebruik is. Eveneens interessant is, dat aangetoond kon worden<sup>1)</sup>, dat het kwantitatieve verband tussen geadsorbeerde hoeveelheid en concentratie dat deze onderzoekers voor hun experimenten vaststelden, een bijzonder geval is van de later geformuleerde en veel algemener geldende adsorptie isotherm van Freundlich. Het voornaamste verschil daarbij is, dat in de Freundlich vergelijking niet de beginconcentratie voorkomt, maar de concentratie zoals die zich ingesteld heeft in het evenwicht dat bij ieder adsorptie experiment na kortere of langere tijd van intensief contact tussen de betrokken

fasen tot stand komt. Op het verschil in gebruik van uitgangs- en evenwichtsconcentratie bij het formuleren van adsorptie isothermen is vooral gewezen door de Nederlander van Bemmelen, die in de laatste decennia van de vorige eeuw baanbrekend werk op adsorptiegebied heeft verricht.

Ten aanzien van de Freundlich isotherm zij overigens opgemerkt dat die voornamelijk toepasbaar is voor het vast-gas grensvlak, en dat voor adsorptie vanuit vloeistoffen aan vaste stoffen intussen andere betrekkingen zijn afgeleid. In laatstgenoemde relaties is rekening gehouden met het feit dat van ophoping in het grensvlak alleen sprake kan zijn als de vloeistof uit meer dan één component bestaat, en dat ophoping van één van deze componenten automatisch met zich meebrengt dat er voor de andere componenten minder plaats is op het oppervlak. Zodoende vermindert de concentratie van de geadsorbeerde component in het vloeistofmengsel niet alleen doordat er vanuit een gegeven volume moleculen van deze component verdwijnen, maar ook doordat er moleculen van de andere componenten voor in de plaats komen<sup>2</sup>). Op de complicaties in interpretatie die dat met zich mee brengt zullen we hier echter niet verder ingaan.

In het voorgaande is tamelijk uitvoerig de geschiedenis geschetst van die tak van de grensvlakchemie die het eerst tot ontwikkeling is gekomen. Dat is in de eerste plaats gedaan om te illustreren hoe men dikwijls, uitgaande van een tamelijk eng-begrensde probleemstelling, geleidelijk meer en meer aspecten bij een onderzoek gaat betrekken en aldus tot conclusies geraakt die een veel algemenere geldigheid hebben dan die welke men oorspronkelijk op het oog had, en die aldus bijdragen tot de ontwikkeling van een bepaald wetenschapsterrein. In de tweede plaats blijkt uit de gegeven voorbeelden dat de landbouw als het ware aan de wieg van de grensvlakchemie gestaan heeft, en dat de goede relaties tussen beide disciplines sindsdien gecontinueerd zijn. Mocht U dus behoefte gevoeld hebben aan een plaatsbepaling van mijn werkterrein binnen de Landbouwhogeschool, dan hoop ik U die met het voorgaande enigszins gegeven te hebben.

Bij de hiervoor geschetste ontwikkeling van de grensvlakchemie zal het U waarschijnlijk opgevallen zijn, dat met betrekking tot de vloeibare component van het systeem alleen aandacht is besteed aan water. Deze aandacht voor water, die ook in andere takken van de chemie een bekend thema vormt, is uiteraard niet toevallig en wordt ingegeven door het overvloedig voorkomen van deze verbinding in de natuur, een overvloed die b.v. blijkt uit de omstandigheid dat tweederde deel van het aardoppervlak met water bedekt is en uit het feit dat water voor ongeveer 80% bijdraagt tot de samenstelling van het menselijk lichaam.

Ondanks de alomtegenwoordigheid van water en de aandacht die er daardoor aan is besteed, is het verrassend te moeten constateren dat

er over de structuur van de vloeistof water in feite nog zo bijzonder weinig zekerheid bestaat. Zeker, het is bekend dat water opgebouwd is uit  $H_2O$  moleculen, dat deze moleculen dipolen zijn, dat de positieve zijde van de ene dipool zich tracht op te stellen tegenover de negatieve zijde van de andere, en dat de waterstofatomen die deel uitmaken van deze moleculen door hun vermogen waterstofbruggen te vormen daarbij een belangrijke rol spelen, maar tot welke onderlinge oriëntatie van de moleculen, dus tot welke structuur dit alles leidt, is nog een open vraag. De grote moeilijkheid bij het oplossen van dit probleem is, dat men te maken heeft met bijzonder kleine eenheden (één liter water bevat ongeveer  $3 \times 10^{25}$  moleculen) die op geen enkele wijze direct zichtbaar te maken zijn. Ook het indirect zichtbaar maken, zoals dat b.v. bij kristallijne structuren plaatsvindt door middel van Röntgen- of elektronenstralen, brengt ons hier niet veel verder, al moet gezegd worden dat bij elektrolytoplossingen de laatste tijd wel wat vooruitgang wordt geboekt<sup>3</sup>). Wél zijn deze methodes in staat om de vaste plaats en oriëntatie van de  $H_2O$  moleculen in de verschillende modificaties van ijs op te helderen, maar zodra het ijs gesmolten is veranderen plaats en oriëntatie van de moleculen met zo'n grote frequentie dat weinig andere conclusies mogelijk zijn dan dat water in vloeibare vorm nog wel een zekere structuur heeft, maar dat dit een zeer dynamische structuur geworden is. Aangezien een direct inzicht dus niet te verkrijgen is, heeft men geen andere keus dan macroscopische verschijnselen aan water te meten, en de resultaten van deze metingen te interpreteren aan de hand van modelvoorstellingen die men van de microscopische structuur ontworpen heeft. Dikwijls blijkt dan dat het opgeworpen beeld zeer wel in staat is één gemeten fysische grootte, b.v. de samendrukbaarheid, te verklaren, maar dat het volkomen faalt bij de interpretatie van andere karakteristieken, zoals b.v. de warmtecapaciteit of het diëlektrisch gedrag.

Hoe teleurstellend het resultaat van dergelijke onderzoeken vaak ook moge zijn, toch heeft men zich, juist door de grote hoeveelheid experimenteel materiaal waarover beschikt kan worden, wel een globaal beeld van de waterstructuur kunnen vormen. Dat beeld houdt in dat water bestaat uit een mengsel van afzonderlijke ongebonden  $H_2O$  moleculen enerzijds, en pakketjes gebonden  $H_2O$  moleculen (vaak clusters genaamd) waarin een zekere orde heerst, anderzijds. Hoe de structuur van die clusters er uit ziet is dan weer het onderwerp van levendige discussies, maar men is het er in het algemeen over eens dat er een regelmatige uitwisseling van  $H_2O$  moleculen plaatsvindt tussen de clusters en de 'ungebonden' fractie. Inherent aan deze voorstelling van zaken is dat iedere cluster maar een zeer beperkte levensduur heeft, die in de grootte-orde van  $10^{-11}$  seconde ligt<sup>4</sup>).

Water in volkomen zuivere toestand, dus zonder enig bijmengsel, is echter een zeer schaars artikel, dat men alleen verkrijgt door speciale zuiveringsmethodes toe te passen. In de praktijk heeft men veeleer te

maken met water waarin een zekere hoeveelheid elektrolyt of niet-elektrolyt, of een mengsel van beide is opgelost. Waar de structuur van zuiver water door een delicaat samenspel tussen gelijke moleculen tot stand komt, ligt het voor de hand dat dit samenspel er niet eenvoudiger op zal worden indien er zich andere eenheden van vergelijkbare grootte in gaan mengen. Het spreekt welhaast vanzelf dat ook dit aspect uitvoerig bestudeerd is, vooral voor oplossingen van elektrolyten. Oplossingen van niet-elektrolyten hebben iets minder, zij het altijd nog ruime, aandacht gekregen, en verreweg het minst bestudeerd zijn oplossingen die zowel elektrolyt als niet-elektrolyt bevatten. Enerzijds is dat laatste misschien wat verwonderlijk omdat juist dit soort oplossingen veelvuldig voorkomt in biologische systemen en daardoor van groot belang is, maar anderzijds begrijpelijk nu we gezien hebben hoe moeizaam reeds het inzicht in de structuur van zuiver water tot stand komt.

De meeste elektrolyten dissociëren in water volledig in ionen, en de aldus gevormde elektrisch geladen deeltjes trachten de waterdipolen in hun omgeving te richten, en zelfs aan zich te binden. Dat ze daar inderdaad in slagen blijkt uit verschillende transportverschijnselen in elektrolytoplossingen, zoals het elektrisch geleidingsvermogen en de diffusie, waaruit afgeleid kan worden dat de bewegende eenheden groter zijn dan met de kristallografische ionstraal van de betreffende ionen overeenkomt. Voor zover de betrokken  $H_2O$  moleculen oorspronkelijk ongebonden aanwezig waren levert hun associatie met een ion, een verschijnsel dat als hydratatie bekend staat, ten aanzien van de oorspronkelijke vloeistofstructuur geen speciale problemen op, althans niet wanneer de gevormde eenheden zonder meer passen in de ruimtes die tussen de clusters aanwezig zijn. Indien voor de hydratatie echter gebruik gemaakt moet worden van moleculen die eerst in de clusters zaten, of indien voor een gehydrateerd ion tussen de bestaande structuren geen plaats meer is, dan treedt hydratatie alleen maar op als de bestaande waterstructuur eerst verbroken wordt. Als dat laatste gebeurt noemt men het ion dat er verantwoordelijk voor is dikwijls een structuurbreker. De oorzaak van deze structuurverbreking ligt evenwel in de vorming van een andere structuur, nl. die van het hydratatiewater rondom het ion, en men kan een dergelijk ion dus met evenveel recht structuurvormend noemen, hetgeen door een andere categorie onderzoekers dan ook gedaan wordt. Naast andere dingen toont dit voorbeeld daarom aan hoe zorgvuldig gehanteerde begrippen omschreven moeten zijn, willen er tussen verschillende onderzoekers geen grote misverstanden kunnen ontstaan.

De overgang van de hydratatielaag direct rondom het ion naar de onvormde waterstructuur op grotere afstand vindt niet rechtstreeks plaats, maar verloopt volgens veler inzicht<sup>5)</sup> via een overgangslaag waarin het water vrij ongeordend is. Juist door de ongeordendheid in deze grenslaag kunnen beide structuren zo dicht in elkaars nabijheid bestaan. Het belang van de relatie tussen grensvlak en waterstructuur



begint zich dus al enigszins af te tekenen.

De structuur van water rondom een opgelost niet-elektrolyt is doorgaans veel ingewikkelder dan de ook al niet eenvoudige opbouw van de hydratatielaag rondom een ion. Een belangrijk deel van deze complexiteit spruit voort uit het feit dat men bij niet-elektrolyten niet van één bepaalde structuur kan spreken. 'Niet-elektrolyt' is nl. een verzamelnaam voor al die verbindingen die geen ionoogen karakter hebben en in water dus niet dissociëren, maar structureel gezien vallen deze verbindingen in geheel verschillende categorieën uiteen. Zo zal een molecuul dat nog in belangrijke mate polair is (men denke b.v. aan methylalcohol of aceton) zeker elektrostatische wisselwerking vertonen met de omringende watermoleculen en daarmee in vele gevallen zelfs waterstofbruggen vormen. Een alkaan daarentegen, dat geheel apolair is, zal dit type wisselwerking met water niet vertonen, en daar zal de structuur dan ook op geheel andere wijze tot stand komen. Zonder ook maar in enigerlei mate op de details in te gaan, zij vermeld dat de zogenaamde hydrofobe bindingen hierbij een grote rol spelen.

Een zeer speciale toestand ontstaat wanneer in één molecuul zowel een polair (een hydrofiel) als een apolair (een hydrofoob) deel voorkomen, omdat het molecuul dan geen symmetrie kent en geen aanleiding zal geven tot een uniforme omringing met watermoleculen. Dergelijke situaties treft men b.v. aan in eiwitoplossingen, en in oplossingen van oppervlakte-actieve stoffen, onder welke laatste categorie b.v. alle wasmiddelen te rangschikken zijn. Bij vele eiwitten leidt een en ander er toe dat de hydrofobe delen van het eiwitmolecuul elkaar aan gaan trekken, waardoor het molecuul een enigszins bolvormige structuur krijgt. Ook bij de organische ionen die deel uitmaken van oppervlakte-actieve stoffen leidt de wisselwerking met het omringende water tot associatie van deze ionen. Boven een bepaalde concentratie zitten vele van deze ionen daarom in pakketjes, micellen genaamd, bij elkaar, terwijl bij lagere concentraties naast afzonderlijke ionen soms aggregaten van slechts twee ionen optreden<sup>6</sup>).

Waar gescheiden van elkaar optredende eenheden als opgeloste ionen en moleculen reeds aanleiding geven tot een ordening van het omringende water mag men verwachten dit effect in versterkte mate aan te zullen treffen indien een regelmatig aaneensluitend patroon van dergelijke eenheden aanwezig is, zoals b.v. op het oppervlak van een vaste stof. Structurering van waterlagen aan grensvlakken is een thema dat dan ook in het begin van deze eeuw reeds aan de orde gesteld werd, zij het niet gezien vanuit een moleculaire beschouwingwijze, maar veelal in relatie tot transportverschijnselen die door en aan grensvlakken optreden. Zo heeft men al vroeg in de ontwikkeling van de kolloïdchemie het verschil tussen de wandpotentialiaal van een gesuspendeerd deeltje en de potentialiaal die men afleidt uit elektrokinetische verschijnselen geïnterpreteerd als zijnde het gevolg van een laag vloeistof die met het centrale deeltje één geheel vormt, en die er de oorzaak van is

dat het afschuifvlak, de zetel van de elektrokinetische potentiaal, op zekere afstand van het oppervlak van het vaste deeltje komt te liggen. Dat een dergelijke immobiele laag vloeistof wijst op een zekere ordening heeft men mogelijk niet altijd even duidelijk onderkend. Daarentegen toont dit voorbeeld echter wel aan, dat in de kolloïd- en grensvlakchemie al vroegtijdig aan 'grensverleggend' onderzoek gedaan werd.

De dikte van de vastzittende laag tussen het oppervlak van het deeltje en het elektrokinetische afschuifvlak taxeert men doorgaans als overeenkomend met één tot twee molecuuldiameters. Er zijn echter onderzoekers die menen dat in bepaalde systemen nog veel dikkere gestructureerde lagen voor kunnen komen (in de grootte-orde van honderd moleculen dik), en het is opvallend hoezeer deze opvatting met name onder Russische onderzoekers veel aanhang vindt. Aangetekend zij daarbij dat men dan niet alleen het oog heeft op structurering van aanhangend water, maar ook van zeer weinig polaire organische vloeistoffen als ether en benzeen. Een interessant overzicht van de ervaringen op dit terrein kan men aantreffen in een recente publikatie van Derjaguin<sup>7)</sup>, waaraan het volgende voorbeeld is ontleend.

Een aantal vlakke mica plaatjes wordt als een soort sandwich op elkaar gestapeld, waarbij men er zorg voor draagt dat zich tussen de plaatjes water of ethylalcohol bevindt. Men meet in dit systeem de warmtestroom evenwijdig aan de plaatjes, waaruit door correctie voor de geleiding door de plaatjes zelf het warmtegeleidingsvermogen van de vloeistoflagen berekend kan worden. Het blijkt dan dat dit warmtegeleidingsvermogen sterk toeneemt zodra de dikte van de vloeistoflagen zeer klein wordt. Voor water bedraagt de stijging ongeveer een factor 10 wanneer de laagdikte gedaald is tot ongeveer 0.1  $\mu\text{m}$ , hetgeen weliswaar een kleine afstand is, maar één die toch altijd nog overeenkomt met een pakket van enige honderden watermoleculen op elkaar. Het thermisch geleidingsvermogen is een grootheid die erg gevoelig is voor de opbouw van de gemeten stof, en de gerapporteerde toename moet dan ook het gevolg zijn van structuurveranderingen in dié vloeistoflagen die het dichtst bij de vaste stof liggen. De conclusie dat structurering van de vloeistof in de buurt van het mica optreedt wordt nog versterkt door de observatie dat bij temperaturen boven 60°C de genoemde toename in het warmtegeleidingsvermogen niet meer optreedt. Kennelijk is de warmtebeweging van de vloeistofmoleculen dan zó groot geworden, dat daardoor het richtende effect van de wand overwonnen wordt.

De klei montmorilloniet heeft het vermogen om in water en in waterige keukenzoutoplossingen zeer sterk te zwellen, waarbij een soortgelijke sandwich structuur ontstaat als in het geval van de mica plaatjes. De kleiplaatjes, die zelf slechts 12 Å dik zijn, kunnen onder deze omstandigheden wel tot op afstanden van 200–300 Å van elkaar geraken. Derjaguin en Green-Kelly hebben waargenomen dat de waterlagen in

het gezwollen montmorilloniet dubbelbrekend zijn en stellen vast dat dit alleen toegeschreven kan worden aan structurering in dit water, die dus het gevolg is van de nabijheid van een vaste wand.

Structurering van aanhangend water gaat doorgaans gepaard met verhoging van de viscositeit en aangezien mogelijk ook in de nabijheid van andere kleien dan montmorilloniet het water over dergelijke grote afstanden georiënteerd is, zal dit consequenties kunnen hebben voor de grondwaterstroming in fijne kapillairen. Hierop is reeds gewezen door Bondarenko<sup>8)</sup>, die in verband hiermee een aantal modelexperimenten verrichtte en voor stroming van water in een kwartskapillair van 0.2 mm doorsnede vond, dat deze alleen plaatsvond indien een minimale schuifspanning van  $5 \times 10^{-2}$  dyne  $\text{cm}^{-2}$  werd aangelegd. Overigens moet wel vermeld worden dat Childs en Tzimas<sup>9)</sup> in een systeem van glazen bolletjes in water, dat qua opbouw een betere afspiegeling is van de situatie in de grond dan één enkel kapillair, de aanwijzingen van Bondarenko voor een Bingham's stromingsgedrag niet bevestigd konden vinden.

Hoewel dat niet altijd uitdrukkelijk uitgesproken is, kan men toch zeggen dat bij de gegeven voorbeelden van waterstructurering aan grensvlakken steeds gedacht is aan reversibele verschijnselen, ordeningen dus die ophouden te bestaan zodra de richtende wand verdwenen is. Daarnaast zijn echter door Derjaguin en zijn medewerkers<sup>7)</sup> de laatste jaren ook irreversibele structuurveranderingen van water op bepaalde oppervlakken gerapporteerd, en indien we daar niet even bij stil zouden staan, zouden we voorbijgaan aan het meestomstreden onderwerp uit de grensvlakchemie van de laatste jaren.

Genoemde onderzoekers hebben vastgesteld dat waterdamp met een waterdampdruk lager dan de verzadigde dampspanning condenseert in zeer fijne kapillairen van glas of kwarts, en daarbij een vloeistof vormt die zowel voor de viscositeit, de dichtheid, de brekingsindex als de oppervlaktespanning hogere waarden te zien geeft dan gewoon water. Er van uitgaande dat men hier niet te maken heeft met oplossingen, stelde Derjaguin dat zich kennelijk een nieuwe modificatie van water gevormd had, die pas boven 700°C weer in gewoon water overgaat en dus kennelijk erg stabiel is. Derjaguin gebruikt voor deze nieuwe modificatie zelf afwisselend de benamingen orthowater, water II, anomaal water en superdicht water. In de Verenigde Staten, waar men veel aandacht aan dit verschijnsel besteed heeft en nog besteedt, heeft men de benaming polywater ingevoerd, omdat één van de voorgestelde structuren voor anomaal water die van een polymeer is.

Indien op de aangegeven wijze inderdaad een nieuwe modificatie van water gevormd zou worden, dient men de mogelijkheid onder ogen te zien dat al het op aarde aanwezige water in deze zeer compacte vorm over zou kunnen gaan. Voor het leven op aarde zou dit natuurlijk desastreuze gevolgen hebben, reden waarom Donahue<sup>10)</sup> er in een artikel in het blad Nature op aandrong alle pogingen tot produktie van

deze nieuwe stof, zeker in grotere hoeveelheden dan de microgrammen waarover Deriaguin beschikte, ogenblikkelijk te staken. De verontrusting van Donahue klonk zelfs door tot in de landelijke Nederlandse pers, maar werd daar terecht geneutraliseerd, o.a. door een interview dat de Haagse Post de Wageningse hoogleraar Lyklema afnam.

Het is namelijk inmiddels zeer sterk de vraag of men hier wel met een nieuwe watermodificatie te maken heeft, en of er niet veeleer tóch sprake is van een waterige oplossing of een suspensie. De beantwoording van deze vraag is uitermate lastig, omdat de geproduceerde hoeveelheden polywater bijzonder klein zijn, en daardoor bij de analyse zelfs met de meest moderne technieken nog aan de grens van de mogelijkheden gewerkt moet worden. Aangetoond is inmiddels wel dat in verschillende monsters anomaal water  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , en  $\text{SO}_4^{2-}$  ionen voorkomen, evenals trouwens koolstofhoudende verbindingen, waarbij aangetekend zij dat vele van de aan polywater waargenomen macroscopische verschijnselen inderdaad met die van geconcentreerde elektrolytoplossingen overeenkomen, zoals b.v. door Overbeek in een overzicht<sup>11)</sup> duidelijk uiteengezet is.

Een beter inzicht in hetgeen zich bij de vorming van anomaal water op microscopische schaal afspeelt kan men proberen te verkrijgen door het opnemen van spectra. Het blijkt dan b.v. dat men in het infrarood spectrum twee absorptiepieken aantreft die bij normaal water niet voorkomen, terwijl daarentegen een absorptiemaximum dat bij gewoon water wél gevonden wordt, bij polywater afwezig blijkt te zijn. Enerzijds heeft dat de aanhangers van Derjaguin gesteund in hun opvatting dat het gewone water inderdaad in een andere vorm is omgezet, anderzijds zijn tegenstanders naarstig op zoek gegaan naar verbindingen die het zelfde spectrum vertonen als dat wat geregistreerd werd voor water II, en die dus als verontreiniging aangemerkt konden worden. Opvallend is daarbij dat men geen enkele silicium-houdende verbinding heeft kunnen vinden die genoemde spectrale eigenschappen vertoont, terwijl het door de bereiding van polywater in glas of kwarts juist de silicaten en silica-achtige stoffen zijn die het meest als verontreiniging in aanmerking komen. Het is dan ook zeker niet toevallig dat er buiten de spectrale gegevens om het laatste jaar weer duidelijke aanwijzingen in de literatuur verschijnen dat polywater toch een waterige silica-dispersie zou kunnen zijn.

Een essentiële voorwaarde voor de vorming van polywater is dat de kapillairen van te voren een bepaalde warmtebehandeling ondergaan. Men stelt daarom wel dat het oplossen van de vaste stof, nodig om de silica-dispersie te verkrijgen, bevordert wordt door spanningen die ten gevolge van deze warmtebehandeling in het kapillair optreden. In een recente publikatie<sup>12)</sup> wordt in dit verband plastisch gesproken over het oplossen van 'glass-blower's dust'.

De controversen tussen de voor- en tegenstanders van de opvatting dat anomaal water een polymere vorm van water is zal nog wel even

voortduren, en men zal er ongetwijfeld nog veel tijd en aandacht aan besteden. In tegenstelling tot veler mening acht ik deze inspanning echter niet volledig overbodig, want men heeft hier te maken met een onderwerp dat van iedere onderzoeker het uiterste van zijn inventieve en experimentele capaciteiten vraagt. Daardoor ontstaan nieuwe mogelijkheden die men zich op die terreinen van de grensvlakchemie die een meer praktisch gerichte inslag en een grotere maatschappelijke relevantie hebben ten nutte kan maken. Zelfs al zou anomaal water dan uiteindelijk een geconcentreerde waterige oplossing blijken te zijn, dan nog heeft in dit licht bezien Derjaguin's initiatief zin gehad, en wordt hem ten onrechte het veel gehoorde verwijt gemaakt dat hij te oppervlakkig te werk gegaan zou zijn.

Oorspronkelijk lag het in mijn bedoeling nog wat uitgebreider in te gaan op een ander terrein dat mijn speciale belangstelling heeft en dat in het voorgaande slechts terloops ter sprake gekomen is, namelijk dat van de transportverschijnselen door en aan grensvlakken. Bijna aan het eind van deze les gekomen moet ik echter constateren dat daar geen tijd meer voor is. Ik wil daarom volstaan met over dit onderwerp slechts één opmerking te maken, en dat dan nog in overdrachtelijke zin.

Evenals voor het juist functioneren van een levende cel het regelmatig transport van allerlei voedingsstoffen door de celmembraan (lees: door een grensvlak) een essentiële voorwaarde is, zo goed kan een docent zijn taak alleen maar naar behoren vervullen indien hij regelmatig gevoed wordt door de kennis, de raad en de ervaring van mensen in zijn omgeving, en dat geldt bepaald niet alleen voor (universitaire) docenten. Dit tweezijdige verkeer, de inbreng door anderen enerzijds en de prestatie van de betrokkene anderzijds, verloopt natuurlijk des te beter naarmate de weerstand tegen dit speciale soort grensvlaktransport kleiner is. Waar ik in de bijna tien jaar dat ik nu aan de Landbouwhogeschool verbonden ben zowel op bestuurlijk niveau als op het terrein van onderwijs en onderzoek steeds zo'n gunstige voedingsbodem heb mogen aantreffen met geen, of weinig, sporen van de hiervoor genoemde weerstand, acht ik het dan ook een voorrecht het lectoraat juist in deze omgeving te mogen vervullen. Zonder andere personen of groeperingen van personen ook maar enigszins tekort te willen doen wil ik in dit verband speciaal U noemen, professor Lyklema, en met U alle leden van de vakgroep Fysische en Kolloïdchemie, die samen in zo bijzondere mate die optimale sfeer scheppen waar in het voorgaande aan gerefereerd werd. Indien ik in de toekomst van alle LH-medewerkers, en ik denk daarbij niet in de laatste plaats speciaal ook aan de studenten, dezelfde steun en het zelfde vertrouwen mag blijven ontvangen, hoop ik in staat te zijn een meer dan oppervlakkige bijdrage aan het goed functioneren van deze Hogeschool te leveren.

Ik dank U voor Uw aandacht.

## Literatuur

1. Voor dit deel van de voordracht werd dankbaar gebruik gemaakt van een tweetal artikelen over de historische ontwikkeling van adsorptie vanuit oplossingen van de hand van S. D. FORRESTER en C. H. GILES, *Chem. Ind.* **46**, 1314 (1971); **47**, 318 (1972)
2. A. C. ZETTMEOYER en F. J. MIGALE, *Croat. Chem. Acta*, **42**, 247 (1970)
3. C. L. VAN PANTHALEON BARON VAN ECK, *Chem. Weekblad*, 7 juli 1972, p. 7
4. Voor een goede introductie op het gebied van eigenschappen en structuren van water en waterige oplossingen kan verwezen worden naar:  
W. DROST-HANSEN, 'Structure and Properties of Water at Biological Interfaces' Chapter VI in 'Chemistry of the Cell Interface' Part B, H. D. BROWN, ed. (Academic Press, New York, 1971)
5. H. S. FRANK en W. T. WEN, *Disc. Faraday Soc.* **24**, 133 (1957)
6. A. LOSURDO en H. E. WIRTH, *J. Phys. Chem.* **76**, 1333 (1972)
7. B. V. DERJAGUIN, *Scientific American*, Nov. 1970, p. 52
8. N. BONDARENKO, *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.* **1**, 205 (1968)
9. E. C. CHILDS en E. TZIMAS, *J. Soil Sci.* **22**, 319 (1971)
10. F. J. DONAHUE, *Nature* **224**, 198 (1969)
11. J. TH. G. OVERBEEK, *Proc. Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap.* **79**, 144 (1970)
12. B. F. HOWELL en J. LANCASTER, *J. Colloid Interface Sci.* **38**, 633 (1972)