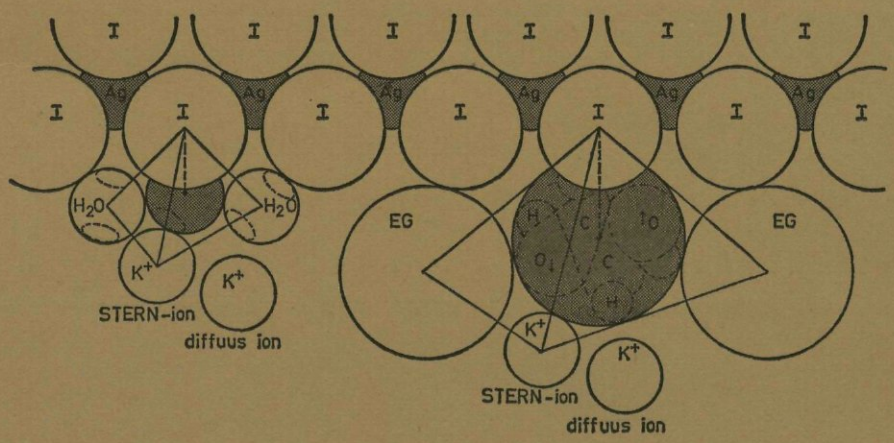
nn 08201 641

KOLLOIDALE STABILITEIT EN DUBBELLAAGEIGENSCHAPPEN VAN ZILVERJODIDE IN WATER-ETHYLEENGLYCOL MENGSELS



BIBLIOTHEEK
DER
LANDBOUWHOGESCHOOL
WAGENINGEN

J. N. DE WIT

NN08201.641

541.182.642:537:546.57'15:547.422.22

J. N. DE WIT

KOLLOIDALE STABILITEIT EN DUBBELLAAGEIGENSCHAPPEN VAN ZILVERJODIDE IN WATER-ETHYLEENGLYCOL MENGSELS

(with a summary in English)

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD
VAN DOCTOR IN DE LANDBOUWWETENSCHAPPEN
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS,
DR. IR. J. P. H. VAN DER WANT,
HOOGLERAAR IN DE VIROLOGIE,
IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN OP
VRIJDAG 14 NOVEMBER 1975
DES NAMIDDAGS TE VIER UUR
IN DE AULA
VAN DE LANDBOUWHOGESCHOOL TE WAGENINGEN

H. VEENMAN & ZONEN B.V. – WAGENINGEN – 1975

STELLINGEN

I

De stabiliteit van AgI-solen wordt voor een belangrijk deel bepaald door het niet-diffuse deel van de dubbellaag. Tengevolge hiervan kunnen de stabiliteitsverschijnselen slechts ten dele worden verklaard met theorieën die uitsluitend gebaseerd zijn op de wisselwerking van diffuse dubbellagen.

Dit proefschrift, hoofdstuk 5.

II

De conclusie van PIEPER e.a., dat er geen specifieke adsorptie van alkali-ionen op AgI behoeft te worden aangenomen, is in strijd met verschillende experimentele waarnemingen.

J. H. A. PIEPER, D. A. DE VOOYS, J. TH. G. OVERBEEK; J.Electroanal.Chem., 43 (1975) (in druk).
Dit proefschrift.
J. LYKLEMA, J. N. DE WIT; J.Electroanal.Chem., 43 (1975), (in druk).

III

De anno 1973 gepresenteerde opvatting, dat de regel van SCHULZE en HARDY een kwantitatief karakter zou hebben en daarom gebruikt zou kunnen worden om kwantitatieve theorieën te toetsen, is een atavisme.

E. MATIJEVIĆ; J.Colloid and Interface Sci., 43 (1973) 217.

IV

De veronderstelling van JELEN, dat ongedenatureerde wei-eiwitten een nadelige invloed hebben op schuimvorming en -stabiliteit, is onjuist.

P. JELEN; J.Dairy Sci., 56 (1973) 1505.

V

De betekenis van SS/SH-uitwisselingsreacties van eiwitten voor de structuurvorming in bakkerij-produkten wordt overschat.

J. A. D. EWART; J.Sci.Fd.Agric., 23 (1972) 687.

VI

De pyruvaatmethode volgens TOLLE e.a. is niet geschikt voor het beoordelen van de bacteriële kwaliteit van rauwe melk die aan Nederlandse fabrieken wordt aangevoerd. Voor melkprodukten die tijdens het bereidingsproces een verhitting hebben ondergaan kan het gebruik van deze methode echter meer informatie geven omtrent de bacteriële gesteldheid van de grondstof dan de kiemgetalbepaling.

A. TOLLE, W. HEESCHEN, H. WERNERY, J. REICHMUTH, G. SUHREN; Milchwissenschaft, 27 (1972) 343.
H.-U. WIESNER; Milchwissenschaft, 30 (1975) 471.

VII

Voor die levensmiddelen, waarbij gevaar bestaat voor de aanwezigheid van enterotoxinen van Staphylococcus aureus, is een reactie op het hitte-stabiele nuclease aan te bevelen.

S. R. TATINI, H. M. SOO, B. R. CORDS, R. W. BENNETT; J.Food Sci. 40 (1975) 352.

VIII

De gegevens over de voedingswaarde van een natief eiwit, die met behulp van biologische waarderingsmethoden, al of niet aangevuld met aminozuuranalyse, zijn verkregen, zeggen niets over de voedingskwaliteit van dat eiwit voor de mens, althans niet voor personen boven de kleuterleeftijd.

G. ARROYAVE; Proc. 9th. int. Congr. Nutrition, Mexico, 1972, vol. 1, 43 (Karger, Basel 1975).

IX

De reclame voor frisdranken dient de consument erop te wijzen dat deze dranken veel goedkoper kunnen worden, indien hij het meest volumineuze bestanddeel ervan rechtstreeks van de waterleidingbedrijven zou betrekken.

Zowel consument, producent als milieu zijn hiermee gediend.

X

Uit de titel: "Zelfzuiverend mondstuk voor een continu paffend pistool", betrekking hebbend op een uitvinding voor de behandeling van een levensmiddel, blijkt dat nu ook het middel om te leven aan toenemende geweldpleging blootstaat.

Ned. Octrooiaanvrage 7211667, 25 aug. 1972.

J. N. DE WIT
Wageningen, 14 november 1975.

VOORWOORD

Hoewel het bewerken van een proefschrift een individuele bezigheid suggereert, is het resultaat toch de vrucht van vele vormen van samenwerking.

Gaarne betuig ik daarom mijn dank aan allen die direct of indirect bij de voltooiing van dit proefschrift betrokken zijn geweest.

Allereerst gaat mijn dank uit naar mijn moeder, broers en zussen die na het overlijden van vader door gezamelijke extra inspanning thuis de continuïteit wisten te waarborgen, zodat ik mijn studie kon voltooien.

Vervolgens dank ik U, hoogleraren, lectoren en docenten van de Landbouwhogeschool voor de belangstelling die U op colleges en praktica bij mij hebt gewekt voor het onderzoek.

Hooggeleerde Lyklema, hooggeachte promotor, beste Hans, de laatste aanhef moge misschien wat vreemd klinken na de beide eerste, echter door de ongedwongen contactmogelijkheid is mijn respect voor je beide eerstgenoemde kwalificaties nog vergroot. Ik prijs me gelukkig, dat ik in jouw omgeving de grote betekenis van de kolloïdchemie voor o.a. de technologie heb mogen ervaren. Je stimulerende en creatieve begeleiding is van grote betekenis geweest voor het tot stand komen van dit proefschrift, vooral in de periode na het verlaten van het laboratorium. Ik ben je daar zeer dankbaar voor.

Met plezier denk ik terug aan de goede en collegiale sfeer die er heerst op het laboratorium van Fysische- en Kolloïdchemie en ik heb ervaren hoe belangrijk deze is voor het leveren van optimale prestaties.

Zeergeleerde Fleer, beste Gerard, jou wil ik speciaal bedanken voor je spontane en deskundige medewerking aan de uitwerking en programmering van ingewikkelde fysisch-chemische parameters. In de ontelbare uren die we daarin gestoken hebben was je voor mij een grote steun.

Bij de uitvoering van de experimenten werd ik zeer nauwgezet bijgestaan door Joekje Eikelboom-Akkerman en Vera Maršálova, waarvoor ik hen hartelijk dank. Ook de indirecte bijdragen van studenten zijn waardevol geweest. Van hen noem ik Ir. Evert van de Bospoort, Ir. Jan Hak, Ir. J. G. Röder en Ir. Theo Uyttenbogaert.

Theo Reesinck ben ik zeer erkentelijk voor zijn spontane en zeer deskundige medewerking aan de computer-verwerking van de resultaten.

Maria Hendriks, Clara van Dijk en Marian Heitkamp-Rijckaert dank ik voor de snelle en accurate wijze waarop zij mijn manuscript hebben willen typen, evenals ook Henny van Beek voor het tekenen van de figuren.

Het onderzoek was mogelijk dankzij de financiële steun van de Nederlandse organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.) onder auspiciën van de stichting voor Scheikundig Onderzoek in Nederland (S.O.N.).

Tenslotte, maar niet op de laatste plaats, Els, wil ik jou danken voor het geduld en het begrip dat je tijdens deze uitgebreide vrijetijdsbesteding hebt getoond. De gezinstaken die jij voor een belangrijk deel op je hebt genomen maken dat dit boekje ook het resultaat is van onze samenwerking.

INHOUD

1. INLEIDING EN PROBLEEMSTELLING 1

2. GELEIDBAARHEID EN IONASSOCIATIE IN EG-WATER MENGSELS . . . 5
2.1. Inleiding 5
2.1.1. Het geleidingsvermogen bij volledige dissociatie 5
2.1.2. Ionassociatie 7
2.1.3. Het geleidingsvermogen van verdunde oplossingen waarin associatie optreedt . 9
2.1.4. De wisselwerking tussen elektrolyt en oplosmiddel 10
2.2. Experimenteel 12
2.2.1. Chemicaliën 12
2.2.2. Apparatuur 13
2.2.3. Methoden 13
2.3. Resultaten 14
2.3.1. Fysische eigenschappen van de oplosmiddelmengsels 14
2.3.2. Berekening van λ_0 en K_A voor KNO_3 15
2.3.3. Berekening van λ_0 en K_A voor $Ba(NO_3)_2$ 18
2.4. Discussie 21
2.4.1. De betekenis van K_A voor de stabiliteitsmetingen 21
2.4.2. Analyse van de structuur van de oplossingen 22
2.5. Conclusies 26

3. DE STABILITEIT VAN HET AgI-SOL IN EG-WATER MENGSELS 27
3.1. Inleiding 27
3.2. Toepassing en modificatie van de DLVO-theorie 27
3.2.1. De repulsie 27
3.2.2. VAN DER WAALS-attractie 31
3.2.3. De totale deeltjesinteractie 32
3.3. Kinetiek van de vlokking 33
3.4. Vlokkinetiek en lichtverstrooiing 37
3.5. Experimenteel 40
3.5.1. Reagentia en glaswerk 40
3.5.2. Bereiding 40
3.5.3. Karakterisering van de solen 41
3.5.4. Apparatuur 43
3.5.5. De nauwkeurigheid 44
3.5.6. De vlokproeven 46
3.6. Resultaten en discussie 46
3.6.1. De constante voor snelle vlokking 51
3.6.2. De stabiliteitsfactor W 53
3.6.3. De dikte van de STERN-laag 55
3.6.4. De HAMAKER-constante 56
3.6.5. De berekening van de potentiaal ψ_d 57
3.6.6. De nauwkeurigheid van de potentiaal ψ_d 60
3.7. Conclusie 63

4. DE DUBBELLAAG OP AgI BIJ AANWEZIGHEID VAN EG 65
4.1. Inleiding 65
4.2. Fasegrens thermodynamica 65
4.2.1. Elektrochemie der meetcel 65
4.2.2. Het ladingsnulpunt van AgI 67

4.2.3. De adsorptie aan AgI . . . 68
4.3. Experimenteel . . . 71
4.3.1. Bereiding van de elektroden . . . 71
4.3.2. Reagentia . . . 71
4.3.3. Bepaling van het suspensiegewicht . . . 72
4.3.4. De titratieopstelling . . . 72
4.3.5. Uitvoering der titraties . . . 74
4.3.6. Het ladingsnulpunt . . . 75
4.3.7. De nauwkeurigheid . . . 75
4.4. Resultaten . . . 76
4.5. Discussie . . . 80
4.5.1. De oplosbaarheid van AgI in EG-water mengsels . . . 80
4.5.2. De verschuiving van het ladingsnulpunt . . . 83
4.5.3. De betekenis van het gemeenschappelijk snijpunt . . . 85
4.5.4. De σ_0 (pAg)-curven . . . 88
4.6. Conclusies . . . 89

5. ANALYSE VAN DE DUBBELLAAGSTRUCTUUR . . . 90
5.1. Inleiding . . . 90
5.2. Koppeling van stabiliteitsgegevens met dubbellaagresultaten . . . 90
5.2.1. Inventarisatie van de lading in de STERN-laag . . . 91
5.2.2. De bepaling van de STERN-lading . . . 91
5.2.3. Bepaling van de specifieke adsorptie-energie . . . 93
5.2.4. De structuur van de STERN-laag . . . 94
5.3. Resultaten en discussie . . . 95
5.3.1. Ladingsverdeling over STERN-laag en diffuse dubbellaag . . . 95
5.3.2. De specifieke adsorptie . . . 96
5.3.3. De structuur van de STERN-laag in relatie tot de diëlektrische constante ε_r' . . . 100
5.4. Conclusies . . . 102
5.4.1. Suggesties voor verder werk . . . 102

SAMENVATTING . . . 104

SUMMARY . . . 107

ACKNOWLEDGEMENTS . . . 110

LITERATUUR . . . 111

LIJST VAN SYMBOLEN . . . 114

1. INLEIDING EN PROBLEEMSTELLING

Tijdens de Tweede Wereldoorlog werd door DERYAGIN en LANDAU (1941) en onafhankelijk van hen door VERWEY en OVERBEEK (1948) een algemene en kwantitatieve theorie geformuleerd voor de stabiliteit van lyofobe kolloïden. Deze theorie, nu algemeen bekend als de DLVO-theorie, beschrijft de wisselwerking tussen twee geladen kolloïdale deeltjes op basis van elektrostatische repulsie en VAN DER WAALS attractie. De DLVO-theorie heeft het inzicht in de stabiliteitsverschijnselen aanzienlijk verdiept.

Talrijke pogingen werden sindsdien ondernomen om deze theorie experimenteel te toetsen. Dit geschiedde o.a. door REERINK (1952) en REERINK en OVERBEEK (1954), die een theoretisch verband afleidden voor de wisselwerkingsenergie en de vloksnelheid op basis van de theorieën van VON SMOLUCHOWSKI (1916) en FUCHS (1934). Bij deze en talrijke andere onderzoekingen bleek dat, hoewel de theorie in principe juist is, deze toch nog enige aanpassing en verbetering behoefde.

Veel onderzoek werd hierna gewijd aan toetsing en uitbreiding van de theorie, zoals o.a. door:

1. *Een nauwkeuriger berekening van de* VAN DER WAALS-*attractiekrachten*

Door LIFSHITS (1955) werd een macroscopische theorie afgeleid voor de berekening van de attractiekracht tussen gecondenseerde media, waarvan de oppervlakken elkaar tot op zeer korte afstand naderen. Deze theorie werd verder uitgewerkt en toegepast door KRUPP (1967) en LANGBEIN (1969). FOWKES (1964) gaf een semi-empirische methode voor de berekening van de attractieconstante uit gegevens over de grensvlakspanning.

2. *Experimenten met beter gedefinieerde modelsystemen*

Naast het AgI werden geometrisch goed gedefinieerde solen gekozen, zoals monodisperse bolvormige polystyreenlatices (SCHENKEL en KITCHENER, 1960; WATILLON en JOSEPH-PETIT, 1966; OTTEWILL en SHAW, 1966), of monodisperse selenium-hydrosolen (JOSEPH-PETIT, DUMONT en WATILLON, 1973). Ook zeepvliezen werden onderzocht als model (MYSELS e.a., 1959; LYKLEMA, 1967a).

3. *Nauwkeuriger experimentele technieken*

VOROPAEVA e.a. (1963) ontwikkelden een methode voor rechtstreekse meting van de wisselwerking tussen twee gekruiste gepolariseerde metalen draden. Verschillende onderzoekers gebruikten een techniek voor de directe meting van de VAN DER WAALS-attractiekrachten over korte afstanden. OTTEWILL en SIRS (1957) verbeterden de meng- en meettechniek bij het stabiliteitsonderzoek volgens de vlokkinetische methode. Later werd hiertoe door OTTEWILL en RASTOGI (1960) een Stopped Flow spectrofotometer gebruikt, een apparaat dat snel kan mengen en registreren.

4. *Een betere analyse van de dubbellaagstructuur*

Voor een kwantitatief begrip van vele vlokverschijnselen is een grondige kennis noodzakelijk van het potentiaalverloop rond de in wisselwerking verkerende deeltjes. Veel onderzoek is hieraan al gewijd en samengevat door o.a. HAYDON (1964). LEVINE e.a. (1967) benadrukten hierna nog eens de invloed van het niet-uitgesmeerd zijn van ladingen op de potentiaal: het zogenaamde discrete lading-effect. FRENS (1968) toonde aan dat tijdens de deeltjeswisselwerking systemen met constante oppervlaktelading vaak waarschijnlijker zijn dan systemen met constante wandpotentiaal. Het grootste deel van de DLVO-theorie is echter gebaseerd op een constante wandpotentiaal. Maar hoe zinvol al deze bijdragen ook zijn, het antwoord op de vraag, welke de juiste waarde is voor de potentiaal in de wisselwerkingsvergelijkingen, blijft nog onopgelost.

De fundamentele dubbellaagpotentiaal in de stabiliteitsformules is niet de potentiaal direct aan de wand van het deeltje (ψ_0), maar een potentiaal, die tengevolge van een ladingsvrije ruimte direct rond het deeltje en eventuele specifieke adsorptie van tegenionen veel lager is. Een vlokkend AgI-sol met pI $\approx$ 4,6 heeft een wandpotentiaal $\psi_0 \approx$ 350 mV, terwijl de potentiaal die de stabiliteit bepaalt slechts ca. 25 mV bedraagt. Men noemt deze (lagere) potentiaal de potentiaal van het buitenste HELMHOLTZ-vlak (ψ_d). Uit deze getallen blijkt reeds het grote belang van het niet-diffuse deel der dubbellaag, de zogenaamde STERN-laag, voor de stabiliteit.

Het probleem is nu, dat ψ_d niet direct gemeten kan worden, maar uitsluitend langs indirecte weg te benaderen is. Vaak wordt ψ_d gelijkgesteld aan de elektrokinetische potentiaal (ζ), o.a. door WATILLON en JOSEPH-PETIT (1966), maar omdat er nog geen sluitende theorieën bestaan over het afschuifproces, blijft dit enigszins onzeker.

Een andere mogelijkheid is relatering van ψ_d aan de wandpotentiaal ψ_0. Dit vereist echter een goede kennis van de hoeveelheid geadsorbeerde tegenionen in de STERN-laag. Hierover is reeds veel onderzoek verricht aan kwik (GRAHAME, 1947; PARSONS, 1964; FRUMKIN, 1964; DEVANATHAN e.a., 1965). Maar betrouwbare gegevens over de stabiliteit van kwiksolen zijn schaars, zodat deze resultaten niet zonder meer gebruikt kunnen worden voor het stabiliteitsonderzoek.

De laatste jaren is echter ook veel dubbellaagonderzoek verricht aan AgI (LIJKLEMA, 1957; LYKLEMA en OVERBEEK, 1961; BIJSTERBOSCH, 1965; BIJSTERBOSCH en LYKLEMA, 1965; LYKLEMA, 1966a; VINCENT en LYKLEMA, 1970). Een groot voordeel van AgI als modelsysteem is, dat hiermee vrij gemakkelijk stabiele solen verkregen kunnen worden, over de stabiliteit waarvan reeds veel bekend is (KRUYT en KLOMPÉ, 1942; REERINK en OVERBEEK, 1954).

Uit recent onderzoek aan het AgI-systeem bij hoge temperaturen bleek het mogelijk de specifieke adsorptie-potentiaal van kationen indirect te bepalen en ψ_d te berekenen (LYKLEMA, 1966b). Een andere methode om meer van de STERN-laag eigenschappen te weten te komen is toevoeging van niet-elektrolyten aan het systeem, die specifiek geadsorbeerde tegenionen kunnen verdringen. Echter, behalve via ψ_d kan toevoeging van niet-elektrolyten de stabiliteit ook op andere

manieren beïnvloeden, namelijk via een verandering in de diëlektrische constante of de HAMAKER-VAN DER WAALS-constante, via verschuiving van het ladingsnulpunt of via beïnvloeding van het dissociatiegedrag van elektrolyten.

Zolang de toegevoegde hoeveelheid niet-elektrolyt gering is, zal de verandering in solstabiliteit voornamelijk bepaald worden door een verandering in ψ_d en een verschuiving van het ladingsnulpunt (MACKOR, 1951; VINCENT, BIJSTERBOSCH en LYKLEMA, 1971). Bij toevoeging tot grotere concentraties mag verwacht worden, dat een verandering in de diëlektrische constante (ε_r) mede een grote invloed krijgt op de stabiliteit, aangezien ε_r tot de 3e macht voorkomt in de vergelijkingen voor de vlokwaarde.

De stabiliteit in gemengde milieus blijkt dus wel een ingewikkeld probleem te zijn, waar nog weinig fundamentele informatie over bekend is. Bestudering hiervan kan echter een belangrijke bijdrage leveren tot een beter begrip van de kolloïdchemische stabiliteit in het algemeen. Bovendien is deze problematiek ook voor de praktijk niet zonder belang, zoals bijvoorbeeld in de verfindustrie (polystyreenlatices), de landbouw (landbouwsprays) en de textielindustrie (bereiding polyester uit ethyleenglycol en tereftaalzuur) blijkt.

Het voorgaande bracht ons ertoe om het syteem AgI in water-ethyleenglycol mengsels te onderzoeken. Het AgI als modelstof heeft speciale voordelen, omdat het potentiaalbepalend mechanisme bekend is en er behalve stabiele AgI-solen ook reversibele Ag/AgI-elektroden bereid kunnen worden, zodat er tegelijk informatie verkregen kan worden uit stabiliteits- en dubbellaagonderzoek. Het aantrekkelijke van ethyleenglycol (EG) als dispersiemiddel is, dat het in alle verhoudingen mengbaar is met water, waardoor dit onderzoek de tegenhanger is van recent onderzoek op dit terrein in butanol, dat slechts zeer beperkt oplosbaar is (VINCENT, BIJSTERBOSCH en LYKLEMA, 1971). Bovendien kan in EG in zuivere vorm vrij gemakkelijk een stabiel sol bereid worden, terwijl deze alcohol ook reeds enige bekendheid heeft in de elektrochemie (BRUSS en DE VRIES, 1956; VAN DEN BERG, 1960; KUNDU en DAS, 1964; DUTKIEWICZ e.a., 1968; TRASATTI, 1970; TRASATTI, 1974).

Toetsing van het dubbellaagmodel in media variërend van water tot zuiver EG biedt ons dus de mogelijkheid om enerzijds de relatieve diëlektrische constante in de diffuse dubbellaag te variëren, en anderzijds meer inzicht te krijgen in de structuur en samenstelling van de STERN-laag.

Ons onderzoek beoogt een systematische bestudering van het AgI-water-EG systeem, waarin stabiliteit en dubbellaageigenschappen beide gemeten zullen worden, waarna naar verbanden gezocht zal worden.

Door bepaling van het geleidingsvermogen van de te gebruiken zoutoplossingen wordt allereerst nagegaan in hoeverre de zoutconcentratie een goede maat is voor de ionenconcentratie. Dit met het oog op de mogelijkheid, dat in media met een relatieve diëlektrische constante lager dan 50 ionenassociatie zou kunnen optreden (BARTHEL, 1968). Hierdoor zou niet alleen een vermindering van het aantal vrije ionen ontstaan, maar speciaal bij meerwaardige ionen kan door associatie ook de valentie teruglopen, hetgeen van veel groter invloed

is op de stabiliteit van lyofobe solen.

Vervolgens wordt de stabiliteit van AgI-solen gemeten in verschillende media variërend van water tot bijna zuiver EG. De bepalingen worden uitgevoerd volgens de methode van de vlokkinetiek (REERINK, 1952), waarbij gebruik wordt gemaakt van een Stopped Flow spectrofotometer, waarin ook de vrij visceuze sol- en zoutoplossingen in EG zeer snel gemengd kunnen worden en meteen hierna de optische veranderingen automatisch geregistreerd.

Hierna worden enkele dubbellaageigenschappen bepaald met behulp van de potentiometrische titratietechniek (MACKOR, 1951a; LYKLEMA en OVERBEEK, 1961). Hierbij wordt de oppervlaktelading bepaald als functie van de wandpotentiaal van AgI in de verschillende media.

In hoofdstuk 5 worden tenslotte de resultaten van het stabiliteitsonderzoek gecorreleerd met enkele experimenteel bepaalde dubbellaageigenschappen.

2. GELEIDBAARHEID EN IONASSOCIATIE IN EG-WATER MENGSELS

2.1. Inleiding

In de inleiding werd reeds opgemerkt dat het aantal en de valentie van ionen een belangrijke rol spelen in de stabiliteit van lyofobe kolloïden. Bij toenemend EG-gehalte neemt de kans op ionassociatie toe, waardoor enerzijds de zoutconcentratie geen goede maat meer is voor de ionenconcentratie, terwijl anderzijds, speciaal bij de meerwaardige ionen, de effectieve valentie terug kan lopen.

In dit hoofdstuk zullen we nagaan in hoeverre enkele karakteristieke zouten, waarmee de in H.3 te beschrijven stabiliteitsmetingen zijn verricht, volledig in ionen gesplitst blijven als het EG-gehalte van het medium toeneemt. De analyses zullen worden uitgevoerd met behulp van geleidbaarheidsmetingen.

De geleidbaarheidsmetingen behoren tot de meest nauwkeurige elektrochemische metingen en uit het verband tussen geleidbaarheid en elektrolytconcentratie kan men informatie verkrijgen over o.a. de associatieconstanten van zouten, de ionenbeweeglijkheden, de effectieve ionstralen en in sommige gevallen ook over de structuur van de elektrolytoplossing in de omgeving van de ionen.

2.1.1. *Het geleidingsvermogen bij volledige dissociatie*

De eerste theorieën die ontwikkeld werden door Debije en Hückel (1923) en Onsager (1926, 1927) gingen uit van een model waarin de ionen in oplossing zich onder invloed van een aangelegd elektrisch veld verplaatsen in een continuüm. Interacties tussen de ionen leiden tot twee invloeden, die beide resulteren in een verlaging van de ionenbeweeglijkheid: het relaxatie- en het elektroforese-effect. Onsager (1927) formuleerde deze beide retardatietermen expliciet en kwam tot het volgende verband tussen equivalent geleidingsvermogen λ_c en de ionsterkte I:

$$\lambda_c = \lambda_0 - (\beta\lambda_0 + \gamma)I^{1/2} \tag{2.1}$$

waarin: $I = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$

c_i = concentratie (M)
z_i = valentie, inclusief teken

Verder is β de relaxatieterm, die de tegenkracht tengevolge van de door het uitwendige veld veroorzaakte asymmetrische ladingsverdeling rond een bewegend ion in rekening brengt, en γ de elektroforeseterm, die corrigeert voor het feit dat de ionenatmosfeer rond een bewegend ion in tegengestelde richting beweegt; λ_0 is het equivalent geleidingsvermogen bij oneindige verdunning.

Vgl. (2.1) geldt alleen voor zeer verdunde oplossingen van sterke elektrolyten en kan bijvoorbeeld goede diensten verrichten bij de bepaling van λ_0 door extrapolatie naar $c = 0$. Voor het bepalen van de mate van associatie en met name voor het opsplitsen van de geleidingsvermogenreducties in niet-idealiteit en associatie is vgl. (2.1) niet toereikend. Daarbij kan nog worden aangetekend, dat in het gebied waar vgl. (2.1) nog betrekkelijk goed opgaat – het gebied der lage elektrolytconcentraties – de metingen relatief onnauwkeurig zijn.

Een extra complicatie is, dat bij zeer nauwkeurige metingen herhaaldelijk bleek dat het geleidingsvermogen groter was dan voorspeld door vgl. (2.1). De oorzaak hiervan werd gezocht in het feit, dat de ionen niet langer als puntladingen beschouwd mochten worden, maar als geladen bolletjes. Hierdoor moet de relaxatieterm herzien worden. Bovendien geeft de asymmetrische ladingsverdeling rond een ionbolletje aanleiding tot een asymmetrie in de botsingskans. Zo zal bijvoorbeeld een bewegend kation door wederzijdse attractie aan de achterkant vaker in botsing komen met anionen dan aan de voorkant. Dit resulteert in een extra kinetische kracht, die in dezelfde richting werkt als het aangelegde veld (FUOSS en ONSAGER, 1958). Dit laatste verschijnsel kan ook geïnterpreteerd worden als het gevolg van een asymmetrie van de osmotische druk rond het centrale kation.

FUOSS en ONSAGER (1957, 1958) brachten deze effecten in rekening en kwamen tot de volgende vergelijking, die echter alleen is afgeleid voor een volledig gedissocieerd 1–1 elektrolyt:

$$\lambda_c = \lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + J_1 c + J_2 c^{3/2} \tag{2.2}$$

Hierin is S de zogenaamde ONSAGER-helling, identiek aan $(\beta\lambda_0 + \gamma)$ in vgl. (2.1) en E een extra coëfficiënt berekend door FUOSS en ONSAGER. J_1 en J_2 zijn ingewikkelde functies die o.a. afhangen van de afstand a van dichtste nadering tussen de centra van twee tegengesteld geladen ionen.

Evenals de S-coëfficiënt, bevatten ook de E- en J-coëfficiënten bijdragen van het relaxatie- en elektroforese-effect. In de uitwerking van deze coëfficiënten zijn later enkele verbeteringen aangebracht. Een analyse van de S-, E- en J-coëfficiënten geeft BARTHEL (1968), waarbij ook de verschillende verbeteringen en benaderingswijzen worden besproken.

De logaritmische en lineaire concentratieterm in vgl. (2.2) geven deze vergelijking theoretische geldigheid tot wat hogere concentraties (0,01 N) dan vgl. (2.1). Alleen bij de verwerking van resultaten die met grote nauwkeurigheid (onnauwkeurigheid $\leqslant 0{,}01\,\%$) of bij nog hogere concentraties (tot 0,1 N) zijn verkregen, is het zinvol om de $J_2c^{3/2}$ term mee te nemen. Vanwege de zeer kleine bijdrage wordt de $J_2c^{3/2}$ term vaak verwaarloosd en de volgende vergelijking gebruikt:

$$\lambda_c = \lambda_0 - Sc^{1/2} + Ec \log c + Jc \tag{2.3}$$

ACCASCINA e.a. (1959) konden vgl. (2.3) experimenteel verifiëren in dioxaan-

water mengsels tot $\varkappa a \leqslant 0{,}2$ – waarin $\varkappa$ de reciproke DEBIJE-lengte is –, dus als de attractie-energie tussen de ionen nog te verwaarlozen is t.o.v. de thermische energie, d.w.z. bij verwaarloosbare associatie. $\varkappa a \leqslant 0{,}2$ correspondeert in het algemeen voor media met diëlektrische constante ε_r met een concentratielimiet van $c \leqslant 3 \cdot 10^{-4} \cdot \varepsilon_r$ (M) bij 25 °C. Men mag dan ook verwachten dat voor EG-water mengsels vgl. (2.3) goed op zal gaan tot concentraties in de orde van 0,01 M.

2.1.2. *Ionassociatie*

Indien de wederzijdse attractie-energie tussen twee ionen aanzienlijk groter is dan hun thermische energie, treedt ionassociatie op. In het associatieprodukt kunnen de ionen eventueel hun identiteit behouden, hoewel ze bij een symmetrisch elektrolyt geen bijdrage meer leveren aan het geleidingsvermogen (JUSTICE, 1971).

BJERRUM (1926) stelde als eerste hierover een theorie op, waarin alle ionen die binnen een bepaalde kritische afstand q van elkaar komen als geassocieerd worden beschouwd. Alle ionen buiten deze afstand zijn vrij en hiervoor zou de vergelijking van DEBIJE en HÜCKEL weer een goede benadering zijn. Voor de fractie van de geassocieerde ionen (= associatiegraad) leidde hij de volgende formule af:

$$(1-\alpha) = 4\,\pi n_j \int_{r=a}^{r=q} \exp\left[-\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTr}\right] \cdot r^2 \mathrm{d}r =$$

$$= 4\pi \frac{N_{av} c_j}{1000} \left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\right)^3 \int_{x=2}^{x=b} \mathrm{e}^x \cdot \frac{1}{x^4} \cdot \mathrm{d}x \qquad (2.4)$$

waarin $x = -\,z_i z_j e^2 / 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTr$.

De fysische achtergrond van vgl. (2.4) zal worden toegelicht met behulp van fig. 2–1.

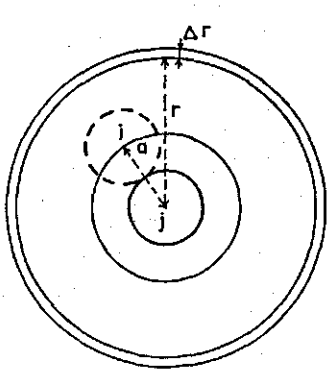


FIG. 2-1. BJERRUM-model ter berekening van de associatie tussen ion i en j; a = kortste naderingsafstand.

Voor ionen met tegengestelde lading is de waarschijnlijkheid dat een j-ion zich op een afstand tussen r en Δr van een i-ion bevindt evenredig met:

- Het volume van de bolschil, $4\pi r^2 \Delta r$
- De ionendichtheid, n_j (cm^{-3})
- De verdeling van de ionen. Bij aanname van uitsluitend COULOMB-krachten tussen de ionen wordt de verdeling volgens BOLTZMANN evenredig met de $\exp\,[-z_i z_j e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTr]$

Het aantal ionen $N_{i,j}$ in deze bolschil bedraagt dus:

$$N_{i,j} = 4\pi r^2 \Delta r n_j \cdot \exp\left[\frac{-z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTr}\right] \tag{2.5}$$

De functie (2.5) vertoont een minimum voor $r = q = z_i z_j e^2/8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT$ zodat in het minimum de attractie-energie dus $2\,kT$ bedraagt. BJERRUM stelde nu dat ionen die zich binnen de afstand $r = q$ bevinden beschouwd moeten worden als ionparen. Alle ionen hierbuiten zijn vrij en hiervoor zou de vergelijking van DEBIJE en HÜCKEL weer een goede benadering zijn. De associatiegraad $(1-\alpha)$ kan dus verkregen worden door integratie van vgl. (2.5) tussen de grenzen $r = a$ en $r = q$ en levert vgl. (2.4) op. Deze integraal is getabelleerd tussen $x = 2$ en $x = 80$ (ROBINSON en STOKES, 1955).

De associatieconstante van een elektrolyt kan dus berekend worden als de ionstralen, de lokale diëlektrische constante en de concentratie bekend zijn. Omgekeerd kan men uit de associatieconstante de som van de effectieve ionstralen (althans de kleinste afstand waartoe de ionen elkaar naderen) berekenen als de lokale diëlektrische constante en concentratie bekend zijn.

Ondanks de grote waarde van de BJERRUM-theorie voor de introductie van het begrip ionassociatie bestaat nog enig meningsverschil over de fysische interpretatie van de afstand q, waarbinnen de ionen als gepaard mogen worden beschouwd. JUSTICE (1971) beschouwt de afstand q, zoals die door BJERRUM is afgeleid als juist.

PRUE (1966) vraagt zich af of bij deze afstand q, waarbij voor de potentiële energie van de ionparen $2\,kT$ geldt, werkelijk alle ionen zijn begrepen die voor het ladingstransport uitvallen. Hij zou de bovengrens in de integratie van vgl. (2.4) liever mee bepaald zien door experimentele gegevens.

FUOSS (1958) kwam met een andere theorie voor de berekening van de associatieconstante. Zijn bezwaren tegen de BJERRUM-theorie waren onder andere, dat hierin ook ionen die nog geen fysisch contact hebben als ionparen worden geteld. Volgens FUOSS moeten twee ionen met tegengestelde lading met elkaar in contact zijn om een ionpaar te vormen. Bovendien is de overgang van vrij ion tot geassocieerd ion volgens de BJERRUM-theorie vrij abrupt en gebaseerd op het minimum in de divergerende functie van vgl. (2.5); dit is volgens FUOSS arbitrair. Het zou tevens inhouden dat de associatie abrupt zou ophouden bij een kritische waarde van de diëlektrische constante en/of temperatuur voor een gegeven elektrolyt. Het is waarschijnlijker dat de associatieconstante veeleer

een continue functie is van de diëlektrische constante en de temperatuur.

FUOSS kwam als volgt tot een theoretische uitdrukking voor de associatieconstante. De benodigde energie om een ionpaar, bestaande uit twee tegengesteld geladen ionen, te scheiden van $r = a$ (som van de effectieve stralen) tot $r \gg a$ (waar de COULOMB-kracht te verwaarlozen is) is gelijk aan $z_i z_j e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r a$. Indien deze energie veel groter is dan kT volgt hieruit als eerste benadering: $K_A \sim \exp[-z_i z_j e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTa]$. Voorts is de kans dat een kation en een anion een paar vormen evenredig aan het aantal vrije ionen ($\alpha n = \alpha c N_{av}/1000$) van elk en het totale volume van een kation en anion ($4\pi a^3/3$, waarin a de som is van de effectieve stralen). Voor de associatiegraad ($1-\alpha$) kan nu geschreven worden:

$$(1-\alpha) \sim \alpha^2 c \cdot \frac{N_{av}}{1000} \cdot 4\pi a^3/3 \cdot \exp\left[\frac{-z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTa}\right] \tag{2.6}$$

en voor de associatieconstante:

$$K_A = \frac{(1-\alpha)}{\alpha^2 c} \sim \frac{4\,\pi N_{av} a^3}{3000} \cdot \exp\left[\frac{-z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTa}\right] \tag{2.7}$$

Vgl. (2.7) blijkt uit 2 factoren te zijn samengesteld nl. een pre-exponentiële factor $K_0 = 4\,\pi N_{av} a^3/3000$ (evenredig met K_A voor ongeladen deeltjes) en een exponentiële factor $\exp[b]$.
K_0 en $\exp[b]$ 'beconcurreren' elkaar met betrekking tot de parameter a, want bij toenemende a neemt K_0 toe en $\exp[b]$ af. Het produkt van beide factoren vertoont dus een minimum als functie van a.

Indien $\log K_A$ wordt uitgezet als functie van $1/\varepsilon_r$, dan kan uit de helling van deze grafiek de waarde van a worden bepaald.

2.1.3. *Het geleidingsvermogen van verdunde oplossingen waarin associatie optreedt*

Bij beschouwing van het evenwicht tussen vrije ionen en ionparen, kwam FUOSS (1959) tot de volgende modificatie van vgl. (2.3) in combinatie met de via de massawerkingswet bepaalde associatieconstante K_A

$$\lambda_c = \lambda_0 - S \cdot (\alpha c)^{1/2} + E \cdot (\alpha c) \cdot \log(\alpha c) + J_1 \cdot (\alpha c) - K_A \cdot (\alpha c) \cdot f_\pm^2 \cdot \lambda_c \tag{2.8}$$

Hierin is α de dissociatiegraad en dus αc de concentratie aan vrije ionen. De activiteitscoëfficiënt van het ongedissocieerde zout wordt op één gesteld, terwijl $f_\pm$ de gemiddelde activiteitscoëfficiënt is van de vrije ionen. Deze wordt volgens DEBIJE en HÜCKEL als volgt geformuleerd:

$$\ln f_\pm = -\frac{z_i z_j A' I^{1/2}}{1 + B' a I^{1/2}} \tag{2.9}$$

waarin $A' = \left(\frac{2\pi e^6 N_{av}}{1000(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 kT)^3}\right)^{1/2}$

$$B' = \left(\frac{2\,N_{av}e^2}{1000\,\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}\right)^{1/2}$$

$$K_A = \frac{(1-\alpha)}{\alpha^2 c \cdot f_\pm^2} \tag{2.10}$$

Voor lage waarden van K_A ($\alpha \approx 1$) gaat vgl. (2.8) over in vgl. (2.3).

Zowel vgl. (2.3) als vgl. (2.8) is gebaseerd op een model, waarin o.a. de volgende aannamen zijn verwerkt:

- De ionen zijn harde bollen met zekere straal
- Het oplosmiddel is een continuüm met overal dezelfde fysische en chemische eigenschappen
- De elektrische lading is uniform uitgesmeerd over het ionoppervlak
- Ion-ion-interacties op korte afstand worden verwaarloosd, met uitzondering van de elektrostatische
- Interacties tussen ionen en moleculen van het oplosmiddel op zowel korte als lange afstand worden verwaarloosd.

In feite is dit model nog een te grote idealisatie, vooral voor gemengde oplosmiddelen met een diëlektrische constante, die lager is dan die van water. In die gevallen zal de interactie tussen de ionen vaak sterker zijn dan het continuümmodel voor het oplosmiddel voorspelt, o.a. door preferente ophoping van de tweede component tussen de ionen. Speciaal in de associatieconstante kan dit tot uiting komen.

Voor niet-symmetrische elektrolyten gaat vgl. (2.3) noch vgl. (2.8) op. Zolang de theorie voor dit geval niet is uitgewerkt, kan nog uitsluitend gebruik gemaakt worden van de vereenvoudigde formules van ONSAGER:

$$\lambda_c = \lambda_0 - Sc^{1/2} \tag{2.11}$$

en $$\lambda_c = \alpha\,[\lambda_0 - S(\alpha c)^{1/2}] \tag{2.12}$$

2.1.4. *De wisselwerking tussen elektrolyt en oplosmiddel*

In het tot nu toe beschreven vereenvoudigde model worden de ionen opgevat als harde geladen bolletjes in een continu medium, dat elektrostatisch beschreven wordt door de macroscopische diëlektrische constante en hydrodynamisch door de macroscopische viscositeit. Het continuüm dient hierbij structuurloos te zijn. Dit model sluit daarom ion-oplosmiddel interacties uit. Korte afstandinteracties afhangend van de vorm, grootte en ladingsverdeling van zowel oplosmiddelmoleculen als ionen worden hierbij verwaarloosd.

In het algemeen bestaat er een intensieve interactie tussen elektrolytionen en oplosmiddelmoleculen. FRANK en WEN (1957) postuleerden dat water als polair oplosmiddel rond een ion in drie gebieden met verschillende structuur kan worden verdeeld:

- Zone A direct rond het ion, waarin de oplosmiddelmoleculen geïmmobiliseerd zijn door een directe ion-dipool-interactie.
- Vervolgens zone B, waarin de oplosmiddelmoleculen niet meer geïmmobiliseerd zijn, doch nog niet de bulk structuur hebben, o.a. vanwege elektrostatische invloeden van het ion.
- Tenslotte zone C, waarin het water weer op normale wijze gepolariseerd is.

Als de ionlading een relatief sterke invloed heeft, zal zone A groot zijn. Dit is het geval bij de zogenaamde structuurvormers en hiertoe behoren ionen, waarvan het quotiënt lading/oppervlak groot is.

Niet-elektrolyten, zoals ureum en meerwaardige alcoholen, kunnen een structuurbrekende invloed uitoefenen. De eenwaardige alcoholen zijn in het traject van 15–20 Mol% alcohol bekend als structuurvormers (ERDEY-GRÚZ e.a., 1968).

Elektrostatisch kan een analyse van de structuur van de oplossing o.a. plaatsvinden door:

- Bestudering van ln K_A als functie van de diëlektrische constante. Indien er voldoende associatie is, dient er volgens vgl. (2.7) hiertussen een lineair verband te bestaan. Afwijking hiervan wordt toegeschreven aan de structuur van de oplossingen (HYNE, 1963; BODENSEH e.a., 1963)
- Berekening van het zogenaamde WALDEN-produkt ($\lambda_0\eta_0$)

Volgens de regel van WALDEN dient het produkt van λ_0 en de viscositeit η_0 constant te zijn. Voor een 1–1 elektrolyt geldt:

$$\lambda_0\eta_0 = \frac{Fe}{6\pi}\left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-}\right) \tag{2.13}$$

Hierin is R_+ en R_- de hydrodynamische straal van resp. het kation en het anion en F de Faraday.

In het algemeen zijn de WALDEN-produkten van alkalihalogeniden in waterige oplossing aanzienlijk hoger dan in niet-waterige oplosmiddelen en vertonen ze ook meer variatie met de kristallografische stralen. Dit zou dus kunnen wijzen op een grotere solvatatie in niet-waterige oplosmiddelen. Maar bij hogere temperatuur wordt het WALDEN-produkt in water kleiner, hetgeen zou wijzen op een met de temperatuur toenemende hydratatie en dit is zeer onwaarschijnlijk. Daarom zoekt men de verklaring tegenwoordig meer in de structuur en samenstelling van het oplosmiddel rond de ionen en de invloed die deze kunnen uitoefenen op de microviscositeit rond een ion.

Wanneer van een mengsel bestaande uit twee oplosmiddelen, tenminste één component polair is, dan bestaat er een relaxatiewisselwerking tussen het veld van bewegende ionen en dat van bewegende dipolen van het oplosmiddel. FUOSS (1959) zag in het verband tussen de relaxatie-invloed en de diëlektrische

constante de volgende verklaring voor het niet constant blijven van het WALDEN-produkt in verschillende media.

Tengevolge van het niet momentaan richten en ontrichten van oplosmiddeldipooltjes bij de beweging van een ion door een oplosmiddel, ontstaat rondom dit ion een elektrisch veld, dat zijn beweging tegenwerkt. Dit uit zich als een viscositeitsverhoging die evenredig is met η_0, maar ook evenredig met het dipoolmoment van de oplosmiddelmoleculen en (bij aanname van de continuümtheorie) omgekeerd evenredig met de diëlektrische constante van het oplosmiddel. Deze tegenwerkende kracht neemt af vanaf het ionoppervlak en η_0 verandert dienovereenkomstig. Als R_∞ gelijk is aan de hydrodynamische straal van het ion in een hypothetisch oplosmiddel met oneindige diëlektrische constante, waarin alle elektrostatische krachten tot nul zijn gereduceerd, geldt volgens FUOSS:

$$R_\pm = \frac{Fe}{1800\,\pi\eta_0\lambda_0} = (R_\pm)_\infty + \frac{B}{\varepsilon_r} + \left(\frac{0}{\varepsilon_r^2}\right) \tag{2.14}$$

Hier is B een evenredigheidsconstante voor een bepaald ion-oplosmiddelsysteem. Vgl. (2.14) is een variant op vgl. (2.13). Door de hydrodynamische straal $R_\pm$ uit te zetten als functie van de reciproke waarde van de diëlektrische constante is het mogelijk om, in geval van lineairiteit tussen $R_\pm$ en $1/\varepsilon_r$, de waarde voor $(R_\pm)_\infty$ te berekenen. Afwijking van lineairiteit wijst op een extra (de-)solvatatieeffect.

Als dit model voor de berekening van $(R_\pm)_\infty$ juist is, dan moet de verkregen waarde voor $(R_\pm)_\infty$ gelijk zijn aan de afstand a voor dichtste nadering verkregen uit de geleidbaarheidsmetingen.

2.2. EXPERIMENTEEL

De geleidbaarheidsmetingen werden uitgevoerd met oplossingen van kalium- en bariumnitraat in water en EG-water mengsels.

2.2.1. *Chemicaliën*

Het geleidbaarheidswater werd als bidest verkregen door destillatie van leidingwater met behulp van een Mab Muldestor destillatie-apparaat met kwartskoeler. Het specifiek geleidingsvermogen van het aldus verkregen water varieerde van $1{,}3 - 1{,}5 \times 10^{-6}\,\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$.

Het EG van de kwaliteit p.a. (Baker analyzed) werd eenmaal gedestilleerd, waarbij de middenfractie bij 14 mm Hg en 95,5 °C werd opgevangen. Het watergehalte hiervan bedroeg 0,05% bepaald volgens de KARL FISCHER *dead stop* titratiemethode en het specifiek geleidingsvermogen varieerde van $1{,}5 - 2{,}0 \times 10^{-7}\,\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$.

De gewenste EG-water mengsels werden op gewicht samengesteld.

KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ (Baker analyzed reagents) werden tweemaal omge-

kristalliseerd in geleidbaarheidswater en gedurende twee dagen gedroogd bij 200 °C, waarna deze zouten bewaard werden boven P_2O_5. Ook het KCl, nodig ter bepaling van de celconstante, werd tweemaal omgekristalliseerd.

Voor elke serie bepalingen werden standaardoplossingen gemaakt in water (of EG) van 0,050 M KNO_3 resp. 0,025 M $Ba(NO_3)_2$. Uit deze standaardoplossing werden de gewenste concentraties verkregen door verdunnen met EG resp. water op een analytische balans. Er werden per serie 4 of 5 metingen verricht in een concentratietraject van $0{,}5 - 3{,}5 \times 10^{-3}$ M (in viervoud). Alle oplossingen werden één dag voor de metingen bereid en in gesloten kolven bewaard bij kamertemperatuur.

2.2.2. *Apparatuur*

De geleidbaarheidsmetingen werden uitgevoerd met behulp van een Marconi compensatie-universeelmeter bij een frequentie van 80 Hz.

Er werden twee Philips geleidbaarheidscellen gebruikt, waarvan één platinadraad-elektroden had met een celconstante van 0,9999 cm^{-1} en de andere gouddraad-elektroden met een celconstante van 0,0214 cm^{-1}.

Viscositeitsbepalingen van de oplosmiddelmengsels werden uitgevoerd bij 25 °C in drie Ubbelohde viscosimeters met uitstroomtijden voor water van resp. 86,1; 90,0; en 90,7 sec.

Dichtheden werden bepaald in 25 en 50 ml pyknometers.

Thermostatisering van alle metingen vond plaats in een thermostaatbad voorzien van een Haake thermostaat bij 25,00 ± 0,03 °C.

Alle berekeningen werden uitgevoerd met behulp van een Wang 700 B tafelcomputer.

2.2.3. *Methoden*

De beide celconstanten werden bepaald door meting van de weerstand in 0,01 N KCl oplossingen in geleidbaarheidswater.

De metingen werden uitgevoerd in open cuvetten, waarbij voor elke oplossing telkens een andere cuvet werd gebruikt. Na iedere meting werd de cuvet gereinigd met geleidbaarheidswater en aceton, gevolgd door droging.

Het berekend specifiek geleidingsvermogen werd gecorrigeerd op het specifiek geleidingsvermogen van het oplosmiddel. Uit het aldus gecorrigeerde geleidingsvermogen ($\varkappa_{sp}$) werd het equivalent geleidingsvermogen (λ_c) berekend. De reproduceerbaarheid van de waarde voor $\varkappa_{sp}$ bleef in alle gevallen binnen een onnauwkeurigheid van 1 %.

Voor de viscositeitsbepalingen werd uitgegaan van een viscositeit van water van $0{,}8937 \times 10^{-3}$ N · s/m² en een dichtheid van 0,99707 gr/ml.

De diëlektrische constanten van de oplosmiddelmengsels werden verkregen door interpolaties uit de gegevens van AKERLÖF (1932).

2.3. Resultaten

2.3.1. *Fysische eigenschappen van de oplosmiddelmengsels*

De waarden voor de diëlektrische constante en de viscositeit, die gebruikt zijn voor de berekening van het geleidingsvermogen bij oneindige verdunning λ_0, zijn als functie van de molfractie x_{EG} weergegeven in fig. 2–2.

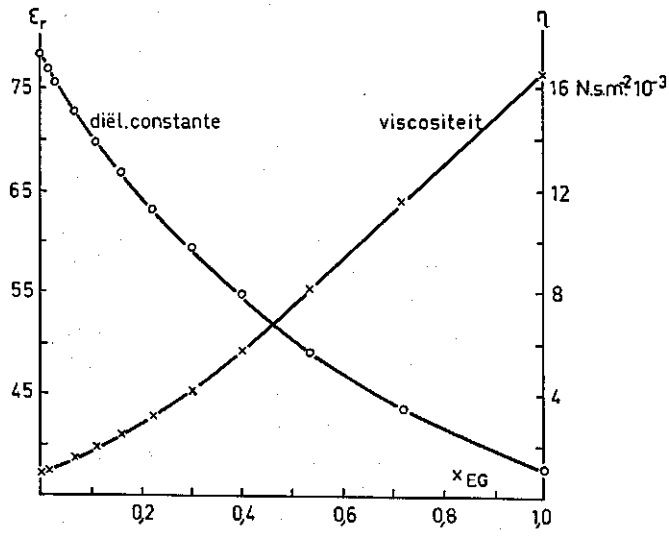


Fig. 2-2. De diëlektrische constante en de viscositeit van EG-water mengsels bij 25 °C.

Het specifiek molair volume $v_{1,2}$ van de EG-water mengsels werd berekend met behulp van de volgende vergelijking:

$$v_{1,2} = \frac{x \cdot M_1 + (1-x) \cdot M_2}{\rho_{1,2}} \tag{2.15}$$

waarin M_1 en M_2 de Mol.gewichten zijn van resp. EG en water, $\rho_{1,2}$ de dichtheid is van het mengsel en $x = x_{EG}$.

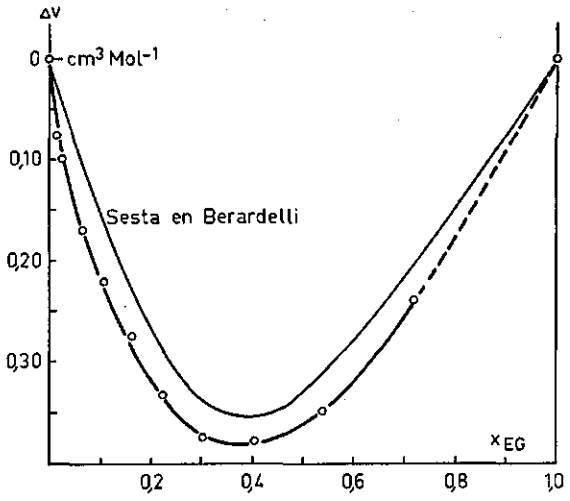
De verandering van het specifiek volume Δv tengevolge van menging van EG en water volgt dan uit vgl. (2.16).

$$\Delta v = v_{1,2} - \left\{x \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + (1-x) \cdot \frac{M_2}{\rho_2}\right\} \tag{2.16}$$

Uit de resultaten, die zijn weergegeven in fig. 2–3, blijkt dat er een vrij sterke volumecontractie plaatsvindt met een maximum bij $x_{EG} \approx 0{,}35$. Bij deze concentratie zou een 'verbinding' kunnen bestaan van de samenstelling: $EG \cdot 2H_2O$.

Onze resultaten sluiten behoorlijk aan bij de corresponderende resultaten berekend uit de gegevens van Sesta en Berardelli (1972) (zie fig. 2–3). Ook in dat geval is de contractie maximaal bij $x_{EG} \approx 0{,}35$.

FIG. 2-3. De contractie van EG-water mengsels als functie van de molfractie EG.
Ter vergelijking zijn ook de resultaten van SESTA en BERARDELLI (1972) ingetekend.



SADEK e.a. (1969) vinden op analoge wijze in glycerol-water mengsels bij $x_{GOH} \approx 0{,}25$ een 'verbinding' van de samenstelling $GOH \cdot 3\ H_2O$.

Volgens FRANKS (1967) kunnen deze volumecontracties van invloed zijn op de vlokkinetiek. Zo bleek dat bij de vlokking van polystyreen-emulsies in ethanol-water mengsels de concentratie aan NaCl nodig voor de snelle vlokking toeneemt met toenemend ethanolgehalte tot 9 Mol % ethanol (corresponderend met het minimaal partieel volume). Boven deze molfractie nam de NaCl-concentratie nodig voor snelle vlokking snel af.

2.3.2. *Berekening van λ_0 en K_A voor* KNO_3

Het geleidingsvermogen bij oneindige verdunning λ_0 kan in eerste benadering geschat worden uit het vrijwel lineaire verband tussen λ_c en $c^{1/2}$ volgend uit de experimentele gegevens van tabel 2–1. Maar een betere benadering geeft de methode van TH. SHEDLOVSKY (1932), die de volgende functie definieerde, lettend op de vereenvoudigde ONSAGER-vergelijking (2.1)

$$\lambda_P = \frac{\lambda_c + \gamma c^{1/2}}{1 - \beta c^{1/2}} \tag{2.17}$$

Hierin is λ_P een eerste benadering van λ_0.
Bij elke concentratie kan nu met behulp van vgl. (2.17) een eerste benadering van λ_0 berekend worden, gebruik makend van het feit dat

$$\beta = \frac{0{,}8204}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r T)^{3/2}}$$

en $$\gamma = \frac{27{,}5}{\eta(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r T)^{1/2}} \times 10^{-4}$$

waarin η de viscositeit van de oplossing is (ONSAGER 1926, 1927).

Bovendien vond TH. SHEDLOVSKY empirisch, dat de aldus bepaalde waarden voor λ_P lineair afhankelijk waren van de concentratie, zodat extrapolatie naar $c = 0$ volgens:

$$\lambda_P = \lambda_0 + Bc \tag{2.18}$$

een waarde geeft voor λ_0, die betrouwbaar genoeg is om de S- en E-coëfficiënten te berekenen met de door BARTHEL (1968) gegeven formules.

TABEL 2-1. Geleidingsvermogen van KNO_3 in water en EG-water mengsels

Mol % EG	10^3c (Mol.l^{-1})	λ_c (Ω^{-1}cm^{2}eq^{-1})	Mol % EG	10^3c (Mol.l^{-1})	λ_c (Ω^{-1}cm^{2}eq^{-1})
0	3,6002	139,42	22,480	2,4409	47,15
	2,9741	139,93		1,6364	47,46
	2,1835	140,65		0,7907	47,89
	1,2336	141,74		0,4014	48,18
1,503	4,6818	126,42	30,313	3,7802	35,91
	3,4672	127,23		2,9874	36,20
	2,5733	127,93		2,1902	36,54
	1,3905	129,07		1,3414	36,94
3,122	3,6595	117,79	40,357	3,3585	26,87
	2,8613	118,35		2,8679	27,04
	1,9651	119,08		1,7720	27,45
	0,8562	120,28		1,2446	27,67
6,760	2,6475	95,05	53,703	3,9787	18,76
	1,7499	95,67		2,7619	19,09
	0,9053	96,43		1,6154	19,45
	0,4638	96,98		0,9410	19,71
11,054	3,4752	75,91	73,299	3,1575	13,07
	2,6770	76,27		2,6641	13,19
	1,7412	76,81		2,1301	13,34
	0,8832	77,44		1,6498	13,47
16,201	2,7119	60,58	98,300	3,3677	8,68
	1,5833	61,08		2,5679	8,85
	0,8612	61,55		1,4858	9,11
	0,4208	61,93		0,8456	9,30

Indien er ionassociatie is, wordt de vereenvoudigde formule van ONSAGER weergegeven door vgl. (2.12). De dissociatiegraad α kan met behulp van vgl. (2.12) als volgt benaderd worden

$$\lambda_c/\alpha\lambda_0 = 1 - z\left(\lambda_c/\alpha\lambda_0\right)^{-1/2}$$

$$= 1 - z\left[1 - z\left(\lambda_c/\alpha\lambda_0\right)^{-1/2}\right]^{-1/2} \text{ enz.} \tag{2.19}$$

waarin $z = \dfrac{S\sqrt{\lambda_c \cdot c}}{\lambda_0^{3/2}}$ (2.20)

FUOSS (1935) heeft hiertoe de volgende z functie getabelleerd:

$$F(z) = 1 - z\,[1 - z\,\{1 - z\,(1 - \ldots)^{-1/2}\}^{-1/2}]^{-1/2} \tag{2.21}$$

Combinatie van vgl. (2.19) en (2.21) geeft:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0 \cdot F(z)} \tag{2.22}$$

Met de aldus verkregen waarde van α kan vervolgens K_A berekend worden met behulp van vgl. (2.10).

Een tweede benadering voor λ_0, α en K_A kan nu verkregen worden door invulling van deze waarden in de volledige FUOSS-ONSAGER-vergelijking (2.8), nadat deze als volgt is gemodificeerd tot een lineaire relatie tussen $f(\lambda_c)$, berekend met de eerste benadering voor α, en αc:

$$f(\lambda_c) \equiv \lambda_c - \lambda_0 + S(\alpha c)^{1/2} - E(\alpha c)\log(\alpha c) + K_A(\alpha c) f_\pm^2 \lambda_c =$$

$$= \Delta\lambda_0 + J_1(\alpha c) \tag{2.23}$$

In vgl. (2.23) is $\Delta\lambda_0$ de waarde waarmee λ_0 van vgl. (2.18) gecorrigeerd moet worden ter verkrijging van de tweede benadering voor λ_0.

Een tweede benadering van α kan nu verkregen worden uit:

$$\alpha = \frac{\lambda_c - S(\alpha c)^{1/2} + E(\alpha c)\log(\alpha c) + K_A(\alpha c) f_\pm^2 \lambda_c + J_1(\alpha c)}{\lambda_0} \tag{2.24}$$

waarin αc berekend werd met behulp van de eerste benadering van α verkregen met vgl. (2.22).

Met de opnieuw berekende K_A m.b.v. vgl. (2.10) kan dan J_1 opnieuw bepaald worden uit de helling van de grafiek $f(\lambda_c)$ als functie van αc. BARTHEL (1968) geeft het verband tussen J_1 en $a(J_1)$, de afstand van dichtste nadering. Met behulp van een grafische procedure werd $a(J_1)$ hieruit opgelost.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 2–2. Hierbij hebben we voor de berekening van de activiteitscoëfficiënt ($f_\pm$) steeds de waarde $a = 0{,}3$ nm genomen.

Uit tabel 2–2 blijkt dat tot 30 Mol % EG geen associatie kan worden aangetoond, terwijl daarboven een geringe associatie optreedt, toenemend met toenemend EG-gehalte. Op de betekenis hiervan voor het stabiliteitsonderzoek komen we terug in § 2.4.1.

TABEL 2-2. Enkele karakteristieken van KNO_3 in EG-water mengsels

Mol % EG	λ_0 ($\Omega^{-1}cm^2eq^{-1}$)	K_A (l. Mol^{-1})	J_1 ($\Omega^{-1}cm^{-1}eq^{-2}$)	$a(J_1)$ (nm)
0	145,07 ±0,02	–	125,8	0,21
1,503	132,31 ±0,03	–	115,8	0,21
3,122	122,65 ±0,03	–	122,4	0,22
6,760	98,39 ±0,05	–	121,0	0,25
11,054	79,03 ±0,02	–	108,5	0,26
16,201	62,83 ±0,08	–	114,1	0,31
22,480	48,90 ±0,05	–	104,3	0,32
30,313	38,23 ±0,03	6,0 ±0,2	94,3	0,32
40,357	28,71 ±0,01	8,2 ±0,2	87,9	0,33
53,703	20,44 ±0,02	11,8 ±0,3	89,0	0,36
73,299	14,33 ±0,02	18,3 ±0,2	93,2	0,41
98,300	9,79 ±0,07	25,7 ±0,8	98,1	0,42

2.3.3. *Berekening van λ_0 en K_A voor* $Ba(NO_3)_2$

De berekening van deze karakteristieken voor niet-symmetrische elektrolyten is geen eenvoudige zaak. Bij $Ba(NO_3)_2$ kan bijvoorbeeld associatie optreden in twee stadia namelijk tot $BaNO_3^+$ en tot $Ba(NO_3)_2$. Omdat voor de kolloïdale stabiliteit de valentie van een elektrolyt een zeer belangrijke parameter is, is inzicht in het associatiegedrag van $Ba(NO_3)_2$ in EG-water mengsels gewenst. Een probleem bij de berekening van de associatiegraad van $Ba(NO_3)_2$ vormt echter het feit dat niets bekend is over de beweeglijkheid van het intermediair ion $BaNO_3^+$, omdat deze experimenteel niet bepaald kan worden. Om toch een beeld te krijgen van het associatiegedrag van $Ba(NO_3)_2$ bij toenemend EG-gehalte van het medium hebben wij de volgende benaderingsprocedure toegepast.

Bij wijze van eerste benaderingen voor λ_0 en S werd dezelfde procedure gevolgd als bij KNO_3, waarbij nu werd aangenomen dat $Ba(NO_3)_2$ zich geheel gedroeg als een 1–2 elektrolyt. Met behulp van de experimentele gegevens, die zijn samengevat in tabel 2–3, werd aldus een benadering van λ_0 verkregen. Met deze eerste benadering van λ_0 (in het vervolg aangeduid als $(\lambda_0)_{1,2}$) als extra gegeven werd het elektrolyt voorts beschouwd als een mengsel van:

- volledig gedissocieerd zout met concentratie αc, resp. $2\alpha c$ voor Ba^{2+} en NO_3^-
- volledig gedissocieerd $BaNO_3(NO_3)$ met concentratie $\beta c(1-\alpha)$
- ongedissocieerd $Ba(NO_3)_2$ met concentratie $c(1-\beta)(1-\alpha)$

$(1-\alpha)$ is de associatiegraad van het evenwicht:

$$Ba^{2+} + NO_3^- \rightleftarrows BaNO_3^+$$

en $(1-\beta)$ de associatiegraad van het evenwicht:

$$BaNO_3^+ + NO_3^- \rightleftarrows Ba(NO_3)_2$$

met c als de totale molaire concentratie.

Bij deze aannamen geldt:

$$\lambda_c = \tfrac{1}{2}\beta(1-\alpha)\lambda_{1,1} + \alpha\lambda_{1,2} \tag{2.25}$$

waarin $\lambda_{1,1} = (\lambda_0)_{1,1} - SI^{1/2}$ voor het elektrolyt: $BaNO_3^+ + NO_3^-$
$\lambda_{1,2} = (\lambda_0)_{1,2} - SI^{1/2}$ voor het elektrolyt: $Ba^{2+} + 2\,NO_3^-$

Voorts geldt volgens de massawerkingswet
voor $(BaNO_3)NO_3$:

$$K_A(1) = \frac{(1-\alpha)\beta f_{+(1)}}{\alpha c(\beta+2\alpha-\alpha\beta)f^2_{\pm(1)}} \tag{2.26}$$

voor $Ba(NO_3)_2$:

$$K_A(2) = \frac{1-\beta}{\beta c(\beta+2\alpha-\alpha\beta)f^2_{\pm(2)}} \tag{2.27}$$

TABEL 2-3. Geleidingsvermogen van $Ba(NO_3)_2$ in water en EG-water mengsels

Mol % EG	10^3c (Mol.l^{-1})	λ_c (Ω^{-1}cm^{2}eq^{-1})	Mol % EG	10^3c (Mol.l^{-1})	λ_c (Ω^{-1}cm^{2}eq^{-1})
0	1,8898	124,09	22,480	1,9334	39,59
	1,6195	124,90		1,6603	39,88
	1,4245	125,54		1,4019	40,18
	0,9821	127,16		1,1387	40,51
1,503	1,4018	113,60	30,313	1,9187	31,04
	1,0210	114,86		1,3980	31,50
	0,8277	115,60		1,1512	31,76
	0,6526	116,34		0,9086	32,04
3,122	1,3888	104,35	40,357	1,8112	22,93
	1,1303	105,13		1,5498	23,11
	0,8801	105,97		1,3068	23,30
	0,6367	106,93		10,771	23,49
6,760	1,8485	82,79	53,703	1,7941	16,06
	1,3418	83,90		1,3254	16,33
	1,1038	84,49		1,0170	16,53
	0,8522	85,19		0,8533	16,66
11,054	1,6182	64,73	73,299	1,5652	11,19
	1,3786	65,16		1,3604	11,28
	1,0999	65,71		1,0907	11,42
	0,8930	66,16		0,6346	11,69
16,201	1,8101	50,54	98,300	1,7815	7,18
	1,5710	50,87		1,6422	7,22
	1,3816	51,15		1,1268	7,42
	0,8731	52,01		0,9084	7,52

In de vergelijkingen (2.25), (2.26) en (2.27) bevinden zich vijf onbekenden: $(\lambda_0)_{1,1}$; α; β; $K_A(1)$ en $K_A(2)$. De waarde voor het geleidingsvermogen van het intermediair ion ($BaNO_3^+$) bij oneindige verdunning $(\lambda_0)_{1,1}$ kan experimenteel niet worden bepaald, zoals reeds werd opgemerkt. Algemeen wordt voor dit soort zouten in water bij 25°C meestal een waarde van $40\,\Omega^{-1}cm^2eq^{-1}$ aangenomen (RIGHELLATO e.a., 1930; SPEDDING e.a., 1954) en dat hebben we hier ook gedaan. De waarde voor $(\lambda_0)_{1,1}$ in EG-water mengsels werd verkregen door de experimenteel benaderde waarde voor $(\lambda_0)_{1,2}$ in het betreffende medium te vermenigvuldigen met de factor $(\lambda_0)_{1,1}/(\lambda_0)_{1,2}$ in water.

Een tweede complicatie is dat de ONSAGER-vergelijkingen nog niet zijn uitgebreid tot mengsels van elektrolyten. Bij onze berekeningen wordt daarom aangenomen, dat alle ionen zich gedragen als in een enkelvoudig uni-bivalent, resp. uni-univalent zout bij dezelfde totale ionsterkte.

Voor de berekening van de activiteitscoëfficiënten werd aangenomen dat deze vrijwel uitsluitend bepaald werden door het volledig gedissocieerd 1–2 elektrolyt $Ba(NO_3)_2$. Zij werden berekend met behulp van vgl. (2.9), waarbij voor de afstand van dichtste nadering ook $a = 0{,}3$ nm werd aangehouden. In § 2.4.2. zal blijken dat deze waarde een redelijke schatting is.

Met een zo goed mogelijk gekozen uitgangswaarde van β werd met behulp van vgl. (2.25) α benaderd voor de λ_c-waarde behorende bij de hoogste elektrolytconcentratie van een reeks in een bepaald medium. Deze waarden voor β, α en c geven een eerste benadering voor $K_A(1)$ en $K_A(2)$ volgens vgl. (2.26) en (2.27).

Voor de overige elektrolytconcentraties werd vervolgens via $K_A(2)$ α uitgerekend. Hierna werd voor deze elektrolytconcentraties met behulp van vgl. (2.25) een betere waarde voor β verkregen, waarna de procedure enkele malen werd herhaald. Telkens werden uit de aldus bepaalde waarden voor α en β $K_A(1)$ en $K_A(2)$ berekend bij alle gebruikte elektrolytconcentraties. Indien de $K_A(1)$, resp. $K_A(2)$ waarden sterk systematisch varieerden met de elektrolytconcentratie, werd door aanpassing van de keuze van de startwaarde voor β deze spreiding geminimaliseerd.

TABEL 2-4. Enkele karakteristieken van $Ba(NO_3)_2$ in water en EG-water mengsels

Mol % EG	$(\lambda_0)_{1,1}$ ($\Omega^{-1}cm^2eq^{-1}$)	$(\lambda_0)_{1,2}$ ($\Omega^{-1}cm^2eq^{-1}$)	$K_A(1)$ (l. Mol^{-1})
0	111,44	135,08	–
1,503	100,82	122,21	–
3,122	92,68	112,34	–
6,760	74,47	90,27	–
11,054	57,99	70,30	–
16,201	45,66	55,35	–
22,480	35,97	43,60	14 ±0,5
30,313	28,30	34,30	28 ±2
40,357	20,99	25,45	25 ±2
53,703	14,87	18,03	32 ±2
73,299	10,40	12,60	43 ±6
98,300	6,94	8,41	68 ±6

De resultaten zijn weergegeven in tabel 2–4, waaruit blijkt dat tot 22,5 Mol % EG geen associatie kon worden aangetoond. Bij hogere EG-gehalten treedt alleen een geringe associatie op in het eerste stadium, terwijl geen tweede-traps-associatiegraad kon worden aangetoond.

2.4. Discussie

In de literatuur bestaat er nog geen eensgezindheid over het feit, of er in EG met een diëlektrische constante van ca. 38 reeds associatie zal optreden. Accascina (1963) vond voor NaCl geen associatie in EG. Sesta en Berardelli (1972) namen aan dat ook KNO_3 in EG geen associatie vertoont. Uit de experimentele gegevens van Kirby en Maass (1958) berekenden wij echter associatieconstanten voor KNO_3 in EG die varieerden tussen 20 en 50 l/Mol. Ook in water blijkt KNO_3 een licht geassocieerd elektrolyt te zijn. Uit precisiemetingen van Hanna e.a. (1971) bleek de waarde voor K_A van KNO_3 in water 0,597 l/Mol te bedragen.

Righellato en Davies (1930) toonden voor $Ba(NO_3)_2$ in water bij concentraties tussen 5×10^{-3} en 10^{-1} molair een geringe eerste-traps-associatie aan ($K_A(1) = 8{,}3$ l/Mol). Bij zoutconcentraties lager dan 5×10^{-3} molair werd de experimentele onnauwkeurigheid voor hen te groot om tot associatie te kunnen besluiten.

De geringe associatie die dus zowel voor KNO_3 als $Ba(NO_3)_2$ reeds in water werd aangetoond, kan een aanwijzing zijn dat de door ons gemeten associaties van deze zouten in de EG-water media met $x_{EG} > 0{,}3$ reëel zijn.

2.4.1. *De betekenis van K_A voor de stabiliteitsmetingen*

Bij zowel KNO_3 als $Ba(NO_3)_2$ blijkt bij toenemend EG-gehalte slechts een geringe associatie op te treden. Voor de hoogst gemeten elektrolytconcentratie werd bij $x_{EG} = 0{,}983$ een associatiegraad $(1-\alpha)$ berekend van slechts 4% voor KNO_3 en ca. 5% voor $Ba(NO_3)_2$.

Voor de stabiliteitsmetingen die in H.3 ter sprake komen, speelt de associatie van $Ba(NO_3)_2$ dan ook niet zo'n grote rol, omdat de aldaar gebruikte zoutconcentraties in alle gevallen lager zijn dan die voor de geleidbaarheidsmetingen. Anders is dit echter bij KNO_3, omdat de hierbij gebruikte zoutconcentraties in het stabiliteitsonderzoek één tot twee ordes hoger liggen dan bij de geleidbaarheidsmetingen. Een associatieconstante $K_A = 25$ l/Mol in EG betekent dat er bij een KNO_3 concentratie van 50 mMol/l ongeveer 23% van dit zout is geassocieerd. Op de invloed van de associatieconstanten bij andere KNO_3-concentraties en EG-gehalten in het stabiliteitsonderzoek komen we in H.3 terug.

Een associatieconstante $K_A = 75$ l/Mol in EG voor $Ba(NO_3)_2$ wil zeggen, dat er bij het stabiliteitsonderzoek voor de hoogst gebruikte $Ba(NO_3)_2$-concentratie in EG (10^{-4} M) slechts 0,5% geassocieerd is tot de eerste trap. Dit is veel geringer dan de experimentele fouten aldaar, zodat associatie van $Ba(NO_3)_2$ verwaarloosd zal worden.

2.4.2. *Analyse van de structuur van de oplossingen*

Hoewel de nauwkeurigheid van deze experimenten interpretatie op moleculaire schaal nauwelijks toelaat, zal toch getracht worden om uit de verkregen resultaten enige tendensen op te sporen.

Uit tabel 2–2 blijkt dat $a(J)$ voor KNO_3 toeneemt met afnemende diëlektrische constante. Volgens JUSTICE (1971) moet $a(J)$ niet gezien worden als de afstand van dichtste nadering van kation en anion van een bepaald zout in oplossing, maar meer als de afstand van dichtste nadering van de 'vrije ionen', oftewel de kritische afstand q waarvoor vgl. (2.5) een minimum vertoont en waarbinnen dus volgens de BJERRUM-theorie de ionen als paren moeten worden opgevat. Dit betekent dat aan de absolute waarde van de hier berekende afstandsparameters weinig fysische betekenis kan worden toegekend.

In fig. 2–4 is $a(J)$ uitgezet als functie van de reciproke waarde van de diëlektrische constante (vergelijk vgl. (2.14)). Uit deze figuur blijkt dat er een discontinuïteit optreedt bij $0{,}2 < x_{EG} < 0{,}4$. In dit traject blijft de toename van $a(J)$ duidelijk achter bij de afname van de diëlektrische constante. Dit zou kunnen

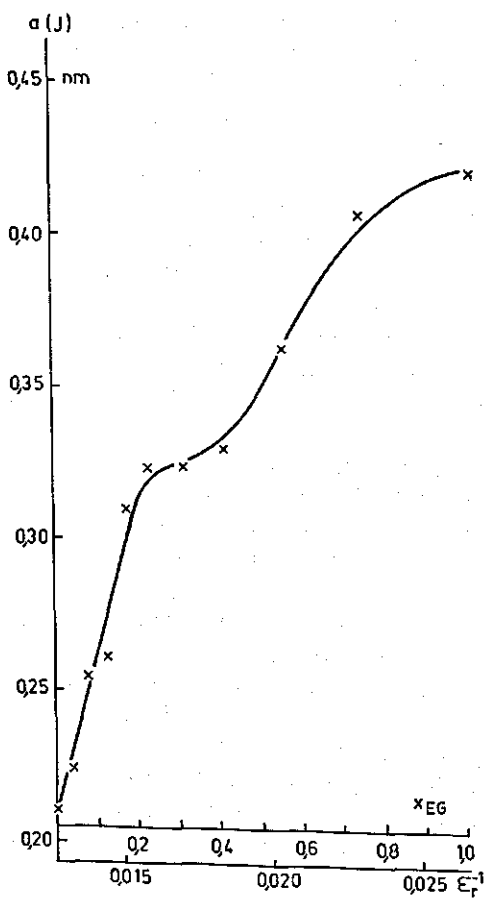


FIG. 2-4. De afstandsparameter $a(J)$ voor KNO_3 in EG-water mengsels als functie van de reciproke waarde van de diëlektrische constante.

betekenen dat er hierbij structurele veranderingen plaatsvinden rond de ionen die een duidelijke weerslag hebben op de parameter $a(J)$. Opmerkelijk is dat het punt van maximale contractie in fig. 2–3 ook binnen dit traject valt.

Een andere benaderingswijze van a is berekening uit de associatieconstante volgens vgl. (2.7). In fig. 2–5 is voor KNO_3 ln K_A uitgezet als functie van de reciproke waarde van de diëlektrische constante. Uit de helling van het lineaire gedeelte kan met behulp van vgl. (2.7) een waarde $a = 0{,}31$ nm worden berekend. Deze waarde stemt redelijk overeen met die voor $a(J)$ in het traject $0{,}2 < x_{EG} < 0{,}7$ en benadert de som van de kristallografische stralen van K^+- en NO_3^--ionen (NIGHTINGALE, 1959), wat dus zou wijzen op weinig solvatatie in EG-water mengsels van $0{,}2 < x_{EG} < 0{,}7$. Toch moeten we met deze conclusie nog voorzichtig zijn, omdat de FUOSS-theorie die tot vgl. (2.7) leidt, nog niet geheel aansluit bij de experimentele waarnemingen. Uit de pre-exponentiële factor van vgl. (2.7) wordt bijv. met de gegevens van fig. (2–5) een waarde $a \approx 0{,}5$ nm verkegen. In het algemeen worden voor de kleinere ionen relatief te grote waarden voor a gevonden. Bij deze berekening wordt het oplosmiddel nog altijd beschouwd als een continuüm, gekarakteriseerd door de macroscopische diëlektrische constante.

Een derde aanwijzing over de structuur van de oplosmiddelmoleculen rond geladen ionen kan verkregen worden uit de analyse van het WALDEN-produkt, zoals geformuleerd in vgl. (2.14). De WALDEN-produkten van zowel KNO_3 als

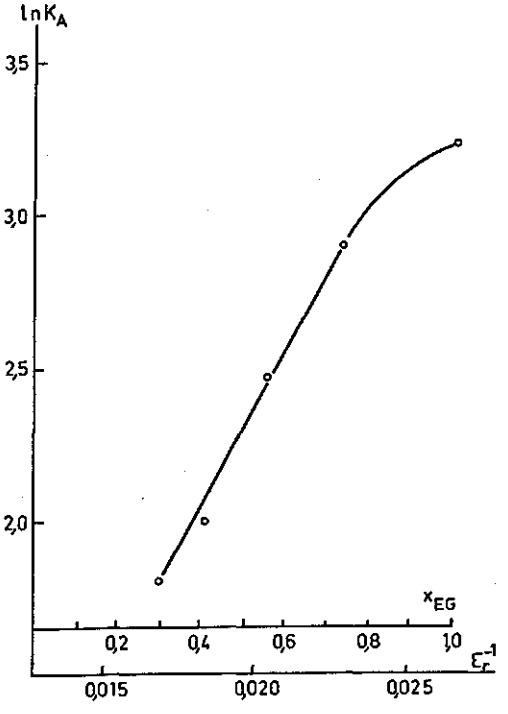


FIG. 2-5. De associatieconstante van KNO_3 in EG-water mengsels als functie van de reciproke waarde van de diëlektrische constante.

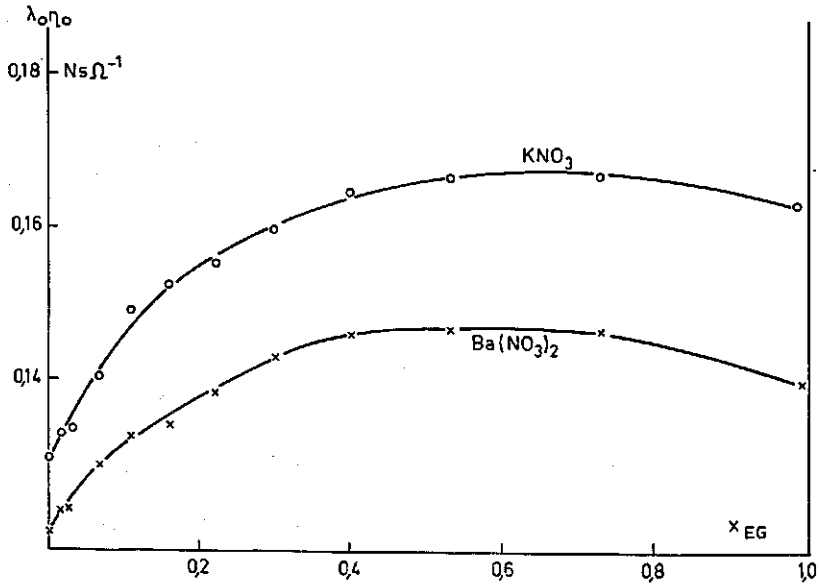


FIG. 2-6. Het WALDEN-product voor KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ in EG-water mengsels.

$Ba(NO_3)_2$ zijn als functie van x_{EG} weergegeven in fig. 2–6. Er blijkt bij beide elektrolyten een duidelijke toename van $\lambda_0\eta_0$ tot $x_{EG} \approx 0{,}4$ en een geringe daling bij $x_{EG} > 0{,}7$. Eenzelfde trend in het WALDEN-produkt van KNO_3 in EG werd gevonden door SESTA en BERARDELLI (1972).

Zoals we in § 2.1.4. reeds hebben opgemerkt, wordt de verklaring voor het niet constant blijven van het WALDEN-produkt gezocht in de structuur van de oplossing rond de ionen. Interacties op korte en lange afstand tussen ionen en dipolen van het oplosmiddel kunnen invloed uitoefenen op de microviscositeit rond een ion. Deze interacties hangen voornamelijk af van de ladingsdichtheid van het ionoppervlak, het dipoolmoment en molair volume van de oplosmiddelmoleculen in het mengsel en interacties tussen de beide componenten van het mengsel.

Uit fig. 2–3 bleek reeds dat er tot $x_{EG} \approx 0{,}4$ sprake is van een toenemende interactie tussen water en EG. ACCASCINA (1963) veronderstelt dat er aggregaatvorming optreedt op grond van waterstofbindingen tussen water en EG. Er zou dus een concurrentie kunnen ontstaan tussen ion en EG-molecuul met betrekking tot de waterdipolen, die tot een afname van de z.g. hydrodynamische straal van het ion kan leiden en dus tot een verhoging van het WALDEN-produkt.

Vergelijken we onze resultaten in de figuren 2–3, 2–4 en 2–6, dan zijn er aanwijzingen dat er in het traject $0{,}2 < x_{EG} < 0{,}4$ een desolvatatieproces van de ionen plaatsvindt.

De afname van het WALDEN-produkt bij de hogere EG-gehalten kan wijzen op een toenemende ionsolvatatie of een toenemende ion-dipool-relaxatie zoals geformuleerd in vgl. (2.14).

Indien we voor de beweeglijkheid van het K^+- en Ba^{2+}-ion in de verschillende EG-media van dezelfde aannamen uitgaan als van die, welke geleid hebben tot vgl. (2.25), dan kan met behulp van vgl. (2.13) R_+ berekend worden als functie van ε_r. In fig. 2–7 is $R_+\varepsilon_r$ uitgezet als functie van ε_r voor zowel K^+ als Ba^{2+}. Het blijkt nu dat tot $x_{EG} \approx 0{,}1$ ($\varepsilon_r = 70$) in beide gevallen een lineair verband bestaat, uit de helling waarvan een waarde voor de hydrodynamische straal voor zowel K^+ als Ba^{2+} verkregen kan worden van $R_\infty = 0{,}27$ nm. Voor $x_{EG} > 0{,}1$ is het verband minder lineair, wat een aanwijzing is dat het ion-dipool-relaxatie-effect dan niet meer alleen verantwoordelijk is voor het niet constant zijn van het WALDEN-produkt, maar dat er bovendien nog een (de-) solvatatie invloed is.

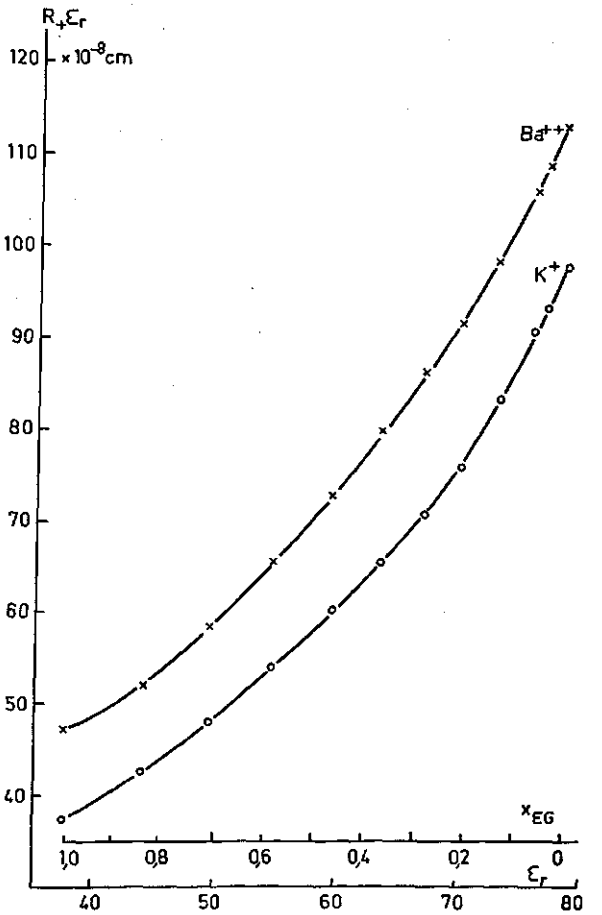


FIG. 2-7. Het product van hydrodynamische straal van het kation en de diëlektrische constante als functie van de diëlektrische constante voor KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ in EG-water mengels.

2.5. Conclusies

Door metingen van het geleidingsvermogen van KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ in EG-water mengsels, kon worden vastgesteld dat er pas een geringe associatie optreedt indien $x_{EG} > 0{,}3$. De associatie van het Ba^{2+}- met het NO_3^--ion bleef hierbij beperkt tot de vorming van het $BaNO_3^+$-ion.

De hieruit berekende associatieconstanten bleven bij KNO_3 beperkt tot $K_A = 25$ l/Mol en bij $BaNO_3^+$ tot $K_A = 75$ l/Mol.

De consequenties hiervan voor het stabiliteitsonderzoek in de volgende hoofdstukken zijn voor KNO_3 niet zonder betekenis, omdat de hierbij gebruikte zoutconcentraties van een zodanige grootte-orde zijn dat bij $K_A = 25$ l/Mol tot 23% van het zout geassocieerd is. In het geval van $Ba(NO_3)_2$ worden bij de stabiliteitsmetingen zoutconcentraties gebruikt, die één tot twee ordes lager zijn dan die bij KNO_3, waardoor de invloed van de associatie binnen de experimentele fouten valt.

Bovendien werd getracht om uit de resultaten van de geleidbaarheidsmetingen informatie te verkrijgen over de structuur van de oplossingen. Bij een trendmatige analyse vielen hierbij de volgende verschijnselen op:

1. Er bestaat wederzijdse interactie tussen de EG- en watermoleculen, die leidt tot een minimaal specifiek volume van het EG-water mengsel bij $x_{EG} \approx {}^1/_3$, waarbij één EG-molecuul waarschijnlijk twee watermoleculen bindt. Dit kan van betekenis zijn voor het stabiliteitsonderzoek.
2. Er bestaat ook interactie tussen het oplosmiddel en de ionen, waarbij er aanwijzingen zijn dat in het traject $0{,}2 < x_{EG} < 0{,}4$ een desolvatatie van alle ionen plaatsvindt terwijl bij $x_{EG} > 0{,}7$ een toenemende solvatatie optreedt. Ook deze verschijnselen kunnen van betekenis zijn voor stabiliteit en vlokkinetiek.

3. DE STABILITEIT VAN HET AgI-SOL IN EG-WATER MENGSELS

3.1. Inleiding

In H. 1 werd reeds opgemerkt dat veel onderzoek gedaan is met betrekking tot de toetsing en uitbreiding van de DLVO-theorie. Zo zijn er o.a. door Schenkel en Kitchener (1960), Watillon en Joseph-Petit (1966) en Ottewill en Shaw (1966) verschillende stabiliteitsmetingen uitgevoerd met goed gedefinieerde modelsolen; Deryagin en Titievskaya (1957) gebruikten hiertoe als eersten zeepvliezen.

Toch blijkt er op diverse punten nog onvoldoende aansluiting te bestaan tussen theorie en experiment. Alvorens te kunnen besluiten of dit moet worden aangemerkt als een tekortkoming in de theorie, moet de correctheid van het experiment verzekerd zijn. Van belang voor de keuze van het modelsysteem is vooral, dat alle relevante parameters goed bekend zijn.

Een belangrijke grootheid in de DLVO-theorie is de diëlektrische constante van het oplosmiddel. Verandering hiervan moet volgens de theorie sterk tot uitdrukking komen in de stabiliteit van het sol. Voorts behoeven enkele andere parameters die samenhangen met de structuur van het medium in de onmiddellijke omgeving van geladen kolloïden enige aanpassing.

In dit hoofdstuk komen deze punten aan de orde met als thema: de toetsing en eventuele verbetering van de DLVO-theorie naar aanleiding van stabiliteitsmetingen aan negatieve AgI-solen in water en EG-water mengsels onder invloed van zouten met één- en tweewaardige kationen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een verbetering van de door Reerink en Overbeek (1954) ontwikkelde vloksnelheidsmethode. Bij de interpretatie van de resultaten zal speciaal aandacht besteed worden aan de invloed van de Stern-laag op het potentiaalverloop rond de AgI-deeltjes.

3.2. Toepassing en modificatie van de DLVO-theorie

Uitgangspunt voor de DLVO-theorie is het feit, dat er een wisselwerking bestaat tussen kolloïdale deeltjes, die de som is van elektrostatische repulsie en van der Waals-attractie. Wanneer de repulsie overheerst is het sol stabiel; overheerst de attractie, dan treedt vlokking op.

3.2.1. *De repulsie*

De elektrostatische repulsie is gebaseerd op het beeld van Gouy (1910) en Chapman (1913) van de elektrische dubbellaag, uitgaande van de Poisson-Boltzmann-vergelijking. Dit betekent dat in de DLVO-theorie vooral de wisselwerking tussen diffuse dubbellagen wordt bestudeerd.

Onder vlokomstandigheden vindt echter maar een klein deel van de potentiaalval plaats in het diffuse deel van de dubbellaag; het overgrote deel zetelt in het niet-diffuse deel, de STERN-laag. Voor het verkrijgen van een goed beeld van de elektrostatische repulsie is het daarom van belang om naast de diffuse dubbellaag vooral ook de eigenschappen van de STERN-laag in het oog te houden.

De totale dubbellaag rond een geladen deeltje zoals weergegeven in fig. 3–1 kan gekarakteriseerd worden door de volgende parameters:

- De oppervlakteladingsdichtheid σ_0
- De potentiaal aan de wand van het deeltje ψ_0, gemeten t.o.v. die in het ladingsnulpunt. σ_0 en ψ_0 zijn experimenteel meetbaar, doch staan niet in direct verband met de stabiliteit.
- De potentiaal aan het z.g. buitenste HELMHOLTZ-vlak ψ_d. Deze belangrijke parameter is bepalend voor de stabiliteit, zoals we later zullen zien, doch helaas niet rechtstreeks meetbaar.
- De dikte van de diffuse dubbellaag $1/\varkappa$. Hierin is $\varkappa$ de DEBIJE-parameter, die bepaald wordt door de ionsterkte van de oplossing volgens:

$$\varkappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}\right)^{1/2} \tag{3.1}$$

Hierin doet de diëlektrische constante ε_r van het oplosmiddel reeds zijn intrede.

- De lading per oppervlakteeenheid in de diffuse dubbellaag σ_d. Deze werd voor bolvormige deeltjes door LOEB e.a. (1960) numeriek berekend als functie van de potentiaal ψ_d. Voor de lage potentialen die onder vlokcondities heersen kan echter bij goede benadering gebruik gemaakt worden van de analytische oplossing volgens DEBIJE en HÜCKEL. Bovendien geldt onder onze omstandigheden dat $\varkappa a \geqslant 1$ (a = deeltjesstraal), zodat ook de formule voor het vlakkeplaat-model een zeer goede benadering vormt.

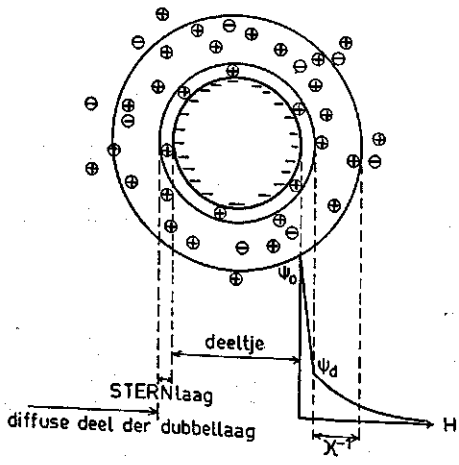


FIG. 3-1. Schematisch beeld van ladingsverdeling en potentiaalverloop in de oplossing rond een negatief geladen kolloïdaal deeltje. $\varkappa^{-1}$ geeft hierin de gedefinieerde dubbellaagdikte weer.

Volgens de GOUY-CHAPMAN theorie geldt i.h.a. voor een z_+-z_- elektrolyt:

$$\sigma_d = \pm(2\varepsilon_0\varepsilon_r nkT)^{1/2}(-z_-e^{-z_+y_d} + z_+e^{-z_-y_d} - z_+ + z_-)^{1/2} \tag{3.2}$$

waarin $y_d = \dfrac{e\psi_d}{kT}$ (3.3)

Voor een negatief AgI sol in KNO_3 ($z_- = -1$, $z_+ = 1$) wordt dit:

$$\sigma_d = (8\varepsilon_0\varepsilon_r nkT)^{1/2}\sinh(y_d/2) \tag{3.4}$$

en in $Ba(NO_3)_2$ ($z_- = -1$, $z_+ = 2$)

$$\sigma_d = (2\varepsilon_0\varepsilon_r nkT)^{1/2}(2\,e^{y_d} + e^{-2y_d} - 3)^{1/2} \tag{3.5}$$

– De lading in de STERN-laag σ_m.

De zes genoemde parameters zijn niet alle onafhankelijk. Voor ons van speciaal belang is de neutraliteitsvoorwaarde:

$$\sigma_0 + \sigma_m + \sigma_d = 0 \tag{3.6}$$

omdat hier uit σ_m bepaald kan worden zodra σ_0 (uit titratie) en σ_d (uit stabiliteit) bekend zijn.

Als twee geladen deeltjes elkaar naderen gaan hun diffuse dubbellagen elkaar overlappen. De oorspronkelijke DLVO-theorie, die voor een belangrijk deel gebaseerd is op zuiver diffuse dubbellagen en daarom σ_0 en ψ_0 als bepalende parameters heeft, ziet hierbij twee principieel verschillende interactiemogelijkheden: enerzijds kan bij overlap de oppervlaktepotentiaal ψ_0 constant blijven, maar dan moet de oppervlaktelading σ_0 afnemen, anderzijds kan tijdens de interactie de lading σ_0 constant blijven, maar dan moet ψ_0 stijgen (VERWEY en OVERBEEK, 1948). Ook tussenliggende vormen zijn denkbaar.

De essentiële overwegingen hierbij zijn de volgende:

1. Als er voortdurend evenwicht heerst, d.w.z. als in de uiterst korte tijd van deeltjesbotsing alle ionen de tijd hebben om daar naar toe te gaan waar ze krachtens dat evenwicht behoren, heerst er een constante potentiaal, want ψ_0 ligt dan vast volgens de wet van NERNST.
2. Als er helemaal geen evenwicht tot stand komt in die korte tijd, blijven de ionen waar ze zijn en is de lading σ_0 constant. De adsorptie en desorptie van potentiaalbepalende ionen van zilverjodide is een betrekkelijk langzaam proces, waardoor de oppervlaktelading σ_0 gedurende de korte ontmoetingstijd bij deeltjesbotsingen zich niet voldoende snel kan aanpassen, zodat de wisselwerking tussen AgI-deeltjes opgevat moet worden als interactie bij constante lading (FRENS, 1968).

De vraag is nu echter of bovenstaande ook nog van toepassing is voor de interpretatie van de deeltjesinteractie met inbegrip van de STERN-laag. Om hier

een uitspraak over te doen, nemen we aan dat de tijd nodig om sol en zout te mengen in een Stopped Flow spectrofotometer (10^{-3} – 1 sec.) ruim genoeg is om de STERN-laag tot evenwicht te brengen, zodat we mogen rekenen met de σ_m-waarde die bij die zoutconcentratie behoort. Voorts nemen we aan dat gedurende de korte botsingstijd (10^{-6} – 10^{-7} sec.) geen verandering in σ_m kan optreden, zodat deeltje en STERN-laag te zamen als een eenheid van constante lading σ_d opereren.

De wisselwerkingsenergie berekend via constante lading of via constante potentiaal blijkt overigens geen grote verschillen in resultaten te geven. Evenals FRENS (1968) komen ook JONES e.a. (1969) tot de conclusie dat mits de afstand tussen de deeltjes niet te klein is ($H \geqslant 0{,}4\,\varkappa^{-1}$) de deeltjesnadering bij constante potentiaal exact dezelfde resultaten geeft voor de repulsie energie V_R als nadering bij constante lading. Uit fig. 3–3 blijkt onder meer dat in ons geval het belangrijkste traject voor de stabiliteitsbijdrage ook ligt bij $H \geqslant 0{,}4\,\varkappa^{-1}$. Ten behoeve van de interpretatie van de stabiliteit kan dus zonder bezwaar gebruik gemaakt worden van de DLVO-vergelijkingen, die berusten op nadering bij constante potentiaal, hoewel ψ_0 nu wel vervangen moet worden door ψ_d.

Indien twee geladen deeltjes elkaar naderen neemt de vrije energie van het systeem toe, waardoor deze groter wordt dan de som van de vrije energieën van de dubbellaag van elk van die deeltjes ver van elkaar. Op deze basis werden in de DLVO-theorie en door anderen een aantal analytische uitdrukkingen afgeleid voor de repulsie-energie. Wij kozen voor onze analyse de formulering van BELL e.a. (1970), die V_R over een groot traject goed beschrijft en toch analytisch hanteerbaar blijft. De formule van BELL kan worden toegepast voor deeltjes van verschillende grootte en stabiliteitspotentiaal ψ_d, en voor zowel hoge als lage waarden voor $\varkappa H \geqslant 1$.

Voor twee identieke bolvormige deeltjes (straal a, afstand tussen de centra R) met gelijke potentiaal en symmetrische elektrolyten luidt deze formule:

$$V_R = 64\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \frac{a^2}{R}\left[\tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4kT}\right)\right]^2 \exp(-\varkappa H) \tag{3.7}$$

Hierin is $H = R - 2a$.

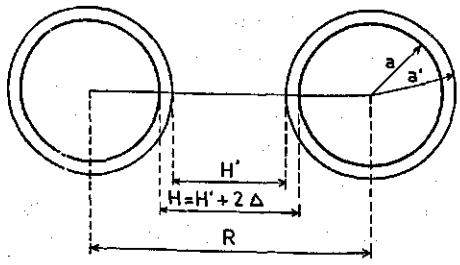


FIG. 3-2. Betekenis van de interactie-afstanden tussen twee geladen kolloïdale deeltjes.
H' = de werkingsafstand voor de repulsie energie V_R
$H' + 2\Delta$ = de werkingsafstand voor de attractie energie V_A, waarin Δ de dikte van de STERN-laag is.
De gereduceerde afstand tussen de STERN-lagen is: $s' = \dfrac{R}{a + \Delta}$.

Bij de meeste solen is ψ_d onder vlokomstandigheden < 50 mV, waardoor bij kamertemperatuur geldt dat $e\psi_d/4kT < 0{,}5$ en V_R praktisch evenredig is met ψ_d^2. De invloed van de zoutconcentratie op de repulsie-energie komt tot uiting via $\varkappa$ (zie vgl. (3.1)) en via de verlaging van ψ_d tengevolge van specifieke adsorptie. De invloed van de diëlektrische constante van het oplosmiddel komt behalve in $\varkappa$ ook nog eenmaal expliciet voor in vgl. (3.7). Deze beide effecten versterken elkaar, vandaar dat ook ε_r een belangrijke grootheid is voor de stabiliteit.

Bij de toepassing van vgl. (3.7) hebben wij er rekening mee gehouden dat de repulsie energie V_R geteld moet worden over een kortere afstand dan de attractie-energie V_A omdat slechts de diffuse delen der dubbellaag tot de afstoting bijdragen.

Indien Δ de dikte der STERN-laag is, is de werkingsafstand van V_R dus 2Δ korter dan die van V_A. Fig. 3–2 brengt dit in beeld. Vgl. (3.7) wordt hierdoor getransformeerd tot:

$$V_R = 64\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\left(\frac{kT}{ze}\right)^2\frac{a+\Delta}{s'}\left[\tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4kT}\right)\right]^2 \exp\{-\varkappa(a+\Delta)(s'-2)\} \tag{3.8}$$

Hierin is s' de gereduceerde afstand tussen de STERN-lagen van de deeltjes.

3.2.2. VAN DER WAALS-*attractie*

DE BOER (1936) en HAMAKER (1937) toonden door berekeningen aan, dat hoewel de attractie-energie tussen twee atomen omgekeerd evenredig is met de zesde macht van de afstand, de attractie-energie tussen verzamelingen van atomen zoals in kolloïdale deeltjes groot genoeg is om onder bepaalde omstandigheden te concurreren met de dubbellaagrepulsie-energie. Voor de attractie-energie tussen twee gelijke bollen leidde HAMAKER af:

$$V_A = -\frac{A_{1(2)}}{6}\left(\frac{2}{s^2-4}+\frac{2}{s^2}+\ln\frac{s^2-4}{s^2}\right) \tag{3.9}$$

waarin s ($= R/a$) de gereduceerde afstand tussen de deeltjes is.

$A_{1(2)}$ = de z.g. HAMAKER-constante, een mengconstante die de attractie tussen twee deeltjes 1 in een medium 2 beschrijft.

$A_{i(j)}$ is in de microscopische theorie van DE BOER en HAMAKER gedefinieerd als:

$$A_{i(j)} = A_{ii} + A_{jj} - 2A_{ij} \approx (\sqrt{A_{ii}} - \sqrt{A_{jj}})^2 \tag{3.10}$$

waarin A_{ij} de corresponderende constante voor twee deeltjes i en j in vacuüm is. De waarde van $A_{1(2)}$ kan behalve met behulp van de methode van DE BOER en HAMAKER ook berekend worden met behulp van de macroscopische theorie van LIFSHITS (1955).

Tengevolge van het feit, dat VAN DER WAALS-attractiekrachten een elektromagnetisch karakter hebben, waardoor de geïnduceerde fluctuaties zich niet oneindig snel kunnen voortplanten, zal op grote afstand de correlatie tussen deze fluctuaties in twee deeltjes verzwakt zijn. Dit leidt ertoe dat de attractie-energie V_A sneller zal dalen met toenemende s dan in vgl. (3.9) tot uitdrukking komt. Dit z.g. retardatieverschijnsel kan echter verwaarloosd worden over de korte afstanden die in het door ons te bestuderen stabiliteitstraject tussen twee deeltjes relevant zijn ($H < 10$ nm).

3.2.3. *De totale deeltjesinteractie*

Omdat de repulsie en attractie-energie scalairen zijn kunnen ze eenvoudig worden gesommeerd tot een totale deeltjesinteractie. Een kenmerkend verschijnsel hierbij is dat V_A en V_R op een verschillende manier van de deeltjesafstand afhangen, zodat voor een stabiel sol op bepaalde afstand tussen de deeltjes de attractie en op een andere afstand de repulsie kan overheersen. De totale interactie-energie op afstand R van de centra wordt in formulevorm:

$$V_T = V_A + V_R \tag{3.11}$$

waarin V_A en V_R gegeven zijn door resp. vgl. (3.8) en (3.9).

Het verschil in afstand tussen de deeltjes (H in V_A en $H' = H - 2\Delta$ in V_R) leidt tot een niet onbelangrijke correctie die bij gegeven ψ_d en $A_{1(2)}$ het sol stabieler maakt (VINCENT e.a., 1971). Zie hiertoe ook fig. 3–3. Merk op dat tengevolge van een verschil in aftelpunt van V_A en V_R het maximum van V_T naar links verschuift met toenemende Δ. Op de consequentie hiervan komen we terug.

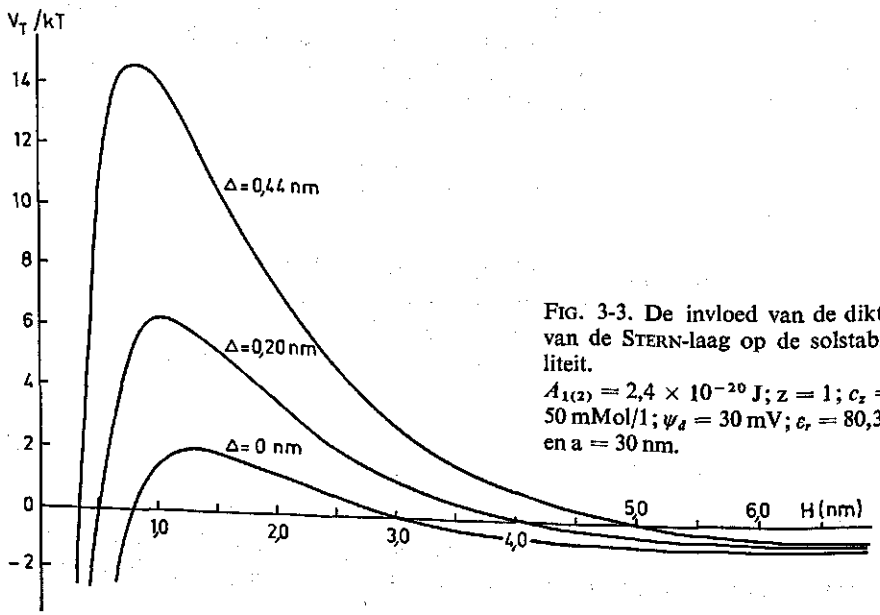


FIG. 3-3. De invloed van de dikte van de STERN-laag op de solstabiliteit.
$A_{1(2)} = 2{,}4 \times 10^{-20}$ J; $z = 1$; $c_z = 50$ mMol/1; $\psi_d = 30$ mV; $\varepsilon_r = 80{,}37$ en a = 30 nm.

3.3. Kinetiek van de vlokking

De vloksnelheid van een sol wordt primair bepaald door de diffusiesnelheid van de deeltjes in het medium. Deze diffusiesnelheid hangt af van de totale interactie-energie van de twee elkaar naderende deeltjes. Von Smoluchowski (1916) beschouwde het geval, waarin de interactie-energie nul was. Hij bekeek de vlokkinetiek als een klassiek diffusieprobleem, waarbij bolvormige deeltjes van een aanvankelijk homodispers sol bij elke botsing irreversibel verkleven. De kinetiek van de verkleving van twee deeltjes beschouwde hij als analoog aan die van een bimoleculaire reactie. De snelheid hiervan wordt dan gegeven door:

$$-\frac{\mathrm{d}N_t}{\mathrm{d}t} = k_s N_t^2 \tag{3.12}$$

waarin $k_s = 16\pi D\mathrm{a}$ de vloksnelheidsconstante is met D = diffusieconstante en a = deeltjesstraal.
N_t is het totaal aantal deeltjes (enkelvoudige deeltjes + doubletten + tripletten etc.) op het tijdstip t.
Uit integratie van vgl. (3.12) volgt:

$$N_t = \frac{N_0}{1+k_s N_0 t} \tag{3.13}$$

N_0 is het aantal deeltjes op het tijdstip $t = 0$.
De von Smoluchowski-theorie geldt voor een vlokproces, waarbij elke botsing tot verkleving leidt (snelle vlokking). Indien rondom de deeltjes een potentiaalveld aanwezig is, waarin de repulsie overheerst, leidt dit tot een afneming van de vloksnelheid en wel zal de vlokking des te langzamer gaan naarmate de repulsiebarrière hoger is (langzame vlokking). Een kwantitatieve theorie voor de langzame vlokking werd opgesteld door Fuchs (1934). Fuchs splitste de deeltjesflux J op in twee componenten:

$$J = J_D + J_I \tag{3.14}$$

waarin: J = de flux = het aantal deeltjes dat per tijdseenheid door een bepaalde doorsnede naar een centraal deeltje stroomt
J_D = de diffusiebijdrage hieraan
J_I = de interactiebijdrage hieraan
Uitgaande van vgl. (3.14), waarin de deeltjes nog naar één gefixeerd deeltje stromen, leidde Fuchs de volgende vergelijking af voor de flux indien alle deeltjes in beweging waren:

$$J = 8\pi R^2 D\left[\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}R} + \frac{N}{kT}\cdot\frac{\mathrm{d}V_T}{\mathrm{d}R}\right] \tag{3.15}$$

waarin: R = de afstand tussen de centra van twee elkaar naderende deeltjes
V_T = de interactie-energie tussen twee deeltjes.

Aan de hand van vgl. (3.15) kan nu gemakkelijk de invloed van het potentiaalveld geanalyseerd worden. Als $V_T = 0$, dan is ook $dV_T/dR = 0$ en vindt snelle vlokking plaats volgens de door VON SMOLUCHOWSKI voorgestelde formule ($J = J_S$). In geval van repulsie is $V_T > 0$ en $dV_T/dR < 0$, waardoor $J < J_S$ en dus langzame vlokking plaatsvindt. Bij attractie is $V_T < 0$ en $dV_T/dR > 0$, zodat $J > J_S$ en snellere vlokking optreedt dan VON SMOLUCHOWSKI voorspelde.

DERYAGIN (1966) merkte echter op dat één van de onvolkomenheden in deze theorie van de vloksnelheid gelegen is in de verwaarlozing van hydrodynamische effecten. Hetgeen er op neerkomt, dat als twee kolloïdale deeltjes zeer dicht bij elkaar komen, de beweeglijkheid van het ene deeltje beïnvloed wordt door de aanwezigheid van het andere. Feitelijk betekent dit dat D (de diffusiecoëfficiënt) gaat afnemen met afnemende deeltjesafstand. Volgens berekeningen van DERYAGIN e.a. (1967) zou op zeer korte afstand de visceuze weerstand van de vloeistof oneindig hoog kunnen oplopen, waardoor t.g.v. de BROWN-beweging alléén nooit vlokking zou kunnen optreden.

SPIELMAN (1970) en HONIG e.a. (1971) werkten dit idee nader uit. Hun correctie kwam neer op de berekening van de afhankelijkheid $D(R)$ en substitutie hiervan in de vergelijkingen voor de vloksnelheid. Hoewel de analyses van SPIELMAN en HONIG e.a. verschillen, blijken ze toch nagenoeg hetzelfde resultaat op te leveren.

Door HONIG e.a. werd de diffusiecoëfficiënt gecorrigeerd met een factor $\beta(u)$, zodanig dat

$$D = D(u) \cdot \beta(u) \tag{3.16}$$

waarin: D = de ongestoorde diffusiecoëfficiënt
$D(u)$ = de diffusiecoëfficiënt op afstand ua, waarin $u = H/a$ (zie fig. 3–2).

De correctiefactor $\beta(u)$ werd door HONIG e.a. als volgt benaderd:

$$\beta(u) \approx \frac{6\,u^2 + 13\,u + 2}{6\,u^2 + 4\,u} \tag{3.17}$$

Voor onze berekeningen gebruiken we vgl. (3.16) en (3.17) na vervanging van u door $u' = H'/(\Delta + a)$ (zie fig. 3–2). Integratie van vgl. (3.15) na vervanging van D door $D(u)$ en u door u', en introductie van de correctiefactor $\beta(u')$ geeft voor snelle vlokking, met als randvoorwaarden

$N = N_0$ voor $R = \infty$
en $N = 0$ voor $R = 2\,a' = 2(a + \Delta)$

de volgende vergelijking voor J_s

$$J_s = \frac{8\,\pi D N_0 a'}{\int_0^\infty \frac{\beta(u')}{(u'+2)^2} \exp\left(\frac{V_A}{kT}\right) du'} \tag{3.18}$$

Behalve door de inbreng van de diffusiecorrectie verschilt vgl. (3.18) op nog een punt van de oorspronkelijke VON SMOLUCHOWSKI-uitdrukking, namelijk door de factor exp $[V_A/kT]$ in de noemer. In de berekening van VON SMOLUCHOWSKI werd geen rekening gehouden met de VAN DER WAALS-attractiekrachten tussen de deeltjes. MCGOWN e.a. (1967) corrigeerden de snelle vloksnelheid hierop door invoering van V_A in de noemer.

Als een repulsiekracht tussen de deeltjes werkzaam is t.g.v. de dubbellaaginteractie, wordt de vloksnelheid verminderd. In de theorie van FUCHS werd voor de hierdoor veroorzaakte afname van de snelle vloksnelheid een z.g. stabiliteitsfactor W gedefinieerd. W is de verhouding van het aantal ontmoetingen dat per sec. tot verkleving leidt bij aanwezigheid van een barrière t.o.v. dat aantal bij snelle vlokking. Uit deze definitie volgt meteen

$$W = k_s/k \tag{3.19}$$

waarin k en k_s de vloksnelheidsconstanten zijn bij langzame resp. snelle vlokking.

Door correlatie van W met de flux bij aanwezigheid (J) resp. afwezigheid (J_s) van dubbellaagrepulsie formuleerden HONIG e.a. de stabiliteitsfactor W als volgt:

$$W \equiv \frac{J_s}{J} = \frac{\int_0^\infty \frac{\beta(u')}{(2+u')^2} \exp\left(\frac{V_T}{kT}\right) du'}{\int_0^\infty \frac{\beta(u')}{(2+u')^2} \exp\left(\frac{V_A}{kT}\right) du'} \tag{3.20}$$

De formulering van W volgens vgl. (3.20) is identiek aan de verbeterde FUCHS vergelijking van W zoals die werd gegeven door MCGOWN e.a. in 1967, indien voor $\beta(u') = 1$ genomen wordt.

Om de invloed van $\beta(u')$ in het voor ons interessante stabiliteitsgebied na te gaan hebben we log W berekend als functie van log c. Hiertoe werd vgl. (3.20) numeriek geïntegreerd met gebruikmaking van de vergelijkingen (3.8), (3.9) en (3.17) (met $u = u'$) bij verschillende zoutconcentraties en de resultaten vergeleken met de integratiewaarden bij $\beta(u') = 1$. In fig. 3–4 staat dit weergegeven. Duidelijk blijkt dat de invloed van $\beta(u')$ op log W wel groot, doch nagenoeg constant is als functie van de zoutconcentratie, althans bij lage zoutconcentraties.

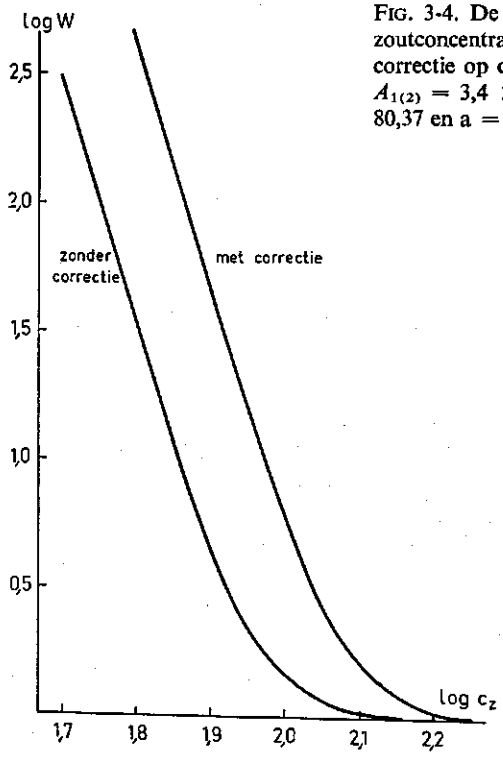


FIG. 3-4. De stabiliteitsfactor W als functie van de zoutconcentratie met en zonder hydrodynamische correctie op de diffusiecoëfficiënt.
$A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$ J; $z = 1$; $\psi_d = 45$ mV; $\varepsilon_r = 80{,}37$ en a = 27,5 nm.

Samenvattend wordt door ons de klassieke DLVO-theorie gebruikt met de volgende verbeteringen:

1. Er werden enkele verfijningen aangebracht in de formulering van de repulsie-energie voor bolvormige deeltjes, waardoor deze over een groter gebied van $\varkappa a$ toepasbaar werd (BELL e.a., 1970).
2. Ter berekening van de repulsie-energie werd de wandpotentiaal ψ_0 vervangen door de STERN-potentiaal ψ_d.
3. Tengevolge van het aanwezig zijn van een STERN-laag werd voor de berekening van de totale interactie-energie V_T tussen twee deeltjes verschillende aftelpunten gebruikt voor V_A en V_R (VINCENT e.a., 1971).
4. Voor de berekening van de snelle vloksnelheid houden we rekening met de attractie-energie V_A tussen twee deeltjes (MCGOWN e.a., 1967).
5. Tijdens de vlokking kunnen de deeltjes elkaar niet dichter naderen dan tot op de grenzen van hun STERN-lagen.
6. Ter berekening van de stabiliteitsfactor W wordt een hydrodynamische correctie op de diffusiecoëfficiënt in rekening gebracht (HONIG e.a., 1971).

Voor een experimentele beoordeling van de stabiliteit moet de vloksnelheidsconstante k kwantitatief kunnen worden gemeten, opdat deze via vgl. (3.19) gerelateerd kan worden aan de theoretische uitdrukking in vgl. (3.20). Een veel toegepaste techniek hiertoe vormt de extinctiemeting.

Voor de interpretatie van de optische meetresultaten wordt vaak gebruik gemaakt van de RAYLEIGH-theorie. In het algemeen geldt dat de RAYLEIGH-benadering alleen mag worden toegepast voor deeltjes met een straal a $\leqslant 0{,}05\,\lambda_m$, waarin λ_m de golflengte van het gebruikte licht in het medium is. JAYCOCK e.a. (1962) toonden echter aan dat in de media, die voor ons van belang zijn, met een deeltjesparameter $\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda_m} \approx 0{,}5$ de gemaakte fout in vergelijking met de MIE-berekening klein is ($\leqslant 5\%$).

Volgens de RAYLEIGH-vergelijking bestaat het volgende verband tussen het aantal deeltjes per cm³ N, het volume per deeltje V en de turbiditeit τ:

$$\tau = A_R N V^2 \tag{3.21}$$

waarin A_R de volgende optische constante is:

$$A_R = \frac{24\,\pi^3 n_0^4}{\lambda^4} \left\{\frac{n^2 - n_0^2}{2\,n_0^2 + n^2}\right\}^2$$

met n en n_0 de brekingsindex van deeltje resp. oplosmiddel en λ de golflengte van het gebruikte licht in vacuüm.

De verandering van de turbiditeit van een vlokkend systeem met de tijd wordt volgens TROELSTRA e.a. (1943) gegeven door:

$$\tau = A_R N_0 V_0^2\,(1 + 2\,k N_0 t) \tag{3.22}$$

met N_0 en V_0 het aantal deeltjes resp. volume per deeltje bij de aanvang der vlokking. Omdat ook geldt:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{E}{E_0} \quad \text{en} \quad \tau_0 = A_R N_0 V_0^2$$

waarin E en E_0 de extincties zijn van het systeem resp. tijdens en bij de aanvang der vlokking, kan voor vgl. (3.22) ook geschreven worden:

$$\frac{E}{E_0} = 1 + 2\,k N_0 t = 1 + 2\,t_d \tag{3.23}$$

waarin $t_d \equiv k N_0 t$ een dimensieloze grootheid is, die opgevat kan worden als de mate van vlokking, hetgeen met behulp van vgl. (3.13) blijkt uit:

$$t_d = \frac{(N_0 - N_t)}{N_0} = k N_0 t = \frac{t}{t_{1/2}} \tag{3.24}$$

Voor de relatieve verandering van de extinctie met de tijd geldt nu in het beginstadium van de vlokking:

$$\frac{1}{E_0}\left(\frac{dE}{dt_d}\right)_{t_d \to 0} = 2 \tag{3.25a}$$

of:

$$\frac{1}{E_0}\left(\frac{dE}{dt}\right)_{t \to 0} = 2kN_0 \tag{3.25b}$$

Bij de aldus beschreven toepassing van de RAYLEIGH-theorie wordt er echter vanuit gegaan dat bij vlokking twee deeltjes samensmelten tot een nieuw deeltje dat het licht verstrooit als een bolletje met een dubbel volume. Deze aanname is niet gerechtvaardigd.

LIPS e.a. (1971) brachten een verbetering aan in deze theorie door meer rekening te houden met de geometrie van de coagulatieclusters en bovendien een wederzijdse interferentiefactor tussen de deeltjes in de clusters in rekening te brengen. Zij werken dit uit voor aggregaten bestaande uit meerdere primaire deeltjes. Onze waarnemingstijd in de Stopped Flow varieerde van 0,1 tot 3 seconden, terwijl de halfwaardetijd ($t_{1/2} = 1/k\,N_0$) van onze solen bij snelle vlokking ligt tussen 0,6 en 3,5 seconden, zodat wij feitelijk alleen maar met doubletten rekening hoeven te houden.

Uit de door LIPS e.a. gegeven formulering volgt, in geval van aggregatie tot slechts doubletten dat:

$$\frac{R_\theta}{R_{\theta,0}} = 1 + 2\,A\,\frac{t_d}{(1 + t_d)^3} \tag{3.26}$$

Hierin is: $R_\theta = \dfrac{i_\theta r^2}{I_0}$; de gereduceerde verstrooide lichtintensiteit onder hoek θ op een afstand r van het deeltje

$A = \dfrac{\sin 2\,ha}{2\,ha}$; een interferentiefactor van twee deeltjes met straal a in contact met elkaar

$h = \dfrac{4\,\pi \sin\theta/2}{\lambda_m} = \dfrac{4\,\pi\,n_0 \sin\theta/2}{\lambda}$; $ha = 2\,\alpha \sin\theta/2$

$R_{\theta,0} = R_\theta$ bij $t_d = 0$.

Het linkerlid van vgl. (3.26) kan als volgt worden omgerekend in extinctiewaarden. De turbiditeit τ wordt gevonden door integratie van de onder elke hoek verstrooide intensiteit en kan geschreven worden als:

$$\tau = 2\pi \int_0^\pi R_\theta \sin\theta\, d\theta \tag{3.27}$$

Als er geen interferentie optreedt geldt volgens de RAYLEIGH-theorie voor de turbiditeit van primaire deeltjes in ongepolariseerd licht bij $t = 0$:

$$\tau_0 = \frac{16\,\pi}{3} \cdot \frac{R_{\theta,0}}{(1 + \cos^2\theta)} \tag{3.28}$$

Aangezien $R_{\theta,0}$ volgens de RAYLEIGH-theorie evenredig is met $(1 + \cos^2\theta)$ is de grootheid $\frac{R_{\theta,0}}{(1 + \cos^2\theta)}$ (en vanzelfsprekend ook τ_0) onafhankelijk van θ.

Uit vgl. (3.26), (3.27) en (3.28) volgt dus nu:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 3/8 \int_0^\pi \frac{R_\theta}{R_{\theta,0}} \sin\theta\,(1 + \cos^2\theta)\mathrm{d}\theta$$

$$= 3/8 \int_0^\pi \left\{1 + 2\,A \cdot \frac{t_d}{(1 + t_d)^3}\right\} \sin\theta\,(2 - \sin^2\theta)\mathrm{d}\theta \tag{3.29}$$

Voor de relatieve extinctieverandering met de tijd in het beginstadium van de vlokking kunnen we nu schrijven:

$$\frac{1}{E_0}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t_d}\right)_{t_d \to 0} = \frac{1}{\tau_0}\left(\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}t_d}\right)_{t_d \to 0} =$$

$$= 3/4 \int_0^\pi A \sin\theta\,(2 - \sin^2\theta)\mathrm{d}\theta \equiv Q \tag{3.30}$$

Bij vergelijking van vgl. (3.25a) met (3.30) blijkt dat door de correctie van LIPS e.a. de constante factor 2 uit vgl. (3.25a) vervangen is door een numerieke factor Q, die via A afhangt van de deeltjesparameter α. Vgl. (3.25) kan worden opgevat als een limietgeval van vgl. (3.30), want de aanname van samensmelting der deeltjes is equivalent aan $ha \to 0$. In deze limiet is $A = \sin(2\,ha)/2ha$ gelijk aan 1 en de integraal in vgl. (3.30) heeft dan de waarde $^8/_3$, zodat $Q = 2$.

De stabiliteitsfactor W, zoals gedefinieerd in vgl. (3.19) kan nu als volgt experimenteel bepaald worden. Uit vgl. (3.25b) volgt na vervanging van 2 door Q uit vgl. (3.30):

$$\frac{1}{E_0}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right) = Q\,k\,N_0 \tag{3.31}$$

Invulling van k uit vgl. (3.19) in vgl. (3.31) geeft nu voor het beginstadium der vlokking:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = E_0 Q N_0 k_s / W$$

zodat:

$$W = E_0 Q N_0 k_s \frac{dt}{dE} \tag{3.32}$$

3.5. Experimenteel

3.5.1. *Reagentia en glaswerk*

Voor de bereiding van de zilverjodide-solen werd dubbelgedestilleerd water gebruikt, dat werd verkregen op een wijze zoals in H. 2 beschreven. Voor gebruik werd dit water gepercoleerd over een kolom met AgI-precipitaat, om adsorbeerbare verontreinigingen te verwijderen. Het aldus verkregen water werd AgI-water genoemd. Het EG werd op dezelfde wijze behandeld als in H. 2 reeds is beschreven.

Alle glaswerk werd voor gebruik gereinigd in bichromaat-zwavelzuur (minimaal 1 nacht), hierna geplaatst in verdund salpeterzuur (30 min.) en tenslotte nagespoeld met AgI-water.

Het $AgNO_3$ en KI ter bereiding van de AgI-solen waren van p.a. kwaliteit en werden betrokken van Union Chimique Belge S.A. Ter bereiding van de indifferente elektrolytoplossingen werd gebruik gemaakt van $RbNO_3$, KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ en $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ van p.a. kwaliteit (Baker analyzed reagents). Al deze zouten werden zonder verdere zuivering gebruikt.

3.5.2. *Bereiding*

De EG–H_2O mengsels werden door weging samengesteld en ter vergroting van de reproduceerbaarheid voor de stabiliteitsmetingen steeds met behulp van verdund HNO_3 op 10^{-3} M HNO_3 gebracht.

De AgI-solen in water werden bereid in een concentratie van 10 mMol/l door 250 ml $AgNO_3$-oplossing (20 mMol/l) druppelend toe te voegen aan eenzelfde volume KI-oplossing (22 mMol/l) onder krachtig roeren met behulp van een trilroerder. De toevoegsnelheid bedroeg 1–5 druppels per sec. Het verkregen sol werd hierna niet gedialyseerd maar wel gedurende 3 dagen verouderd bij 80 °C. Doordat de bereide AgI-solen met slechts weinig begeleidend zout waren verontreinigd, was dialyse niet noodzakelijk. Bovendien waren we zonder dialyse zeker gevrijwaard van eventuele introductie van grensvlakactieve verontreinigingen. De vloksnelheid van deze solen werd bepaald bij 20 ± 1 °C, een concentratie van 0,2 mMol/l en een pI = 4,6 ± 0,1.

De bereiding van de solen in EG vond plaats in een z.g. handschoenkast (Labconco Fiberglass Controlled Atmosphere Glove Box). In deze kast was het mogelijk, met behulp van hierbinnen gemonteerde verwarmingslampen en een ventilatortje, om de temperatuur te regelen tussen 20 en 85 °C (± 3 °C). Bovendien werd met behulp van silicagel het vochtgehalte van de lucht beneden 0,03 mg/l gehouden. De reagentia en benodigde materialen werden in de handschoenkast gebracht via een sluis. Binnen de sluis werd de atmosfeer

snel gedroogd door luchtcirculatie in een gesloten circuit over 3 exsiccatoren met achtereenvolgens gegranuleerd KOH, silicagel en fosforpentoxide.

Het gebruikte EG werd vooraf tweemaal gedestilleerd en had dan een vochtgehalte $\leqslant 0{,}05\%$, bepaald volgens KARL FISCHER. Het KI en $AgNO_3$ werd gedurende 1 uur voorgedroogd bij 120°C. Het sol in EG werd bereid analoog aan dat in water in een concentratie van 5 mMol/l en werd na bereiding onmiddellijk verouderd in de handschoenkast gedurende 3 dagen bij 80°C. Het watergehalte van het sol na veroudering bedroeg $\leqslant 0{,}15\%$, ook bepaald volgens KARL FISCHER.

De elektrolytoplossingen werden ook in de kast gemaakt. De p.a. zouten $RbNO_3$, KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ bevatten geen aantoonbaar vocht en werden niet voorgedroogd. Het $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ echter bevatte ca. 44 gew. % water, dat door droging boven geconc. H_2SO_2 in een vacuümexsiccator niet voldoende kon worden verwijderd. Dit zout werd terwille van de reproduceerbaarheid daarom als zodanig gebruikt.

Het AgI sol en de elektrolytoplossingen werden na de bereiding in gesloten maatkolven buiten de kast gebracht. Voor de metingen in de Stopped Flow Spectrofotometer werden deze oplossingen ontgast met behulp van een waterstraalluchtpomp in verband met storingen bij de transmissiemetingen ten gevolge van het snelle mengen. De vloksnelheid van de solen, bereid in EG, werd bepaald bij een solconcentratie van 0,4 mMol/l en eveneens een pI = $4{,}6 \pm 0{,}1$. De meettemperatuur bedroeg 20 ± 1 °C.

Het watergehalte van het sol-zout mengsel bedroeg onmiddellijk na meting in de Stopped Flow 0,11 – 0,15%, met uitzondering van de solmengsels met $Mg(NO_3)_2$, die 0,21–0,23% vocht bevatten. De sterk hygroscopische eigenschappen van ethyleenglycol maken, dat het praktisch onmogelijk is om het laatste resterende water uit de meetoplossing te verwijderen. Bovendien blijkt dat reeds een kortdurend contact met de atmosfeer, hetgeen bij deze meettechniek onvermijdelijk is, het watergehalte tot bovengenoemde waarden doet stijgen. Alleen bij handelingen, die in zeer korte tijd in de handschoenkast konden worden uitgevoerd, bleef het vochtgehalte lager dan 0,05%. Bij de verdere interpretatie hebben we de invloed van het water verwaarloosd, omdat we nooit enige aanwijzing hebben gehad voor een discontinuïteit in de stabiliteit en dubbellaageigenschappen als functie van het EG-gehalte tussen 99 en 100% EG.

Door verdunning van de solen bereid in EG met water werden enkele overlapexperimenten verricht en vergeleken met de in water bereide AgI-solen, gemengd met EG. Deze solen vertoonden nagenoeg geen verschillen in stabiliteit als functie van de zoutconcentratie, wel echter duidelijke verschillen in de vloksnelheid. Hierop komen we nog terug.

3.5.3 *Karakterisering van de solen*

3.5.3.1. De deeltjesstraal

Voor de vloksnelheid is de aantalgemiddelde deeltjesstraal $\bar{a}_{1,0}$ een belangrijke parameter. Deze werd elektronenmicroscopisch bepaald aan AgI-solen

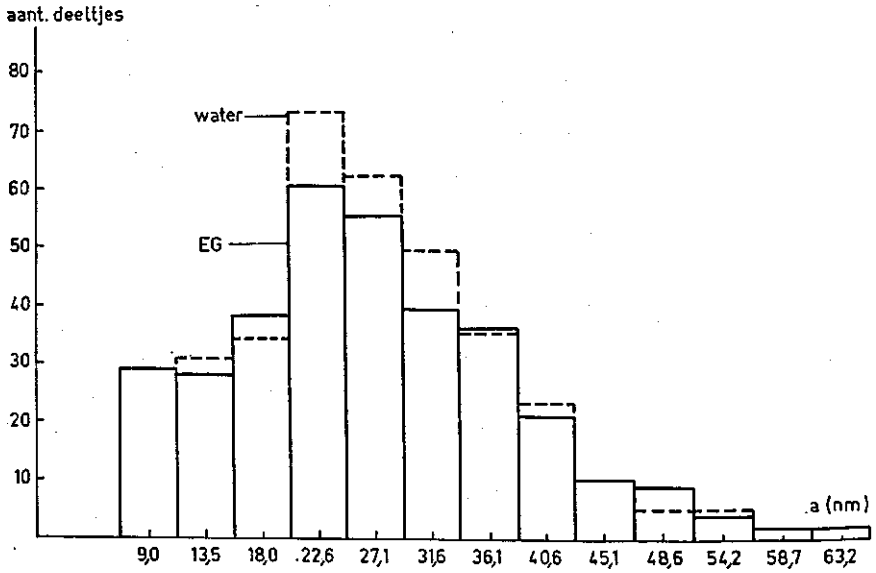


FIG. 3-5. Histogrammen van AgI-solen, die onder gelijke omstandigheden werden bereid in resp. water en EG. De elektronenmicroscopische tellingen vonden plaats bij een vergroting van 11.070×.

die onder gelijke omstandigheden werden bereid in water en 100% EG in in een concentratie van 5 mMol/l. De deeltjesgrootteverdelingen zijn weergegeven in fig. 3–5. Uit 360 getelde deeltjes in het waterige sol werd een gemiddelde deeltjesstraal gevonden van 27 nm ($\sigma \approx 30\%$). Evenzo werd uit 340 deeltjes in EG een gemiddelde deeltjesstraal gevonden van 28 nm ($\sigma \approx 30\%$).

Uit een en ander kan geconcludeerd worden dat het soort dispersiemedium praktisch geen invloed heeft op de deeltjesgrootte noch op de verdeling. Bij goede benadering wordt daarom, zowel voor de solen in water als die in EG-water mengsels en in EG, een aantalgemiddelde deeltjesstraal aangehouden van $\bar{a}_{1,0} = 27{,}5$ nm. Een complicatie vormt echter de sterk heterogene deeltjesgrootteverdeling. Volgens COOPER (1972) kan dit een belangrijke invloed uitoefenen op de grootte van de stabiliteitsfactor W. Hierop komen we nog terug.

Bij de optische metingen van de vloksnelheid zoals deze tot uitdrukking komt in vgl. (3.26) moet een $\bar{a}_{6,3}$ straal in rekening worden gebracht. Deze kan berekend worden uit de gegevens van de elektronenmicroscopische tellingen volgens:

$$\bar{a}_{6,3} = \left(\frac{\Sigma_i n_i a_i^6}{\Sigma_i n_i a_i^3}\right)^{1/3} \tag{3.33}$$

Voor het sol bereid in water wordt aldus $\bar{a}_{6,3} = 43$ nm berekend en voor het sol bereid in EG $\bar{a}_{6,3} = 47$ nm. Voor de berekening van Q in vgl. (3.30) werd de gemiddelde deeltjesstraal afgerond op $\bar{a}_{6,3} = 50$ nm.

3.5.3.2. De deeltjesconcentratie

De deeltjesconcentratie kan met behulp van vgl. (3.22) bepaald worden uit optische waarnemingen. Gebruikmakend van de extinctie E_0 van het sol op het tijdstip $t = 0$ en de solconcentratie c_s volgt uit vgl. (3.22) m.b.v. $E = \tau\, l/2.303$

$$N_0 = \left(\frac{c_s}{d}\right)^2 \cdot \frac{A_R l}{E_0 \cdot 2{,}303} \tag{3.34a}$$

waarin d de dichtheid van het AgI (5670 kg/m^3) en l de lengte van de lichtweg is. Ook kan de deeltjesconcentratie berekend worden uit de solconcentratie c_s en $\bar{a}_{3,0} = (\Sigma_i n_i a_i^3/\Sigma_i n_i)^{1/3}$ met behulp van de formule:

$$N_0 = \frac{3\, c_s \times M_{AgI}}{4\pi(a_{3,0})^3} \tag{3.34b}$$

Wanneer de RAYLEIGH-benadering voor de berekening van N_0 volgens vgl. (3.34a) mag worden toegepast, dan zijn de verschillen in de waarde voor N_0 tussen vgl. (3.34a) en (3.34b) een maat voor de heterodispersiteit van het sol.

3.5.4. *Apparatuur*

De vlokexperimenten werden uitgevoerd in een z.g. Stopped Flow spectrofotometer van Durrum (Instr. Corp., California). Dit apparaat bestaat in principe uit twee delen, n.l. een mechanisch gedeelte waarin twee vloeistoffen zeer snel (in de orde van enkele milliseconden in verdunde waterige oplossingen) gemengd kunnen worden, gekoppeld aan een elektronisch systeem waarmee de lichttransmissieverandering van het mengsel of van de reactieprodukten geregistreerd wordt als functie van de tijd. Het apparaat ontleent zijn naam aan het feit, dat de vloeistofstroming in het mechanisch gedeelte onmiddellijk stopt op het moment dat het elektronisch gedeelte wordt ingeschakeld. De transmissiecurve wordt geregistreerd op een z.g. ‚storage' oscilloscoop.

De Stopped Flow spectrofotometer – oorspronkelijk ontwikkeld voor de reactiekinetiek – is dank zij zijn zeer snel en intensief mengsysteem ook zeer geschikt voor vlokkinetische bepalingen in visceuze vloeistoffen zoals EG. Het vlokproces verloopt in EG echter zoveel langzamer dan in water, dat de oscilloscoop dan niet meer het geschikte registratieapparaat is. Via een extra versterker hebben wij daarom de lichtversterker gekoppeld aan een Servogor papierschrijver, waardoor we de keuze kregen over twee registratiemogelijkheden. In fig. 3–6 wordt dit alles schematisch weergegeven. De constructie van het apparaat is zodanig, dat uitsluitend gelijke volumina van de sol- en elektrolytoplossingen kunnen worden gemengd. De plaats van het stopblok bepaalt deze volumina, die i.h.a. niet meer bedragen dan ongeveer 0,2 ml van elke component.

Voor waterige systemen werden geen verschillen waargenomen tussen de registratie op de oscilloscoop en die op de papierschrijver. Alle experimenten werden daarom uitgevoerd met behulp van de papierschrijver bij een gevoelig-

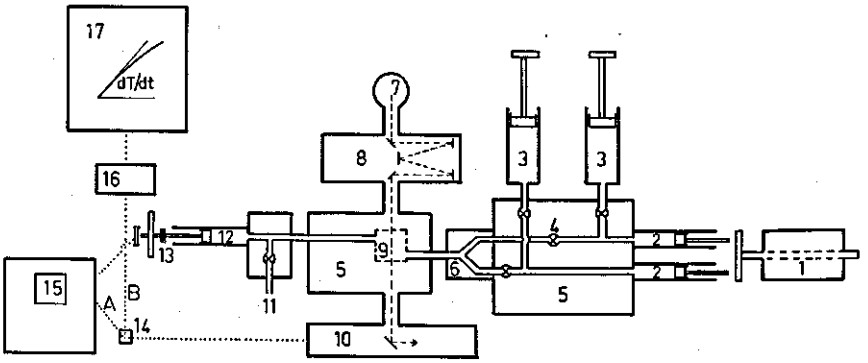


FIG. 3-6. Schematische afbeelding van de Durrum stopped flow spectrofotometer.

1. pneumatisch druksysteem
2. toevoerspuiten
3. voorraadspuiten
4. kraan
5. koelblok
6. mengkamer
7. lichtbron
8. monochromator
9. cel
10. lichtversterker
11. afvoer
12. eindspuit
13. stopblok
14. schakelaar
15. oscilloscoop
16. versterker
17. papierschrijver

heid van 5% transmissie over de gehele schaal, gemeten bij een golflengte van 662 nm in een 2 cm cel. De absolute waarde van de transmissie van het uitgangs-AgI-sol werd gemeten met behulp van een Unicam SP 600 spectrofotometer in een 1 cm cel bij 662 nm en een solconcentratie van 0,4 mMol/l. De hellingen van de geregistreerde transmissietijdcurven zijn een maat voor de vloksnelheid zoals deze in § 3.4. werd afgeleid.

3.5.5. *De nauwkeurigheid*

Bij elke elektrolytconcentratie werden de transmissie-tijd-curven, zoals in fig. 3–6 schematisch is weergegeven, steeds in zesvoud geproduceerd. Hierbij werd tussentijds de cel zo goed mogelijk gereinigd, door deze snel tenminste driemaal te verversen met nieuwe porties sol-zout mengsel. Van deze zes metingen werd steeds de gemiddelde waarde gebruikt.

Groter dan de hierbij optredende spreiding was echter de systematische verandering die eenzelfde sol na langere tijd te zien gaf. Ongeveer een maand na de bereiding bleek de reproduceerbaarheid van de vloksnelheden van een AgI-sol bij elke vergelijkbare elektrolytconcentratie in hetzelfde medium namelijk significant verminderd. Daarom werd steeds binnen vier weken weer een nieuw sol bereid, dat getoetst werd aan het vorige sol door het te vlokken met KNO_3 in waterig milieu. In totaal zijn hiertoe zes solen bereid in waterig milieu en twee solen in EG.

Fig. 3–7 geeft een beeld van de spreiding in de vloksnelheid van de voor diverse experimenten gebruikte solen in water, zoals in tabel 3–1 aangeduid.

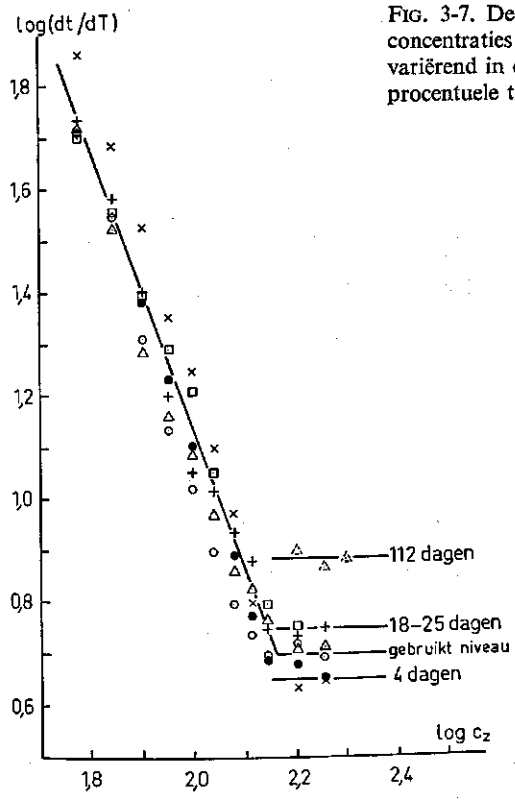


FIG. 3-7. De vloksnelheid bij verschillende KNO_3 concentraties van zes verschillende AgI-solen in water variërend in ouderdom van 4 tot 25 dagen. T is de procentuele transmissie.

TABEL 3-1. De AgI-solen waarvan vergelijkbare meetresultaten zijn weergegeven in fig. 3-7 werden gebruikt voor experimenten met:

△ = KNO_3	⊙ = $RbNO_3$
× = $Ba(NO_3)_2$	□ = $Mg(NO_3)_2$
+ = KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$	● = $RbNO_3$ en $Ba(NO_3)_2$

Uit berekeningen van de standaarddeviatie σ van de in fig. 3–7 aangegeven waarden van dt/dT bij elke elektrolytconcentratie, blijkt duidelijk dat deze spreiding bij de lagere elektrolytconcentraties (langzame vlokking) het grootst is. In tabel 3–2 worden deze σ-waarden (σ_y) vergeleken met de spreiding (σ_x) van de in zesvoud uitgevoerde bepalingen aan eenzelfde sol bij overeenkomstige elektrolytconcentratie. Bovendien worden ook de standaardfouten ($\sigma_{\bar{y}}$ resp. $\sigma_{\bar{x}}$) gegeven van de gemiddelden van deze bepalingen.

Hoewel de spreiding van de verschillende AgI-solen duidelijk groter is dan die van de zesvoudig uitgevoerde bepalingen met hetzelfde sol, blijft deze toch vooral in het snelle vlokgebied binnen de spreiding van eenzelfde sol ouder dan één maand. Zo was bijvoorbeeld de spreiding bij het sol gebruikt voor de experimenten met KNO_3 na 112 dagen in het snelle vlokgebied reeds toegenomen tot waarden van $\sigma_x > 1$.

TABEL 3-2. De reproduceerbaarheid van de verkregen meetresultaten van één sol vergeleken met die van verschillende solen. T is de procentuele transmissie.

	zesvoudige bepaling aan één AgI sol			*zes verschillende AgI-solen*		
conc. KNO_3 (mMol/l)	$\bar{x} = \left(\frac{dt}{dT}\right)_{gem.}$	$\sigma_x = \frac{x-\bar{x}}{\sqrt{5}}$	$\sigma(\bar{x}) = \frac{\sigma_x}{\sqrt{6}}$	$\bar{y} = \left(\frac{dt}{dT}\right)_{gem.}$	$\sigma_y = \frac{y-\bar{y}}{\sqrt{5}}$	$(\sigma_y) = \frac{\sigma_y}{\sqrt{6}}$
60	50,53	4,50	1,84	55,60	8,77	3,58
70	34,51	2,89	1,18	37,79	5,70	2,33
80	24,19	2,07	0,85	24,61	5,13	2,09
90	17,23	1,88	0,77	17,24	3,37	1,38
100	12,75	0,60	0,24	13,47	2,89	1,18
110	10,28	1,06	0,43	10,29	1,59	0,61
120	7,82	0,33	0,13	8,16	1,30	0,53
130	5,96	0,33	0,13	6,60	0,87	0,35
140	4,83	0,39	0,16	5,39	0,58	0,24
160	4,75	0,14	0,06	5,23	0,57	0,23
180	4,53	0,17	0,07	5,03	0,54	0,22

Resumerend kan worden vastgesteld dat de reproduceerbaarheid in de vloksnelheid van verschillende solporties weliswaar nog te wensen overlaat, maar dat dit nauwelijks invloed heeft op de stabiliteitsverandering als functie van de zoutconcentratie, zoals ook uit fig. 3–7 blijkt.

3.5.6. *De vlokproeven*

In verband met de beperkte tijdsduur waarbinnen een AgI-sol gebruikt kon worden, werden de vlokexperimenten in verschillende series uitgevoerd. De resultaten van deze series werden dan op elkaar afgestemd middels een standaardmeting met KNO_3 in water. Met één bepaald zout werd van eenzelfde voorraad sol achtereenvolgens de stabiliteit bepaald als functie van de zoutconcentratie in de verschillende media van zuiver water tot 90 gew. % EG.

Hierna werd in enkele van deze media de invloed van de zouten met één- en tweewaardige tegenionen nagegaan op de stabiliteit van eenzelfde solportie. Tevens werd bij deze experimenten de invloed van een dubbele solconcentratie getoetst. Speciaal in de EG-rijke media kon het vlokproces optisch beter gevolgd worden, indien een grotere solconcentratie werd gebruikt (steilere helling door grotere vloksnelheid).

Tenslotte werden enkele vlokexperimenten uitgevoerd in EG en EG-water mengsels aan solen bereid in EG. Deze metingen werden steeds uitgevoerd bij een solconcentratie van 0,4 mMol/l.

3.6. RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten van de vlokproeven zijn weergegeven in de figuren 3–8 tot en met 3–13. Hierin is dubbellogaritmisch uitgezet de reciproke waarde van de initiële extinctieverandering tegen de zoutconcentratie. Uit de figuren 3–8 en

3–9 blijkt dat de veel gebruikte simplificatie van een lineair verband redelijk klopt bij KNO_3 en $RbNO_3$. Ook blijkt duidelijk dat bij toenemende concentratie EG in het medium de extinctieverandering steeds langzamer verloopt, hetgeen ook te verwachten was met het oog op de toenemende viscositeit van het medium.

Opvallend is dat voor 1–1 elektrolyten tot en met 50 gew. % EG alle waarnemingen in het langzame vloktraject in de figuren praktisch op één rechte lijn liggen. Bij hogere EG-gehalten neemt de helling van de log dt/dE – log c_z curven toe met het EG-gehalte. Hierop wordt later teruggekomen.

Indien we de vlokwaarde op de gebruikelijke wijze definiëren als die zoutconcentratie, die bepaald wordt door het snijpunt van de rechten van de langzame en de snelle vlokking dan blijkt uit de figuren 3–8 en 3–9 dat bij toenemend EG-gehalte de vlokwaarden van KNO_3 en $RbNO_3$ naar elkaar toe gaan. Uit fig. 3–10 blijkt dat bij 100% EG deze beide vlokwaarden nagenoeg samenvallen.

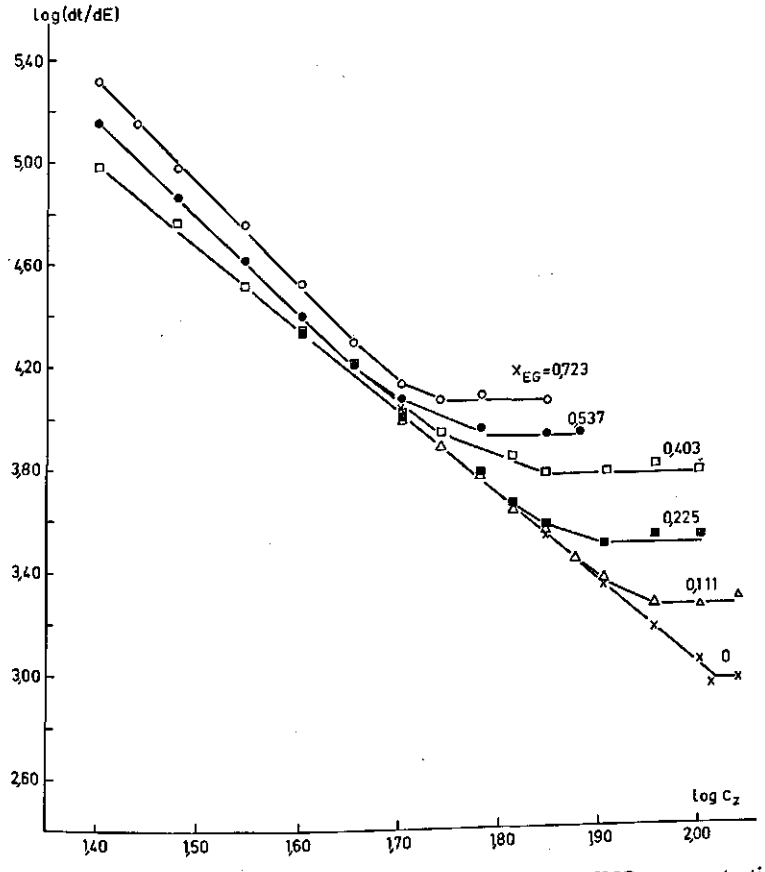


FIG. 3-8. De vloksnelheid van AgI-solen als functie van de KNO_3-concentratie in water-EG mengsels. pI = 4,6.

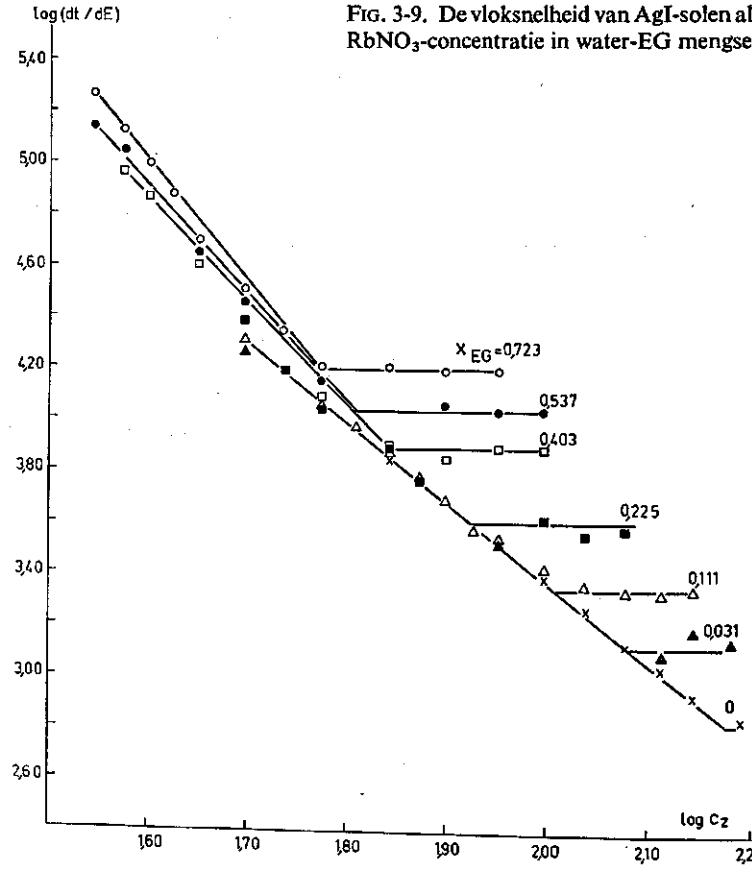


FIG. 3-9. De vloksnelheid van AgI-solen als functie van de $RbNO_3$-concentratie in water-EG mengsels. pI = 4,6.

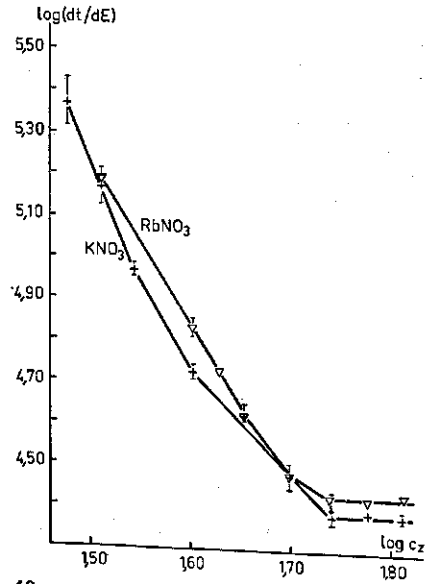


FIG. 3-10. De vloksnelheid van AgI-solen in EG als functie van de KNO_3- resp. $RbNO_3$-concentratie. pI = 4,6.

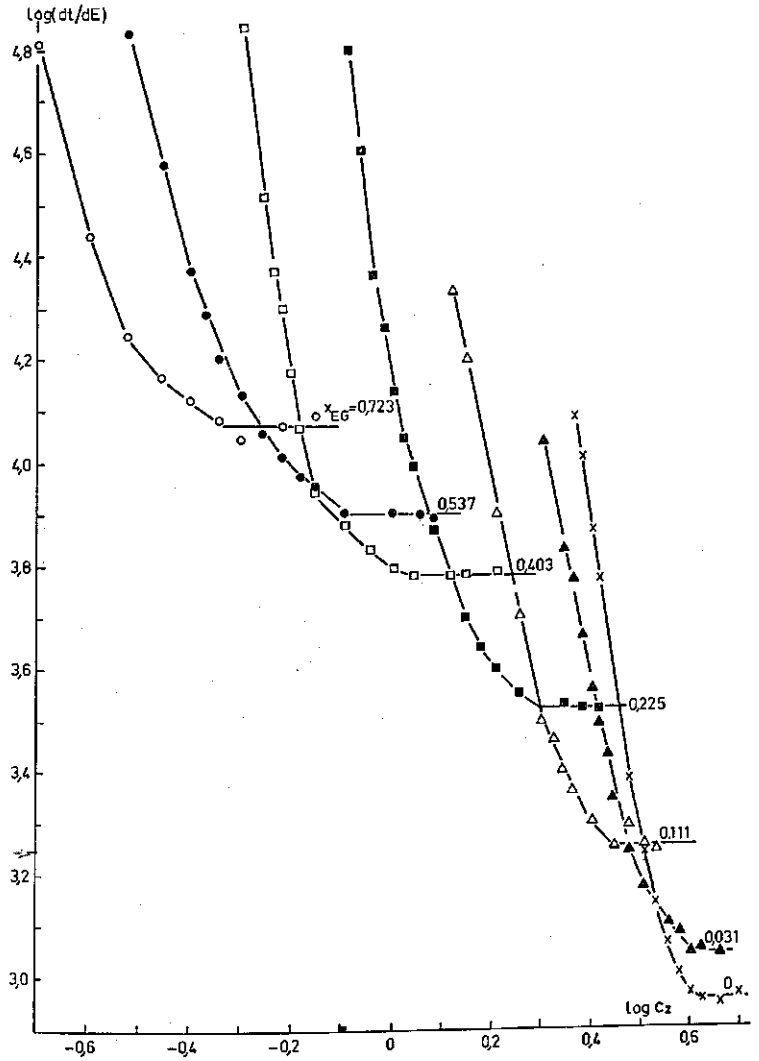


FIG. 3-11. De vloksnelheid van AgI-solen als functie van de $Ba(NO_3)_2$-concentratie in water-EG mengsels. pI = 4,6.

In de analoge grafieken voor $Ba(NO_3)_2$ en $Mg(NO_3)_2$ (fig. 3–11 en 3–12) is lineariteit tussen log dt/dE en log c_z in het langzame vloktraject niet zo duidelijk. Alleen bij de laagste zoutconcentraties wordt het verband enigszins lineair. Mogelijk is door de hogere valentie van de tegenionen het stabiliteitsgebied waarover gemeten kan worden zo beperkt, dat bijna uitsluitend dichtbij het snelle vloktraject gemeten kan worden. Men dient zich te realiseren dat ook bij éénwaardige tegenionen dichtbij het gebied van snelle vlokking eenzelfde kromming optreedt.

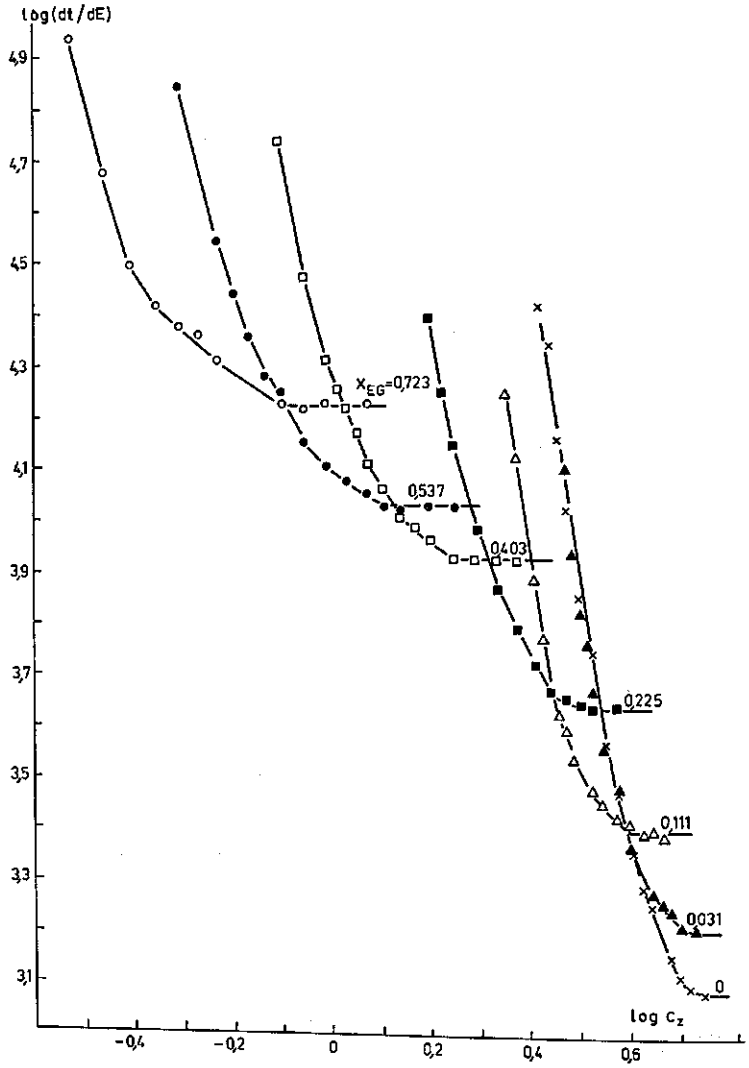


FIG. 3-12. De vloksnelheid van AgI-solen als functie van de $Mg(NO_3)_2$-concentratie in water-EG mengsels. pI = 4,6.

De resultaten in 100% EG, die in fig. 3–13 zijn weergegeven, maken een bepaling van de vlokwaarde volgens bovenstaande definitie praktisch onmogelijk. Dit betekent dat de vlokwaarde speciaal bij de tweewaardige tegenionen een moeilijk hanteerbaar stabiliteitscriterium is in EG.

Een kwantitatieve interpretatie van de experimentele resultaten is mogelijk door de waarnemingen met behulp van vgl. (3.32) te relateren aan vgl. (3.20). Hiertoe dient het niveau van de snelle vlokking, waarin de constante k_s een belangrijke rol speelt, bekend te zijn.

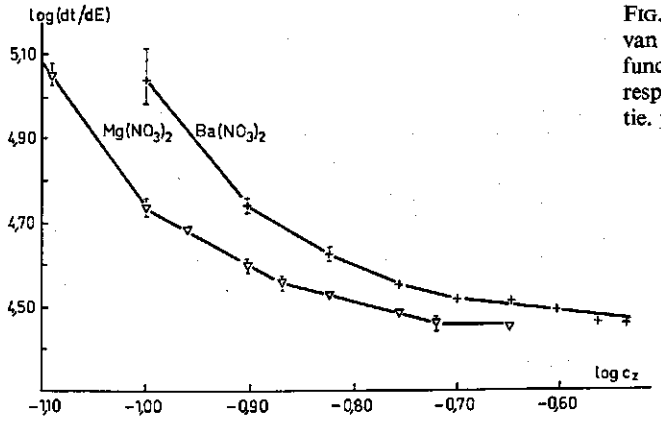


FIG. 3-13. De vloksnelheid van AgI-solen in EG als functie van de $Ba(NO_3)_2$- resp. $Mg(NO_3)_2$-concentratie. pI = 4,6.

3.6.1. *De constante voor snelle vlokking*

De stabiliteitsfactor W zoals gedefinieerd in vgl. (3.20) dient onder omstandigheden van snelle vlokking gelijk aan één te zijn. Dit gegeven te zamen met enkele parameters die in tabel 3–3 zijn samengevat, maakt het mogelijk om met behulp van vgl. (3.32) en (3.34a) waarden voor k_s te berekenen. In fig. 3–14 zijn deze uitgezet als functie van het gew. % EG. Ter vergelijking is ook de theoretische waarde van k_s volgens VON SMOLUCHOWSKI inclusief de hydrodynamische correctie en VAN DER WAALS-attractie (berekend m.b.v. vgl. (3.18)) ingetekend:

$$k_s = \frac{8kT}{3\eta} \int_0^\infty \frac{(u' + 2)^2 \, du'}{\beta(u') \exp[V_A/kT]} \tag{3.35}$$

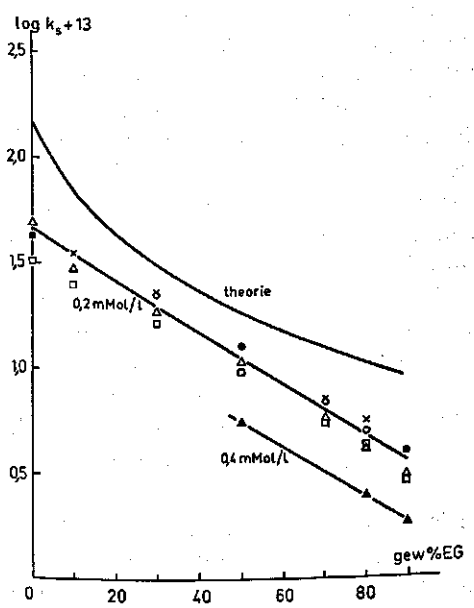


FIG. 3-14. De vloksnelheidsconstante k_s van AgI-solen als functie van het gew. % EG. De bovenste lijn geeft het m.b.v. vgl. (3–35) berekende verloop van k_s. De solen werden bereid in water.

TABEL 3-3. Enkele fysische constanten van EG-water mengsels bij 20 °C en de bijbehorende waarden van Q berekend volgens vgl. (3.30) met een deeltjesstraal voor AgI van $\bar{a}_{6,3}$ = 50 nm.

Gew. % EG	Mol % EG	Diël. const.	Viscositeit	Brekingsindex	Q
0	0	80,37	0,0010 (N.s.m.$^{-2}$)	1,3333	0,51
10	3,13	77,49	0,0022	1,3427	0,50
30	11,07	71,59	0,0052	1,3620	0,48
50	22,50	64,92	0,0090	1,3815	0,46
70	40,39	56,30	0,0134	1,4010	0,44
80	53,73	50,64	0,0157	1,4107	0,43
90	72,32	44,91	0,0182	1,4204	0,42
100	100,0	38,66	0,0214	1,4305	0,41

Een kwantitatieve aansluiting bij de VON SMOLUCHOWSKI-waarden voor k_s mag om verschillende redenen niet worden verwacht, o.a. door de polydispersiteit van ons systeem en de fouten die voortvloeien uit de toegepaste RAYLEIGH-benadering voor de berekening van de experimentele k_s. Uit een trendmatige vergelijking kunnen echter de volgende punten worden opgemerkt:

a. De verschillende zoutreeksen vertonen alle nagenoeg hetzelfde beeld als functie van het gew.% EG, zij het alleen op een wat verschillend niveau. Dit ligt niet zozeer aan het zout, maar meer aan de verschillende AgI-solen voor de diverse reeksen, zoals uit overlapexperimenten is gebleken. Mogelijk is dit toe te schrijven aan een voor dit doel nog onvoldoende reproduceerbaarheid tijdens de bereiding van de solen. Bovendien speelt de veroudering van het sol een belangrijke rol, vandaar dat een sol ook niet langer gebruikt werd dan één maand.

b. Indien de vlokking plaats vindt volgens een bimoleculair proces zoals in vgl. (3.22) tot uitdrukking komt, dan dient k_s onafhankelijk te zijn van de solconcentratie. Uit fig. 3–14 blijkt echter dat k_s berekend uit enkele experimenten met een solconcentratie van 0,4 mMol/l duidelijk lager is dan die van 0,2 mMol/l. Dit verschijnsel, dat ook bij zuiver monodisperse systemen wordt waargenomen, wijst op een defect in de kinetiek van de vlokking. KITCHENER e.a. (1968) merkten op dat metingen verricht aan monodisperse polystyreenlatices aantoonden, dat de experimenteel bepaalde vloksnelheidsconstante duidelijk daalde bij toenemende concentratie en grootte der deeltjes. Zij wezen op de mogelijkheid, dat de experimenteel bepaalde waarden voor de vloksnelheidsconstante alleen bij extrapolatie tot oneindige verdunning de theoretische waarde voor k_s kan benaderen. Hoewel wij door de polydispersiteit van ons systeem hier geen kwantitatieve uitspraak over kunnen doen, wijzen onze resultaten erop dat de concentratie-afhankelijkheid ook nog aanwezig is nadat de hydrodynamische correctie en VAN DER WAALS-attractie in rekening zijn gebracht.

c. De verschillen tussen de experimentele waarden voor k_s en de theoretische waarden zijn in alle gevallen het kleinst in de gemengde milieus tussen 20 en 60 gew.% EG. Dit kan erop wijzen dat niet de bulkviscositeit bepalend is voor

de diffusiesnelheid van geladen deeltjes en dat daarom de hydrodynamische correctie geen afdoende oplossing biedt. ERDEY-GRÚSZ e.a. (1968) wezen er reeds op dat EG een storende invloed kan uitoefenen op de microstructuur rond ionen in een waterige oplossing. Vergelijken we dit met de resultaten in fig. 2–2, waar een afname van het specifiek partieel volume tot $x_{EG} = 0{,}3$ duidde op een toenemende interactie tussen water en EG, dan is een verminderde solvatatie van AgI-deeltjes in EG-water mengsels niet ondenkbaar. De hogere waarden van de lokale viscositeit rond de geladen deeltjes in zuiver water en zuiver EG tengevolge van structuurvorming zouden dan verantwoordelijk kunnen zijn voor de relatief grootste afwijking van de theoretische waarde voor k_s. Uit fig. 3–15 blijkt dat de experimentele waarde voor k_s van de solen bereid in EG is teruggevallen tot ca. 10% van de waarde berekend volgens VON SMOLUCHOWSKI. Vergelijking met de theoretische betrekking berekend op 10% van de VON SMOLUCHOWSKI waarde (getrokken lijn) laat zien dat nu bij verdunning van het EG-sol met water de experimentele waarden voor k_s sterker toenemen dan voorspeld.
Mogelijk treedt nu water op als structuurbreker voor EG.

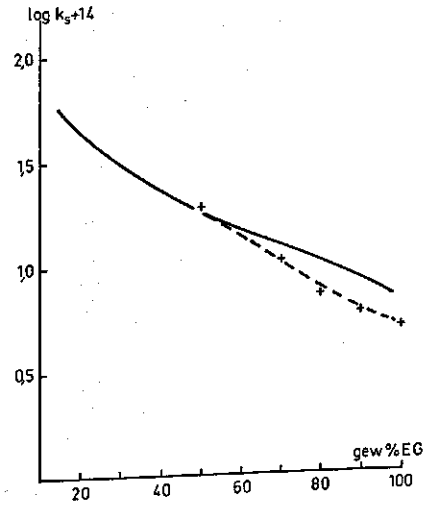


FIG. 3-15. De vloksnelheidsconstante k_s van AgI-solen bereid in EG als functie van het gew. % EG. De getrokken lijn is het tiende deel van het theoretisch verloop zoals berekend in fig. 3-14.

3.6.2. *De stabiliteitsfactor W*

Met de vloksnelheidsconstante k_s uit de figuren 3–14 en 3–15 als aanpassingsparameter is het nu mogelijk om met behulp van vgl. (3.22) de stabiliteitsfactor W te berekenen. Hiertoe werd de bij elk experiment bepaalde waarde voor k_s ingevuld in vgl. (3.32), waardoor zowel voor langzame als snelle vlokking de stabiliteitsfactor W kan worden berekend bij de verschillende zoutconcentraties van dat experiment.

Met de stabiliteitsfactor W bij langzame vlokking als uitgangspunt, kan de interpretatie beginnen met behulp van vgl. (3.20). Zoals in § 3.3. reeds werd uiteengezet vormt vgl. (3.20) de theoretische uitdrukking voor W gebaseerd

op de oorspronkelijke FUCHS-vergelijking, inclusief de verbeteringen van MCGOWN e.a. (1967) en HONIG e.a. (1971). Deze multiparametervergelijking werd door ons verder verfijnd en aangepast en wordt nu bepaald door:

- de aantalgemiddelde deeltjesstraal van het AgI-deeltje
- de dikte van de STERN-laag rond het deeltje
- de correctiefactor $\beta(u')$ op de diffusiecoëfficiënt
- de diëlektrische constante van het medium
- de concentratie en valentie van het tegenion
- de potentiaal ψ_d aan het buitenste HELMHOLTZ-vlak
- de HAMAKER-constante.

Van bovengenoemde parameters zijn reeds enkele bekend zoals de deeltjesstraal welke met behulp van elektronenmicroscopische tellingen bepaald is op 27,5 nm. De diëlektrische constante van water en EG-water mengsels wordt gegeven door AKERLÖF (1932) (zie tabel 3-3). De concentratie en valentie van het tegenion worden op grond van de resultaten in H. 2 voor de tweewaardige tegenionen gelijk gesteld aan concentratie en valentie van de toegevoegde ionen. Voor het zout KNO_3 bleek in H. 2 dat associatie in deze media niet te verwaarlozen is bij concentraties die voor de stabiliteit van belang zijn. In tabel 3-4

TABEL 3-4. De invloed van de associatieconstante op de effectieve ionconcentraties van KNO_3 in EG-water mengsels.

x_{EG}	K_A (l/Mol)	c (mMol/l)	$f_\pm$	α	αc (mMol/l)
0,403	8,22	37,5	0,7282	0,88	33,0
		40	0,7221	0,87	35,0
		45	0,7107	0,86	38,5
		50	0,7005	0,85	42,5
		60	0,6822	0,84	50,5
		70	0,6665	0,83	58,0
0,537	11,83	35	0,6996	0,85	30,0
		37,5	0,6926	0,85	32,0
		45	0,6736	0,83	37,5
		50	0,6625	0,82	41,0
		60	0,6428	0,81	48,5
0,723	18,31	35	0,6555	0,82	28,5
		37,5	0,6478	0,81	30,5
		40	0,6406	0,81	32,5
		45	0,6272	0,80	36,0
		50	0,6151	0,79	39,5
		55	0,6040	0,78	43,0
0,983	25,66	30	0,6131	0,81	24,5
		32,5	0,6035	0,80	26,0
		35	0,5945	0,80	28,0
		37,5	0,5860	0,79	29,5
		40	0,5781	0,79	31,5
		50	0,5504	0,77	38,5

worden de effectieve ionconcentraties van KNO_3 weergegeven. De correctiefactor $\beta(u')$ kan berekend worden met behulp van vgl. (3.17).

Er blijven thans nog drie parameters over, namelijk de dikte van de STERN-laag, de HAMAKER-constante en ψ_d. Eén hiervan kan als onbekende gekozen worden. Wij hebben daartoe ψ_d gekozen omdat deze grootheid de stabiliteit in sterke mate bepaalt en nauwelijks op directe wijze meetbaar is. De consequentie is dan, dat voor de STERN-laagdikte en de HAMAKER-constante zo goed mogelijke waarden dienen te worden gesubstitueerd.

Allereerst zal daarom worden getracht om bovengenoemde waarden vast te stellen. Vervolgens zal door numerieke integratie volgens vgl. (3.20) en iteratie tot de experimenteel bepaalde waarden voor W de potentiaal ψ_d worden opgelost.

3.6.3. *De dikte van de* STERN-*laag*

De bepaling van de dikte van de STERN-laag Δ zoals deze in vgl. (3.8) tot uitdrukking komt is nog een moeilijke zaak. Een tegenion wordt geacht tot de STERN-laag te behoren als het één watermolecuul met het AgI deelt, en tot de diffuse dubbellaag als dit niet meer zo is.

LIJKLEMA (1957) heeft een model voorgesteld voor het negatief geladen AgI/water-grensvlak, waarin het water aan het grensvlak een driedimensionale ijsstructuur heeft. Specifiek geadsorbeerde tegenionen nemen in dit model de plaats in van watermoleculen in een tetraëdrisch netwerk, waardoor de dikte van de binnenste HELMHOLTZ-laag bepaald wordt door de afstand van dichtste nadering van de gehydrateerde ionen ten opzichte van de middelpunten van de geadsorbeerde I^--ionen. Op grond van dit model, dat schematisch staat weergegeven in fig. 3–16 kan voor KNO_3 in water een dikte van de binnenste HELMHOLTZ-laag berekend worden van 0,445 nm en in EG 0,725 nm.

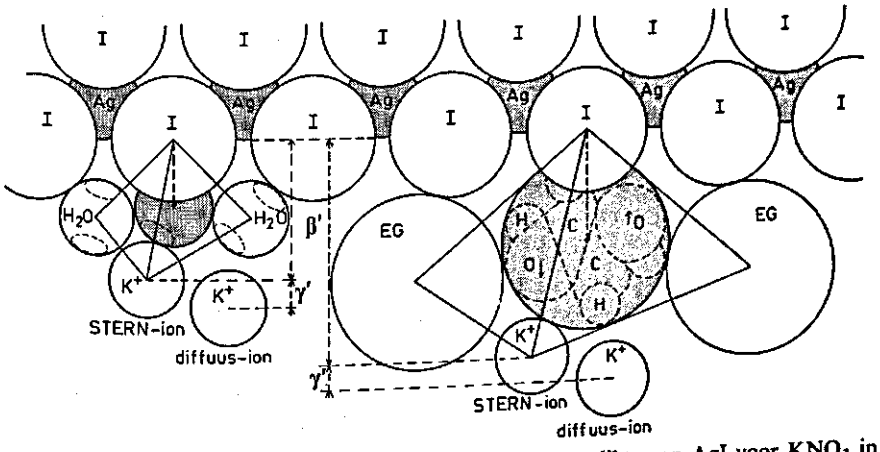


FIG. 3-16. Tetraëder-model ter berekening van de STERN-laagdikte aan AgI voor KNO_3 in water-EG mengsels. De afstand tussen een buitenste I^-- en een K^+-ion in de eerste laag is gedefinieerd als de dikte van de binnenste HELMHOLTZ-laag β'. De totale STERN-laagdikte bedraagt $\beta' + \gamma' = \Delta$.

In feite is ψ_d de potentiaal op de grens van de diffuse dubbellaag, d.w.z. ter plaatse van het eerste diffuse tegenion. Gezien vanuit het tetraëder model worden bovengenoemde waarden daarom verhoogd met $r(K^+)/\sqrt{2} \approx 0{,}095$ nm, zodat de afstand van dichtste nadering voor het diffuse K^+-ion (Δ) in water wordt bepaald op 0,54 nm en in EG op 0,82 nm.

Voor de berekening van deze afstand in de EG-water mengsels wordt geïnterpoleerd op basis van $\Delta\chi$ zoals deze in fig. 4–8 van het volgende hoofdstuk tot uitdrukking komt. Uit deze figuur blijkt dat reeds bij 80 gew.% EG een volledige verzadiging van EG rond het AgI-deeltje moet hebben plaatsgevonden. De afstand voor dichtste nadering van het diffuse K^+-ion wordt daarom vanaf 80 gew.% EG gesteld op $\Delta = 0{,}82$ nm.

Op analoge wijze wordt de afstand van dichtste nadering berekend voor het Rb^+-, Ba^{++}- en Mg^{++}-ion. Hiertoe werd ook voor het Ba^{++}-ion de in H. 4 bepaalde verschuiving van het ladingsnulpunt als basis genomen, terwijl voor Rb^+ werd geïnterpoleerd zoals bij het K^+-ion, en voor Mg^{++}, zoals bij het Ba^{++}-ion. De resultaten staan vermeld in tabel 3–5.

TABEL 3-5. De afstanden van dichtste nadering van diffuse ionen Δ (nm).

Gew. % EG	K^+	Rb^+	Ba^{++}	Mg^{++}	gebruikte stralen
0	0,540	0,570	0,575	0,420	$r(H_2O)$ = 0,138 nm
10	0,595		0,640	0,475	$r(K^+)$ = 0,133 nm
30	0,645	0,675	0,690	0,525	$r(Rb^+)$ = 0,147 nm
50	0,695	0,725	0,740	0,575	$r(Ba^{++})$ = 0,153 nm
70	0,765	0,795	0,810	0,645	$r(Mg^{++})$ = 0,082 nm
80	0,820	0,850	0,865	0,700	r(EG) = 0,310 nm
90	0,820	0,850	0,865	0,700	
100	0,820	0,850	0,865	0,700	

3.6.4. *De* HAMAKER-*constante*

Heel belangrijk voor een kwantitatieve interpretatie van de stabiliteitsgegevens is de grootte van de HAMAKER-constante. Omdat er tot dusver nog geen methode bestaat om de HAMAKER-constante met voldoende nauwkeurigheid te bepalen, zal ook de keuze van deze parameter een bepaalde onzekerheid in de interpretatie inbouwen.

Door optimalisering van de verschillende voor de stabiliteit belangrijke parameters berekenden VINCENT e.a. (1971) voor AgI in water een HAMAKER-constante $A_{1(2)} = 2{,}4 \times 10^{-20}$J. Dit is een waarde die nagenoeg overeenstemt met de berekende HAMAKER-constante volgens de microscopische theorie (DE BOER, 1936; HAMAKER, 1937). Een analoge berekening van $A_{1(2)}$ voor AgI in EG met de aanname dat de ionisatiepotentiaal $h\nu_0$ voor EG $\approx$ 10 eV (als goede benadering in vergelijking met de ionisatiepotentiaal van ethanol (10,5 eV) en die van ethaan (11,5 eV) (HANDBOOK, 1972)) toont aan dat vervanging van water door EG op de HAMAKER-constante praktisch geen invloed heeft. Zie hiertoe tabel 3–6. In deze berekening is de invloed van het medium verdisconteerd door te delen door de diëlektrische permeabiliteit bij optische frequenties (GREGORY, 1969).

TABEL 3-6. Berekening HAMAKER-constante voor H_2O resp. EG met behulp van de microscopische methode.

Formules: $A_{22} = \pi^2 q_2{}^2 \beta_{22}$ en $A_{11} = \pi^2 q_1{}^2 \beta_{11}$

$\beta = 3/4\, h\nu_0 \alpha^2$

$A_{1(2)} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 / n^2$

waarin:

		H_2O	EG
q	Aantal atomen (moleculen) per m^3	$3{,}34^7 \times 10^{16}$	$1{,}07^6 \times 10^{16}$
$h\nu_0$	Ionisatiepotentiaal (eV)	12,56	≈ 10
α	Polariseerbaarheid per m^3	$0{,}152 \times 10^{-29}$	$0{,}557 \times 10^{-29}$
A_{22}	HAMAKER-constante medium (J)	$3{,}89 \times 10^{-20}$	$5{,}35 \times 10^{-20}$
A_{11}	HAMAKER-constante AgI (J)	$1{,}58 \times 10^{-19}$	$1{,}58 \times 10^{-19}$
$\varepsilon_{r,\infty} = n^2$	Diëlektrische permeabiliteit bij optische frequenties	1,77	2,04
$A_{1(2)}$	HAMAKER-mengconstante (J)	$2{,}3 \times 10^{-20}$	$2{,}5 \times 10^{-20}$

Uit een overzichtstabel van LYKLEMA (1967b) van de verschillende waarden die in waterige oplossing voor AgI gebruikt worden blijkt, dat de volgens de microscopische theorie berekende waarde en de met verschillende experimenten bepaalde constanten binnen een factor 2 overeenstemmen, variërend van 2,5 tot $4{,}5 \times 10^{-20}$ J. Voor onze berekeningen hebben we op grond hiervan een waarde aangenomen van $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$ J.

3.6.5. *De berekening van de potentiaal ψ_d*

Zoals in de inleiding van dit hoofdstuk reeds werd uiteengezet dient de stabiliteitstheorie op enkele punten te worden aangepast. Zo werd reeds een correctie aangebracht op de diffusiesnelheid van twee deeltjes in elkaars nabijheid; maar ook werd erop gewezen dat door de aanwezigheid van een niet-diffuse STERN-laag rond de AgI-deeltjes de stabiliteit niet meer primair bepaald wordt door de potentiaal aan het fysisch grensvlak van het deeltje ψ_0, maar door de potentiaal van het buitenste HELMHOLTZ-vlak ψ_d. Dit had niet alleen consequenties ten aanzien van de potentiaal voor de berekening van de repulsie-energie, maar betekende ook dat het startpunt voor de berekening van deze repulsie-energie niet meer samenviel met dat voor de berekening van de attractie-energie.

De vraag werpt zich nu op of de FUCHS-integratie ter berekening van de stabiliteitsfactor W, zoals deze in vgl. (3.20) tot uitdrukking komt nog wel mag worden uitgevoerd tussen de kale deeltjeswanden. Hierbij wordt zeker een fout geïntroduceerd, omdat het potentiaalverloop in de STERN-laag niet meer door de POISSON-BOLTZMANN-vergelijking beschreven wordt. Bovendien is het, zoals in de inleiding reeds werd gesteld, nog zeer de vraag of de desorptie van ionen uit de STERN-laag wel kan plaatsvinden binnen de korte tijd waarover de deeltjesontmoetingen gemeten worden. Dit deed ons besluiten om, met betrekking tot de stabiliteit, het deeltje + STERN-laag als een eenheid te beschouwen.

Het zou dus voor de hand liggen om ook de integratie ter berekening van W vanaf het buitenste HELMHOLTZ-vlak uit te voeren. Echter tengevolge van de

sterke variatie in de dikte van de STERN-lagen volgens het in fig. 3–16 gekozen model zou het startpunt vrij willekeurig in de curve voor de interactie-energie komen te liggen, zoals blijkt uit fig. 3–17.

De totale interactie-energie, zoals deze in fig. 3–17 tot uitdrukking komt in de V_T/kT curve, is vergelijkbaar met een activeringsenergie. Dat wil zeggen dat wanneer de energie van een stel van twee deeltjes voldoende is om de top van de berg te vinden, deze ook verder zonder elektrostatische problemen elkaar kunnen ontmoeten. Dit betekent dat voor de berekening van de stabiliteitsfactor W alleen de totale interactie-energie vanaf oneindig tot de top van de berg relevant is.

Voor de tweewaardige tegenionen houdt dit in dat de deeltjes + STERN-lagen op dat punt nog geen contact hebben. Echter bij de eenwaardige tegenionen komt de top van de berg bij toenemend EG-gehalte steeds dieper in de STERN-laag te liggen. De deeltjes zouden dan tijdens de vlokking gedeeltelijk in elkaars STERN-lagen moeten penetreren, waarbij aanvankelijk nog een netto repulsie-energie bestaat. Uit H. 4 zal blijken dat de oppervlaktelading van de deeltjes bij een pI = 4,6 in 10^{-1} M KNO_3 ca. -4 $\mu C/cm^2$ bedraagt. Dit betekent omgerekend, bij de aanname dat 80% van de tegenlading zich in de STERN-laag bevindt, dat de ionendichtheid in de STERN-laag ca. 2 ionen per 10 nm^2 bedraagt, hetgeen wijst op voldoende ruimte voor penetratie van een ander deeltje.

In de tijd na de deeltjesontmoeting kan door desorptie van ionen uit de STERN-laag en heroriëntatie van de deeltjes ten opzichte van elkaar, daaruit een evenwichtssituatie ontstaan met een netto attractiekracht tussen de deeltjes. Dit alles kan betekenen dat de irreversibele primaire-minimumvlokking een langzamer proces is bij de éénwaardige tegenionen dan bij de tweewaardige ionen.

Reeds werd erop gewezen dat de vlokwaarde een moeilijk en subjectief stabiliteitscriterium is. Inmiddels zijn echter voldoende parameters vastgelegd om uit de gelijkstelling van vgl. (3.20) aan de experimentele waarde van W bij elke zoutconcentratie de stabiliteitsbepalende potentiaal ψ_d te berekenen. Hiertoe

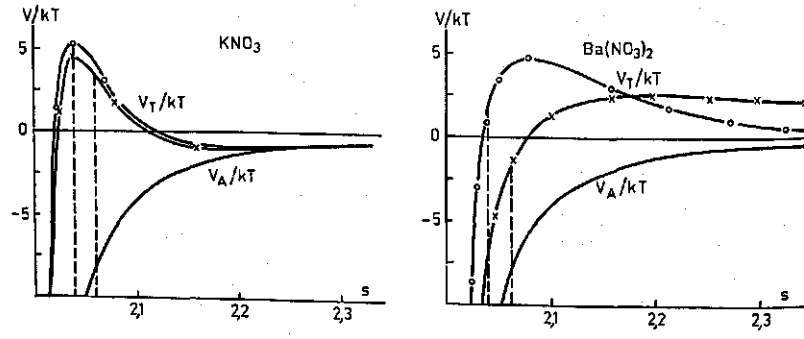


FIG. 3-17. De totale interactie-energie als functie van de afstand voor een AgI-sol in resp. water en EG. De bijbehorende STERN-laagdikten zijn weergegeven met de onderbroken lijnen.
○ = in water
× = in EG

werd met behulp van een IBM-computer door successieve benadering ψ_d opgelost uit vgl. (3.20) na numerieke integratie vanaf de top van de V_T/kT curven.

In H. 2 werd voor de zouten KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ geringe associatie aangetoond indien $x_{EG} > 0{,}3$. Er werd toen reeds gewezen op het feit dat de associatie van $Ba(NO_3)_2$ van weinig betekenis is bij de concentraties die gebruikt worden voor de stabiliteitsmetingen. De KNO_3-concentraties die nodig zijn om een AgI-sol te destabiliseren zijn echter één tot twee ordes hoger dan die van $Ba(NO_3)_2$. De invloed die de in H. 2 bepaalde associatieconstante heeft op de effectieve ionconcentraties van KNO_3 bij de stabiliteitsmetingen, zoals weerge-

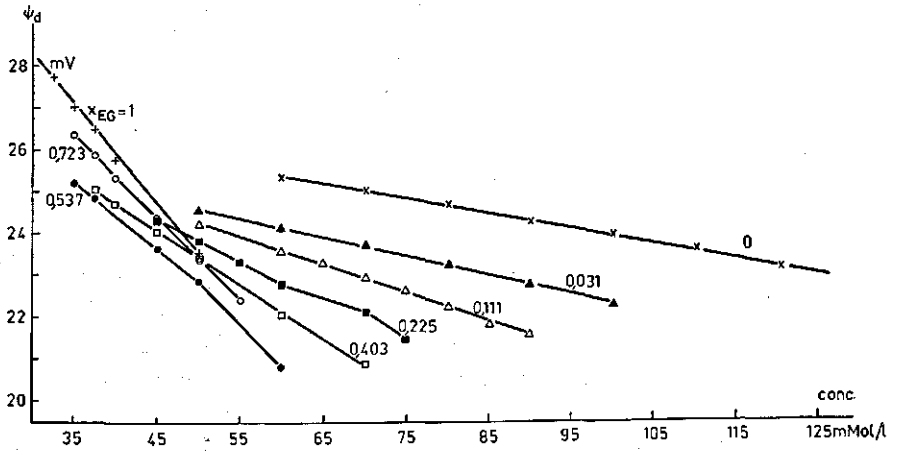


FIG. 3-18. De berekende waarden voor ψ_d bij verschillende KNO_3-concentraties in water-EG mengsels. $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$ J.

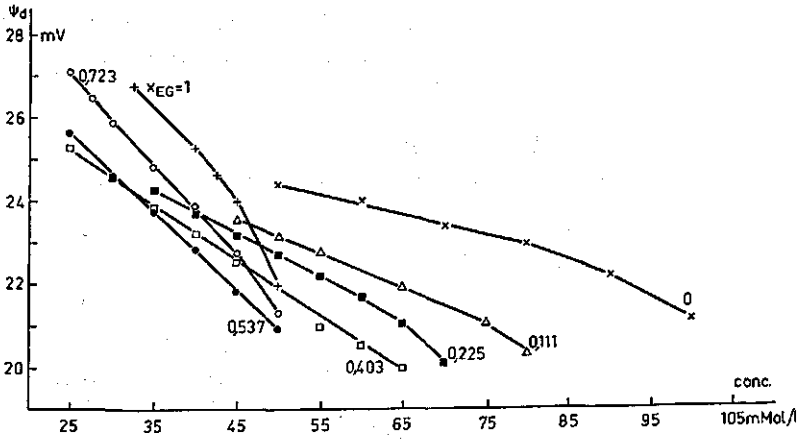


FIG. 3-19. De berekende waarden voor ψ_d bij verschillende $RbNO_3$-concentraties in water-EG mengsels. $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$ J.

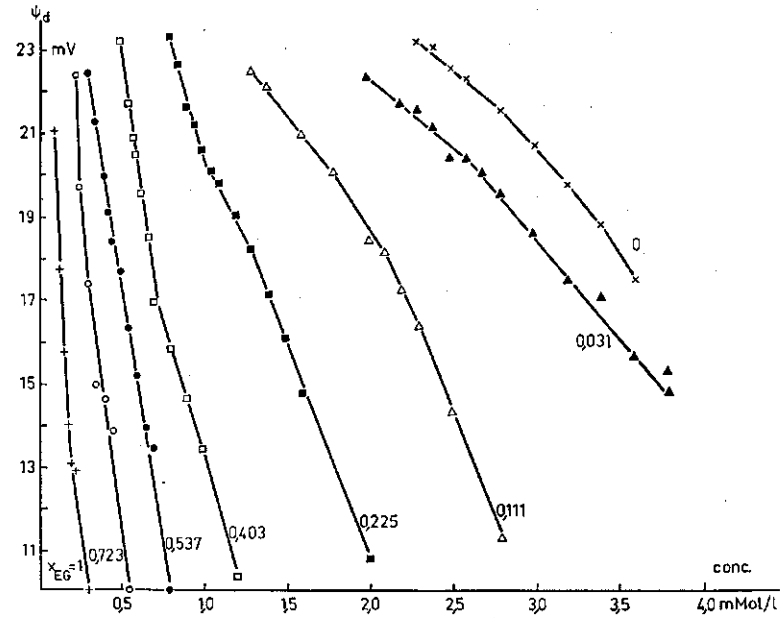


FIG. 3-20. De berekende waarden voor ψ_d bij verschillende $Ba(NO_3)_2$-concentraties in water EG mengsels. $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$ J.

geven in tabel 2–3, kan oplopen tot een associatiegraad $(1-\alpha)$ van 23% in 100% EG. Toch is de invloed hiervan op de te berekenen waarden voor ψ_d minder dan 1 mV, zoals blijkt uit tabel 3–7. Omdat deze verschillen duidelijk binnen de onzekerheidsmarges liggen van enkele andere parameters voor de berekening van ψ_d, zoals nog zal blijken, zullen de correcties tengevolge van ion-associaties verder niet in rekening worden gebracht. De resultaten van de ψ_d berekeningen zijn weergegeven in de figuren 3–18 t/m 3–21. Bij alle experimenten blijken tamelijk lage waarden voor ψ_d gevonden te worden, maar dit hangt samen met ons verbeterde model.

3.6.6. *De nauwkeurigheid van de potentiaal ψ_d*

De vraag werpt zich nu op hoe zeker we van de ψ_d-waarden kunnen zijn, m.a.w.

TABEL 3-7. De invloed van ionassociatie van KNO_3 op ψ_d in 100% EG.

c (mMol/l)	$\psi_d(c)$ (mV)	log W	αc (mMol/l)	$\psi_d(\alpha c)$ (mV)	$\psi_d(c)-\psi_d(\alpha c)$ (mV)
30,0	28,56	0,98	24,5	29,10	0,54
32,5	27,73	$0{,}77^5$	26,0	28,33	0,60
35,0	26,97	$0{,}57^5$	28,0	27,57	0,60
37,5	26,56	0,52	29,5	27,24	0,68
40,0	25,75	$0{,}33^5$	31,5	26,35	0,60
50,0	23,59	$0{,}09^5$	38,5	24,24	0,65

hoe gevoelig reageert ψ_d op het gekozen model en op de gekozen parameterwaarden. In de tabellen 3–8 en 3–9 worden de spreidingsmogelijkheden van ψ_d gegeven als functie van enkele grootheden onder de meest gevoelige omstandigheden (éénwaardige tegenionen in water).

TABEL 3-8. De invloed van enkele parameters op ψ_d.

c (mMol/l)	log W	Invloed $A_{1(2)}$ → ← Invloed Δ					Invloed $\beta(u')$	
		A	B	C	D	E	F	G
60	1,21	22,3	28,1	25,4	32,7	41,2	43,9	26,9
70	1,03[5]	21,9	27,8	25,0	33,0	42,3	45,0	26,6
80	0,87[5]	21,5	27,5	24,7	33,2	43,2	46,0	26,2
90	0,70	21,1	27,2	24,3	33,2	43,9	46,9	25,8
100	0,60	20,8	27,0	24,0	33,3	44,8	47,8	25,5
110	0,45	20,3	26,5	23,6	33,3	45,4	48,5	25,1
120	0,32	19,8	26,1	23,2	33,2	45,8	49,0	24,6

Berekend met behulp van gegevens van het experiment met KNO_3 in water met $\varepsilon_r = 80{,}37$; a = 27,5 nm en:
A. Δ = 0,54 nm; $A_{1(2)} = 2{,}4 \times 10^{-20}$; $\beta(u')$
B. Δ = 0,54 nm; $A_{1(2)} = 4{,}4 \times 10^{-20}$; $\beta(u')$
C. Δ = 0,54 nm; $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$; $\beta(u')$
D. Δ = 0,25 nm; $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$; $\beta(u')$
E. Δ = 0 nm; $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$; $\beta(u')$
F. Δ = 0 nm; $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$; zonder $\beta(u')$
G. Δ = 0,54 nm; $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$; zonder $\beta(u')$

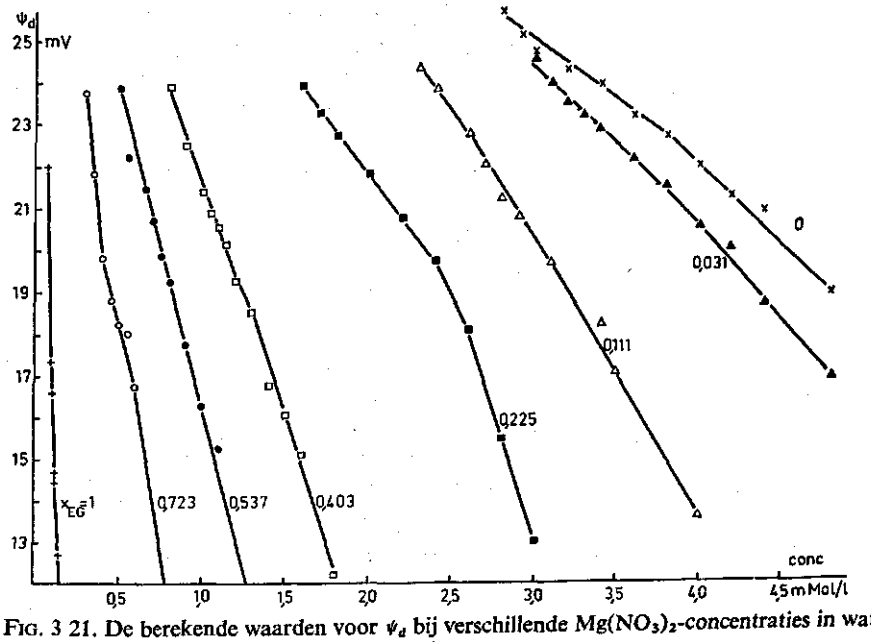


FIG. 3 21. De berekende waarden voor ψ_d bij verschillende $Mg(NO_3)_2$-concentraties in water-EG mengsels. $A_{1(2)} = 3{,}4 \times 10^{-20}$ J.

TABEL 3-9. De invloed van de deeltjesstraal en diëlektrische constante op ψ_d

c(mMol/l)	log W	a = 10 nm	a = 50 nm	a = 90 nm	a = 27,5 nm ε_r = 38,66	Δ = 0,82 nm a = 27,5 nm ε_r = 38,66
60	1,21	27,2	24,9	24,7	36,1	25,7
70	1,03[5]	26,3	24,8	24,6	35,4	24,6
80	0,87[5]	25,5	24,4	24,5	34,6	23,6
90	0,70	24,6	24,3	24,4	33,7	22,6
100	0,60	23,9	24,2	24,3	32,9	21,8
110	0,45	23,0	23,9	24,1	32,1	20,9
120	0,32	21,9	23,6	23,9	31,2	20,1

Berekend met behulp van gegevens van het experiment met KNO_3 in water en tenzij anders aangegeven: ε_r = 80,37; Δ = 0,54 nm; $A_{1(2)}$ = 3,4 × 10^{-20} J; inclusief $\beta(u')$.

Zo kennen we de HAMAKER-constante van AgI in waterig milieu met een onnauwkeurigheid van $\pm$ 1 × 10^{-20} J rond de gekozen waarde van $A_{1(2)}$. Uit de kolommen A, B en C van tabel 3–8 blijkt dat de invloed van de keuze van $A_{1(2)}$ op ψ_d dan $\pm$ 3 mV bedraagt.

Vergelijking van kolom C met kolom G toont de invloed van de diffusiecorrectiefactor $\beta(u')$ onder onze omstandigheden. Dit is een ongevoelige grootheid.

De keuze van de dikte van de STERN-laag heeft de sterkste invloed op de waarde voor ψ_d, zoals blijkt bij vergelijking van de kolommen C, D en E. De belangrijkste oorzaak voor de onzekerheid in ψ_d ligt dus bij de keuze van de STERN-laagdikte in de berekeningen. Vergelijk hiertoe ook de waarden die volgens de vroegere berekeningswijze gevonden werden in kolom F.

Bezien we het verloop van de verschillen bij toenemende zoutconcentratie, dan blijken deze zowel voor $A_{1(2)}$ als $\beta(u')$ nagenoeg constant te blijven. Echter bij verandering van de STERN-laagdikte gaat een daling van ψ_d met toenemende zoutconcentratie bij Δ = 0,54 nm zelfs over in een stijging binnen hetzelfde concentratietraject indien Δ = 0 nm. Op de invloed van de keuze van de STERN-laagdikte op ψ_d komen we in H.5 terug.

De invloed van de deeltjesstraal blijft ook beperkt tot enkele millivolts in ψ_d, zoals blijkt uit tabel 3–9. Bij deze berekeningen wordt er steeds van uitgegaan, dat het sol homodispers is of, indien dit niet het geval is, de aantalgemiddelde deeltjesstraal in de stabiliteitsformules gebruikt kan worden. COOPER (1972) wees erop dat de stabiliteit van een heterodispers sol aanzienlijk minder kan zijn dan op grond van de gemiddelde deeltjesstraal verwacht mag worden. Uit zijn berekeningen kan worden afgeleid dat een kolloïdale oplossing met een grootteverdeling als ons AgI-sol een stabiliteitsfactor W heeft, die onder onze omstandigheden 5 tot 10 maal lager is, dan op grond van de gemiddelde deeltjesstraal berekend wordt. Echter leidt een tienvoudige verhoging van W volgens onze berekeningen over het gehele stabiliteitstraject tot een constante verhoging van ψ_d met minder dan 2 millivolt. De invloed van de heterodispersiteit is dus van dezelfde grootteorde als de hydrodynamische correctie en werkt bovendien

in tegengestelde richting, zodat een zekere onderlinge compensatie optreedt. De belangrijkste invloedsfactoren op de hoogte van ψ_d vormen dus de onzekerheid in de dikte van de STERN-laag en de grootte van de HAMAKER-constante. Bezien we $d\psi_d/dc$ in de figuren 3–18 en 3–19, dan blijkt deze toe te nemen met toenemend EG-gehalte. Deze trend wordt gedeeltelijk veroorzaakt door de daling van de diëlektrische constante, zoals ook blijkt uit tabel 3–9, zesde kolom. Hierbij is voor het experiment van tabel 3–8, kolom C, de diëlektrische constante van water vervangen door die van EG. Bovendien blijkt uit kolom 7 in tabel 3–9, dat een lage diëlektrische constante in combinatie met een grotere STERN-laagdikte (zoals in 100% EG) ook deze toename van $d\psi_d/dc$ niet geheel kan verklaren. De oorzaak zal dus meer gezocht moeten worden in toenemende STERN-laaginvloeden, zoals specifieke adsorptie. De hogere waarden van $d\psi_d/dc$ van $Ba(NO_3)_2$ en $Mg(NO_3)_2$ houden hier ook verband mee. In H. 5 komen we hierop terug.

Opvallend is in de figuren 3–18 en 3–19 dat, na een dalende trend van ψ_a bij toenemend EG-gehalte, deze boven 70 à 80 gew.% EG weer gaat oplopen. Dit is echter een gevolg van het feit dat boven 70 gew.% EG de STERN-lading σ_m nagenoeg constant is (zie H. 5), terwijl over dit traject ook σ_0 constant is (zie fig. 4–3). Dit betekent dat dan ook de lading in de diffuse dubbellaag σ_d constant is. Volgens vgl. (3.2) moet dan bij dalende ε_r (toenemend EG-gehalte) ψ_d dus stijgen.

3.7. CONCLUSIE

In dit hoofdstuk werden de resultaten beschreven van stabiliteitsmetingen aan AgI-solen in media met variërend EG-gehalte van 0 tot 99,5% EG. Er werd gebruik gemaakt van een Stopped Flow spectrofotometer, waarin met behulp van zouten met één- resp. tweewaardige tegenionen de solen werden gedestabiliseerd.

Door toevoeging van EG was het mogelijk om de diëlektrische constante en de viscositeit van het medium te variëren. Vooral de diëlektrische constante is een belangrijke parameter in de stabiliteit, de viscositeit is meer van belang voor de snelheid van de vlokking.

Voor de interpretatie van de resultaten werd de DLVO-theorie op verschillende punten verbeterd. Zo werd ter berekening van de repulsie-energie de wandpotentiaal ψ_0 vervangen door de potentiaal van het buitenste HELMHOLTZ-vlak ψ_d. Tengevolge van de STERN-laag rond de deeltjes werd een verschillend aftelpunt gebruikt voor de repulsie- en attractie-energie. De dikte van de STERN-laag werd op grond van modelbeschouwingen vastgesteld.

De vlokwaarde werd niet meer gebruikt als stabiliteitscriterium, maar bij elke zoutconcentratie werd uit de experimentele stabiliteitsfactor W de potentiaal ψ_d opgelost, nadat alle overige parameters waren vastgesteld. Zorgvuldig werd nagegaan wat de invloed was van de diverse variabelen op de uiteindelijk verkregen waarden voor ψ_d.

Voor de interpretatie van W werd niet meer het fysisch deeltjescontact als het belangrijkste criterium aangehouden, maar de totale energie die nodig is voor een deeltje om de top van de interactie-energieberg te bereiken. Bovendien werd ter berekening van W een hydrodynamische correctie op de diffusiecoëfficiënt in rekening gebracht.

De resultaten gaven lagere waarden voor ψ_d dan voorheen werd verondersteld, welke voor de eenwaardige zouten, speciaal bij de hogere EG-gehalten een geringe stijging te zien gaven met toenemende x_{EG}.

In het vijfde hoofdstuk zullen deze waarden gecorreleerd worden met onder dezelfde omstandigheden gevonden waarden van de wandpotentiaal ψ_0 ter verkrijging van meer inzicht in de structuur van de STERN-laag.

4. DE DUBBELLAAG OP AgI BIJ AANWEZIGHEID VAN EG

4.1. Inleiding

Naast de stabiliteitsgegevens is voor een goed begrip van de deeltjeswisselwerking een analyse van de structuur van de dubbellaag rond AgI onder dezelfde omstandigheden onontbeerlijk.

Reeds werd door Mackor (1951b) en Bijsterbosch (1965) gevonden dat speciaal het binnenste deel van de dubbellaag sterk beïnvloed kan worden door toevoeging van niet-elektrolyten.

Om zich een beeld te kunnen vormen van de eigenschappen van de elektrische dubbellaag op AgI kan men m.b.v. potentiometrische titraties de oppervlaktelading bepalen als functie van de wandpotentiaal. Deze techniek werd reeds beschreven door de Bruyn (1942), van Laar (1952), Lijklema (1957) en Bijsterbosch (1965). Hierbij wordt gebruik gemaakt van het feit dat de adsorptie aan het grensvlak AgI/elektrolytoplossing reversibel is en dat lading en potentiaal bepaald worden door adsorptie van de potentiaalbepalende (p.b.) ionen Ag^+ en I^-. Dit resulteert in een oppervlaktelading σ_0, die als volgt kan worden gedefiniëerd:

$$\sigma_0 \equiv F(\Gamma_{Ag+} - \Gamma_{I-}) \tag{4.1}$$

waarin F de Faraday-constante is en Γ de adsorptie in Mol/cm^2 aan het grensvlak voorstelt. De wandpotentiaal ψ_0 t.o.v. een afgesproken referentie kan rechtstreeks gemeten worden m.b.v. AgI-elektroden.

In dit hoofdstuk zal een analyse plaatsvinden van de dubbellaagstructuur in de verschillende EG-water media, uitgaande van de oppervlaktelading gemeten als functie van de pAg $\equiv -\log c_{Ag+}$.

4.2. Fasegrens thermodynamica

Er zal een korte thermodynamische beschouwing gegeven worden over het grensvlak AgI/(EG-H_2O + elektrolyt). Het zal blijken dat hieruit belangrijke informatie verkregen kan worden over de waargenomen verschijnselen.

4.2.1. *Elektrochemie der meetcel*

Alle titraties werden uitgevoerd in een galvanische cel met een aantal verschillende fasegrenzen. Deze cel kan als volgt schematisch worden voorgesteld:

AgI-susp.

Pt | Hg | Hg_2Cl_2 | 0,1N KCl ⁞ brugvlst. ⁞ in EG-H_2O |AgI | Ag | Pt

1 2 3 4 diff. AgI/opl. 5 6

De brugvloeistof bestond uit: 1,75 N KNO_3 + 0,25 N $NaNO_3$. Volgens VAN LAAR (1955) onderdrukt dit mengsel de diffusie-potentiaal even efficiënt als KCl, en heeft dit het voordeel dat de suspensie niet verontreinigd wordt met chloride.

De celspanning E_{cel} is op elk moment gelijk aan:

$$E_{cel} = E_1 \text{ t/m } E_6 + E_{diff.} + E_{AgI/opl.} \tag{4.2}$$

Bij verandering van de concentratie aan p.b.-ionen en bij verandering van het EG-gehalte blijven bij constante temperatuur de potentiaalsprongen E_1 t/m E_6 constant. Bij gegeven EG-gehalte en zoutconcentratie in het medium kan ook $E_{diff.}$ bij goede benadering constant worden verondersteld, mits de bijdrage van de suspensiedeeltjes tot deze diffusiepotentiaal verwaarloosd mag worden.

$E_{AgI/opl.}$ kan worden gedefiniëerd als:

$$E_{AgI/opl.} \equiv \Phi^s - \Phi^l$$

waarin Φ^s de GALVANI-potentiaal is in de vaste fase en Φ^l die in de vloeibare fase.

Met bijvoorbeeld het Ag^+-ion als p.b.-ion kan de NERNST-vergelijking nu als volgt worden afgeleid.

De elektrochemische potentiaal van Ag^+ in de vaste fase is gedefinieerd als:

$$\mu^s_{Ag+} \equiv \mu^{0s}_{Ag+} + F\Phi^s$$

In oplossing geldt:

$$\mu^l_{Ag+} \equiv \mu^{0l}_{Ag+} + RT \ln a_{Ag+} + F\Phi^l$$

Bij evenwicht tussen vaste en vloeistof fase is:

$$\mu^s_{Ag+} = \mu^l_{Ag+}$$

of: $$\mu^{0s}_{Ag+} + F\Phi^s = \mu^{0l}_{Ag+} + RT \ln a_{Ag+} + F\Phi$$

zodat:

$$\Phi^s - \Phi^l = E_{AgI/opl.} = \frac{1}{F}\{\mu^{0l}_{Ag+} - \mu^{0s}_{Ag+} + RT \ln f_{Ag+}\} + RT \ln c_{Ag+} \tag{4.3}$$

Indien uitsluitend de concentratie aan p.b.-ionen wordt gevarieerd en $c_{zout} \gg c_{pb}$ dan kunnen de eerste drie termen van het rechterlid als constanten worden beschouwd. Indien men nu definieert:

$$\frac{1}{F}\{\mu^{0l}_{Ag+} - \mu^{0s}_{Ag+} + RT\ln f_{Ag+}\} \equiv E'_0(Ag) \tag{4.4}$$

dan is: $E_{AgI/opl.} = E'_0(Ag) + \frac{RT}{F}\ln c_{Ag+} = E'_0(Ag) - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,pAg$

Bij definiëring van: $E'_0(Ag) + E_{diff.} + E_1$ t/m $E_6 \equiv E''_0(Ag)$ wordt na invulling van vgl. (4.4):

$$E''_0(Ag) \equiv \text{Const.} + E_{diff.} + \frac{1}{F}\{\mu^{0l}_{Ag+} - \mu^{0s}_{Ag+} + RT\ln f_{Ag+}\} \tag{4.5}$$

zodat nu geldt:

$$E_{cel} = E''_0(Ag) - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,pAg \tag{4.6}$$

Analoog kan worden afgeleid voor het I^--ion als p.b.-ion:

$$E'_0(I) \equiv -\frac{1}{F}\{\mu^{0l}_{I-} - \mu^{0s}_{I-} + RT\ln f_{I-}\} \tag{4.7}$$

$$E''_0(I) \equiv \text{Const.} + E_{diff.} - \frac{1}{F}\{\mu^{0l}_{I-} - \mu^{0s}_{I-} + RT\ln f_{I-}\} \tag{4.8}$$

$$E_{cel} = E''_0(I) + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,pI \tag{4.9}$$

De vergelijkingen (4.6) en (4.9) vormen de basisvergelijkingen ter berekening van de titratiecurven.

4.2.2. *Het ladingsnulpunt van* AgI

Het ladingsnulpunt van AgI is die concentratie aan p.b.-ionen in oplossing waarbij de AgI-deeltjes juist ongeladen zijn. In het ladingsnulpunt zijn de geadsorbeerde hoeveelheden voor het Ag^+- en het I^--ion aan elkaar gelijk. Toch blijft dan nog een potentiaalsprong bestaan, tengevolge van dipool-oriëntatie en polarisatie in de fasegrens (χ). Met χ als enige potentiaalsprong geldt:

$$\Phi^s - \Phi^l = \chi$$

zodat voor vgl. (4.3) in het ladingsnulpunt geschreven kan worden:

$$\chi = E_{AgI/opl.} = E'_0(Ag) - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,pAg^0$$

of:

$$\chi = E_{\mathrm{AgI/opl.}} = E_0'(\mathrm{I}) + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,\mathrm{pI}^0$$

waardoor:

$$2\chi = \{E_0'(\mathrm{Ag}) + E_0'(\mathrm{I})\} - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,\{\mathrm{pAg}^0 - \mathrm{pI}^0\}$$

waarin $\mathrm{pI}^0 = \mathrm{pL} - \mathrm{pAg}^0$ met pL als negatieve logaritme van het oplosbaarheidsproduct van AgI.

Bij verandering van het EG-gehalte in de oplossing geldt dan:

$$2\Delta\chi = \{\Delta E_0'(\mathrm{Ag}) + \Delta E_0'(\mathrm{I})\} - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,\{\Delta\,\mathrm{pAg}^0 - \Delta\,\mathrm{pI}^0\} \tag{4.10}$$

Hierin zijn $\Delta\mathrm{pAg}^0$ en $\Delta\mathrm{pI}^0$ de verschuiving van het ladingsnulpunt op pAg- resp. pI-basis, tengevolge van verandering van het EG-gehalte. Indien we bovendien bij benadering $E_{\mathrm{diff.}}$ onafhankelijk stellen van het EG-gehalte in oplossing geldt:

$$\Delta E_0'(\mathrm{Ag}) = \Delta E_0''(\mathrm{Ag}) \quad \text{en} \quad \Delta E_0'(\mathrm{I}) = \Delta E_0''(\mathrm{I})$$

zodat vgl. (4.10) dan vereenvoudigd mag worden tot

$$\Delta\chi = \tfrac{1}{2}\,\{\Delta E_0''(\mathrm{I}) + \Delta E_0''(\mathrm{Ag})\} + 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,\{\Delta\,\mathrm{pI}^0 - \Delta\,\mathrm{pAg}^0\} \tag{4.11}$$

Met behulp van vgl. (4.11) kan een schatting gemaakt worden van $\Delta\chi$ uit de experimentele gegevens.

4.2.3. *De adsorptie aan* AgI

Veel informatie over de adsorptie aan het grensvlak AgI/(EG-H_2O + elektrolyt) kan verkregen worden uit de adsorptievergelijking van GIBBS. Deze luidt voor reversibele adsorptie:

$$\mathrm{d}\gamma = -\,S\mathrm{d}T - \sum_i \Gamma_i\,\mathrm{d}\mu_i \tag{4.12}$$

waarin: γ = GIBBS vrije energie per oppervlakte-eenheid
S = entropie per oppervlakte-eenheid
Γ_i = oppervlakte overschot van component i
μ_i = thermodynamische potentiaal van component i.

Omdat gewerkt werd bij constante temperatuur kan de eerste term vervallen, waardoor vgl. (4.12) uitgeschreven kan worden tot:

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i = -\Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O} - \Gamma_{EG} d\mu_{EG} - \Gamma_{AgI} d\mu_{AgI} + \\ - \Gamma_{AgNO_3} d\mu_{AgNO_3} - \Gamma_{KI} d\mu_{KI} - \Gamma_{KNO_3} d\mu_{KNO_3} \quad (4.13)$$

In vgl. (4.13) zijn niet alle μ_i-waarden onafhankelijk van elkaar wegens de GIBBS-DUHEM relatie:

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad (4.14)$$

waarin x_i = molfractie van i.
Uit vgl. (4.14) lossen we $d\mu_{H_2O}$ op en elimineren deze uit vgl. (4.13):

$$d\gamma = -\left(\Gamma_{EG} - \Gamma_{H_2O} \frac{x_{EG}}{x_{H_2O}}\right) d\mu_{EG} - \left(\Gamma_{AgI} - \Gamma_{H_2O} \frac{x_{AgI}}{x_{H_2O}}\right) d\mu_{AgI} \quad (4.15)$$

Definieert men het oppervlakteoverschot Γ_i ten opzichte van water als:

$$\Gamma_i^{(w)} \equiv \Gamma_i - \Gamma_{H_2O} \frac{x_i}{x_{H_2O}}$$

dan kan vgl. (4.15) eenvoudiger geschreven worden als:

$$d\gamma = -\Gamma_{EG}^{(w)} d\mu_{EG} - \Gamma_{AgI}^{(w)} d\mu_{AgI} - \Gamma_{AgNO_3}^{(w)} d\mu_{AgNO_3} - \Gamma_{KI}^{(w)} d\mu_{KI} + \\ - \Gamma_{KNO_3}^{(w)} d\mu_{KNO_3} \quad (4.16)$$

Bij constante temperatuur geldt: $d\mu_{AgI} = 0$. Bovendien zijn enkele andere termen in vgl. (4.16) ook niet onafhankelijk van elkaar, zoals blijkt uit het evenwicht bij de bereiding van AgI-suspensie:

$$d\mu_{KI} + d\mu_{AgNO_3} = 0 + d\mu_{KNO_3} \quad (4.17)$$

Met behulp van de vergelijking (4.17) kan vgl. (4.16) omgewerkt worden tot:

$$d\gamma = -\Gamma_{EG}^{(w)} d\mu_{EG} - (\Gamma_{KI}^{(w)} + \Gamma_{KNO_3}^{(w)}) d\mu_{KNO_3} + \\ + (\Gamma_{KI}^{(w)} - \Gamma_{AgNO_3}^{(w)}) d\mu_{AgNO_3} \quad (4.18)$$

Hierin kan men schrijven:

$\Gamma_{KI}^{(w)} + \Gamma_{KNO_3}^{(w)} = \Gamma_{K^+}^{(w)}$; het surplus aan K^+-ionen in het grensvlak, ontstaan door positieve adsorptie van K^+ als KI en negatieve adsorptie van K^+ als KNO_3.

$\Gamma_{KI}^{(w)} - \Gamma_{AgNO_3}^{(w)} = -\frac{\sigma_0}{F}$; waarin σ_0 = de oppervlaktelading ten gevolge van adsorptie van p.b.-ionen volgens vgl. (4.1).

$d\mu_{AgNO_3} = d\mu_{Ag^+} + d\mu_{NO_3^-}$; maar in geval $c_{KNO_3} \gg c_{AgNO_3}$ is $d\mu_{NO_3^-} \approx 0$ zodat $d\mu_{AgNO_3} = d\mu_{Ag^+}$. Bovendien is dan ook f_{Ag^+} constant, zodat $d \ln a_{Ag^+} = d \ln c_{Ag^+} = -2{,}3 \times$ dpAg. Hieruit volgt dan:

$$d\mu_{AgNO_3} = d\mu_{Ag^+} = -\ 2{,}3\ RT\,\mathrm{dpAg}.$$

Door deze identificatie met de experimentele variabelen gaat vgl. (4.18) over in:

$$d\gamma = -\ \Gamma_{EG}^{(w)}\,d\mu_{EG} + \Gamma_{K^+}^{(w)}\,d\mu_{KNO_3} + \sigma_0\,\frac{RT}{F}\,\mathrm{dpAg} \tag{4.19}$$

Uit vgl. (4.19) volgt:

$$d\gamma = \left(\sigma_0\,\frac{RT}{F}\,\mathrm{dpAg}\right)_{\mu_{EG},\mu_{KNO_3}} \tag{4.20}$$

De differentiële capaciteit C is gedefiniëerd als:

$$C \equiv d\sigma_0/d\psi_0 \tag{4.21}$$

Kruisdifferentiëren tussen de eerste en derde term van vgl. (4.19) geeft:

$$\frac{RT}{F}\left(\frac{d\sigma_0}{d\mu_{EG}}\right)_{\mu_{KNO_3},\mu_{Ag^+}} = -\left(\frac{d\Gamma_{EG}^{(w)}}{\mathrm{dpAg}}\right)_{\mu_{KNO_3},\mu_{EG}} \tag{4.22}$$

Indien het EG-water mengsel zich ideaal gedraagt, zoals TRIMBLE en POTTS (1935) vonden uit dampspanningsmetingen, geldt:

$$d\mu_{EG} = RT\,d\ln x_{EG} \tag{4.23}$$

Invulling van vgl. (4.23) in vgl. (4.22) geeft:

$$\frac{1}{F}\left(\frac{d\sigma_0}{d\ln x_{EG}}\right)_{\mu_{KNO_3},\mu_{Ag^+}} = -\left(\frac{d\Gamma_{EG}^{(w)}}{d\,\mathrm{pAg}}\right)_{\mu_{KNO_3},x_{EG}} \tag{4.24}$$

Door integratie van vgl. (4.24) als functie van pAg is het mogelijk om inzicht te krijgen in de adsorptie van EG t.o.v. die van water met betrekking tot een bepaald aftelpunt:

$$(\Gamma_{EG}^{(w)})_{pAg} - (\Gamma_{EG}^{(w)})_{pAg^m} = -\frac{1}{F}\int_{pAg^m}^{pAg}\left(\frac{d\sigma_0}{d\ln x_{EG}}\right)_{\mu_{KNO_3},pAg,}\,d\,\mathrm{pAg} \tag{4.25}$$

Hierin is pAg^m de pAg-waarde bij dat aftelpunt.
In § 4.5.3. komen we terug op de experimentele uitwerking van vgl. (4.25).

4.3. EXPERIMENTEEL

Alle titraties werden uitgevoerd in een opstelling zoals schematisch is weergegeven in fig. 4–1. De concentratie aan p.b.-elektrolyt in de meetoplossing werd gevarieerd door toevoeging van bekende kleine hoeveelheden $AgNO_3$ resp. KI. De veranderde celspanning ten gevolge van de concentratieveranderingen aan p.b.-elektrolyt werd geregistreerd met een vijftal reversibele Ag/AgI-elektroden ten opzichte van een 0,1 N KCl-calomelelektrode.

De verandering van het potentiaalverschil tussen de Ag/AgI-elektroden en de oplossing is gelijk aan die tussen de suspensiedeeltjes en de oplossing. De AgI-suspensie is aanwezig om een zo groot mogelijk adsorberend oppervlak te verkrijgen.

4.3.1. *Bereiding van de elektroden*

De Ag/AgI-elektroden werden bereid volgens het voorschrift van BROWN (1934). Hiertoe werd een stel draadvormige Pt-elektroden, elk met een lengte van 1 cm en een diameter van 0,05 cm, gedurende twee uur gereinigd in warm geconcentreerd HNO_3. Vervolgens werd na grondig afspoelen met dubbel gedestilleerd water verzilverd in een 1% $KAg(CN)_2$-oplossing gedurende 2 uur bij een stroomdichtheid van ca. 2,5 mA/cm^2. Na wederom grondig afspoelen werden de elektroden gejodeerd gedurende een half uur in een 2% KI-oplossing bij dezelfde stroomdichtheid. Hierna werden deze gedurende 3 dagen verouderd bij 80°C in een oplossing van 10^{-4} N KI. Het onderlinge verschil in standaardpotentiaal E_0'' van de voor gebruik geschikte elektroden bedroeg niet meer dan 0,5 mV.

De bereiding van de 0,1 N KCl-calomelelektrode geschiedde op de klassieke wijze door calomel in een mortier intensief te mengen met gezuiverd kwik en tot een pasta van egaal grijze kleur te wrijven met 0,1 N KCl-oplossing. In een glazen buis, doorboord met platinadraad, werd het calomel-kwikmengsel aangevuld met 0,1 N KCl. De potentiaal van deze elektrode werd gedurende enkele dagen gecontroleerd ten opzichte van een Electrofact verzadigde KCl-calomelelektrode. Indien het verloop van de elektrode minder dan 0,3 mV in twee dagen was, werd hij goed bevonden.

4.3.2. *Reagentia*

Voor de bereiding van de Ag/AgI-elektroden werd gebruik gemaakt van z.g. AgI-water dat werd verkregen op een wijze als in H. 3 beschreven. Het EG werd op dezelfde wijze gezuiverd als in H. 2 is beschreven.

$AgNO_3$- en KI-zouten waren van p.a. kwaliteit en werden betrokken van Union Chimique Belge S.A.. Ter bereiding van de indifferente elektrolytoplossingen werd KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ gebruikt van p.a. kwaliteit (Baker analyzed reagents). Al deze zouten werden zonder verdere zuivering gebruikt.

De bereiding van de AgI-suspensie vond op dezelfde wijze plaats als door BIJSTERBOSCH (1965) werd beschreven. Na bereiding werd het precipitaat verschillende malen gewassen met AgI-water en gedurende 3 dagen verouderd

bij 80°C in een oplossing van 10^{-5} N KI, teneinde een constant oppervlak te behouden.

De bereiding van de suspensies in zuiver EG vond op dezelfde wijze plaats, maar nu in de Labconco Fiberglass Controlled Atmosphere Glove Box zoals in H. 3 beschreven. Na de bereiding vond ook in deze kast de veroudering plaats gedurende 3 dagen bij 80°C. Voor elke titratie werd ook de vulling van het titratievat in deze kast uitgevoerd. Het watergehalte, volgens KARL FISCHER bepaald, bedroeg na de titratie minder dan 0,5 gew.%.

4.3.3. *Bepaling van het suspensiegewicht*

Het drooggewicht van AgI werd indirect bepaald. Uitgaande van het feit dat bij kamertemperatuur de dichtheid van water 1000 kg/m³ bedraagt en de dichtheid van AgI d_{AgI} 5670 kg/m³ is, was de procedure hierbij als volgt:

Allereerst werd een maatkolf van 100 ml gevuld met AgI-water en gewogen (A gr.). Hierna werd een bepaald volume van dit water vervangen door een zelfde volume bevattende ca. 10 gr. AgI en wederom gewogen (B gr.). Het drooggewicht van het AgI (x gr.) volgt dan uit:

$$x = \frac{B-A}{1-(d_w/d_{AgI})} \quad \text{waarin } d_w \text{ de dichtheid van water is}$$

4.3.4. *De titratieopstelling*

Deze is schematisch weergegeven in fig. 4–1.

4.3.4.1. Het titratievat

De titraties werden uitgevoerd in een Pyrex cuvet met een inhoud van 400 ml. Deze werd afgesloten met een Perspex deksel, voorzien van openingen voor zoutbrug, Ag/AgI-elektroden, roerder en voor de dosering.

4.3.4.2. Het roeren

Het roeren tijdens de instelling van het evenwicht vond plaats met een dusdanige snelheid, dat alle suspensiedeeltjes juist los van de bodem kwamen. Vóór iedere aflezing werd de roermotor stopgezet, waarna steeds precies 1 minuut gewacht werd (ook in EG) om de suspensie voldoende gelegenheid te geven om te bezinken. Eventuele storingen ten gevolge van het suspensie-effect tijdens het aflezen van de celspanning zijn hierdoor steeds vermeden. Het verschil tussen roerend en stilstaand meten bedroeg overigens in het algemeen niet meer dan 2 à 3 mV.

4.3.4.3. Thermostatisering

De temperatuurregeling vond plaats door het titratievat in een Perspex thermostaatbad te plaatsen, waarin het water door circulatie vanuit een Colora Ultrathermostat op 20 ± 0,1°C werd gehouden. De referentie-elektrode werd niet gethermostatiseerd, omdat de temperatuursinvloed van een 0,1 N KCl-calomelelektrode slechts 0,09 mV/°C bedraagt (IVES en JANZ, 1961).

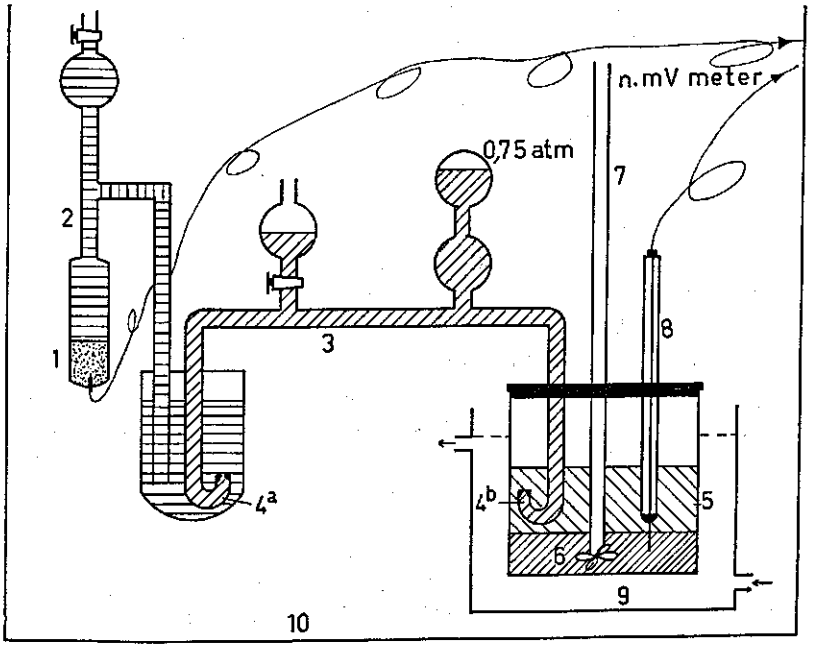


FIG. 4-1. Schema van de titratie-opstelling
1. 0,1 N KCl-calomelelektrode
2. 0,1 N KCl
3. zoutbrug met VAN LAAR-mengsel
4a, 4b. VAN LAAR-capillairen
5. titratievat
6. AgI-suspensie in oplossing
7. roerder
8. Ag/AgI-elektroden (5×)
9. thermostaatbad
10. kooi van FARADAY

4.3.4.4. De zoutbrug

De zoutbrug was aan beide uiteinden voorzien van een speciaal geconstrueerd capillair (VAN LAAR, 1955). De totale elektrische weerstand over beide capillairen werd door etsen van de glazen capillairbuisjes op maximaal 1,2 MΩ ingesteld. Hierbij werd het capillair met de hoogste weerstand in de meetoplossing geplaatst, om vloeistof-lekverliezen in de oplossing tot een minimum te beperken.

De brugvloeistof stond steeds onder een overdruk van 0,75 atm. om de grens tussen de twee oplossingen met verschillende concentratie buiten het capillair te houden. Hierdoor werd getracht de diffusiepotentiaal zo constant mogelijk te houden en verstoppingen van het capillair door suspensiedeeltjes te voorkomen. Ter controle op verstoppingen werd regelmatig de weerstand over beide capillairen gemeten m.b.v. een Philips PR 9500 weerstandsmeter. In geval van ernstige verstopping werden de capillairen gereinigd met bichromaat-zwavelzuur.

4.3.4.5. De potentiaalmeting

De potentiometer, die gebruikt werd voor de meting van de celspanning was een Electrofact mV/pH-meter, type 36.200/N. De afleesnauwkeurigheid bedroeg 0,1 mV.

Met uitzondering van de potentiometer was de gehele opstelling geplaatst in een metalen kast om elektrische zwerfstromen uit te sluiten. Omdat in het systeem over vrij hoge weerstanden gemeten moest worden was tijdens de metingen de kast altijd geheel gesloten (kooi van FARADAY). Ook de glazen cuvetwand diende aan de buitenkant droog te zijn om lekstromen langs het glas te voorkomen.

4.3.5. *Uitvoering der titraties*

Alle titraties werden uitgevoerd in oplossingen met een concentratie aan indifferent elektrolyt van 10^{-1} M KNO_3 resp. 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. Deze concentraties werden gekozen omdat ze in de nabijheid liggen van de vlokwaarden van de AgI-solen met deze zouten bij verschillende gehalten aan EG (zie H. 3).

Voor de berekening van de titratiecurven werd gebruik gemaakt van vgl. (4.6) resp. (4.9). Voorafgaande aan elke titratie werden de E_0''-waarden in vgl. (4.6) en (4.9) bepaald door meting van E_{cel} bij enkele bekende pAg's resp. pI's. Omdat de concentratie aan p.b.-elektrolyt tijdens een titratie nooit hoger werd dan 10^{-4} N, werd de activiteitscoëfficiënt vrijwel uitsluitend bepaald door het indifferent elektrolyt. De E_0''-waarden werden tijdens een titratie daarom constant verondersteld. Alle titraties werden uitgevoerd bij 20 $\pm$ 0,1 °C, bij welke temperatuur de factor 2,3 RT/F = 58,16 mV bedraagt.

Voor iedere titratie werd ca. 10 gr. AgI-suspensie (drooggewicht) gebruikt. Deze suspensie werd hierna zeer voorzichtig vijf maal gewassen met een oplossing van de gewenste indifferent elektrolytconcentratie en het gewenste EG-gehalte. Vervolgens werd een afgewogen hoeveelheid van deze oplossing in het meetvat gebracht en hieruit het zuivere vloeistofgewicht berekend.

Door toevoeging van een bekende hoeveelheid 10^{-2} N KI werd de celspanning op ca. −200 mV gebracht. Na evenwichtsinstelling werd E_{cel} afgelezen en m.b.v. een micropipet werd nu een kleine hoeveelheid 10^{-2} N $AgNO_3$ toegevoegd, waarna opnieuw bij evenwicht E_{cel} werd geregistreerd; zo werd doorgetitreerd tot deze ca. +200 mV bedroeg. De evenwichtsinstelling per toevoeging duurde, afhankelijk van de lading van het AgI en het EG-gehalte van de oplossing, van één tot acht uur. Het evenwichtscriterium hierbij was een gemiddelde potentiaalverandering over vijf elektroden van minder dan 0,1 mV/15 min.

Uit de verandering van E_{cel} kan de verandering in het GALVANI-potentiaalverschil AgI/oplossing berekend worden met behulp van vgl. (4.6) of (4.9). In het betreffende medium kan door opstelling van een stofbalans uit de toegevoegde en de m.b.v. vgl. (4.6) of (4.9) berekende hoeveelheid p.b.-elektrolyt in oplossing, de ladingsverandering van de suspensiedeeltjes in μC/gr bepaald worden. Voor de omrekening tot de lading in $\mu C/cm^2$ dient voorts nog het ladingsnulpunt en het specifiek oppervlak van AgI gesuspendeerd in dat medium bekend te zijn.

Ter bepaling van het specifiek oppervlak werd een gedeelte van de bereide AgI-suspensie onder dezelfde omstandigheden getitreerd als de standaardcurve in 10^{-1} M KNO_3 van de INTERNATIONAL CRITICAL TABLES (1967). Deze standaardcurve geeft de lading per oppervlakte-eenheid als functie van de potentiaal.

Door de in ons experiment gemeten lading uitgedrukt per gram hiermee te vergelijken, werd het specifiek oppervlak gevonden. Het aldus bepaalde specifieke oppervlak lag voor de diverse gebruikte suspensies tussen 1040 en 1550 m^2/kg.

De titratiecurven tot 90 gew.% EG ($x_{EG} = 0{,}725$) werden verkregen door uit te gaan van AgI-suspensies in water en deze aan te vullen met EG. De titratiecurven voor de hogere percentages EG werden verkregen door AgI-suspensies, bereid in 100% EG in de droogkast, eventueel te verdunnen met water.

De verschillen tussen de suspensies bereid in water en die bereid in EG werden bepaald door overlap-titraties in het traject van 50–90 gew.% EG. Deze verschillen bedroegen in het algemeen niet meer dan 0,2 $\mu C/cm^2$.

4.3.6. *Het ladingsnulpunt*

Het ladingsnulpunt van AgI kan in principe verkregen worden door het snijpunt te bepalen van de σ_0(pAg)-titratiecurven bij verschillende concentratie aan indifferent elektrolyt, indien specifieke adsorptie verwaarloosd mag worden. Aldus vonden VINCENT en LYKLEMA (1970) voor AgI in KNO_3 een ladingsnulpunt bij $pAg^0 = 5{,}65$. Deze waarde werd in dit onderzoek gebruikt voor de titraties van AgI in water met 10^{-1} M KNO_3.

Voor $Ba(NO_3)_2$ werd op dezelfde wijze getracht een ladingsnulpunt te bepalen. De resultaten waren echter vrij onnauwkeurig. Uit een aantal metingen werd als gemiddelde gevonden $pAg^0 = 5{,}7 \pm 0{,}2$. Als benadering werd daarom ook voor $Ba(NO_3)_2$ een ladingsnulpunt aangehouden van $pAg^0 = 5{,}65$.

Deze techniek voor de bepaling van het ladingsnulpunt is zeer tijdrovend en omdat de resultaten in zowel KNO_3 als $Ba(NO_3)_2$ niet altijd eenduidig waren, werd daarom besloten om een eventuele verschuiving van het ladingsnulpunt op een andere wijze te bepalen. Hierop zal in § 4.3.7. worden teruggekomen.

4.3.7. *De nauwkeurigheid*

De nauwkeurigheid van de titratiecurven die met behulp van deze techniek zijn verkregen kunnen door verschillende factoren sterk beïnvloed worden. Er zal daarom wat nader worden ingegaan op de nauwkeurigheid van enkele onderdelen, voor zover deze nog niet eerder zijn besproken.

a. De E_0''-bepalingen werden steeds uitgevoerd in 10^{-4} en 10^{-5} N p.b.-elektrolyt. De verschillen in E_0''-waarden, uit deze duplo-bepalingen berekend, bedroegen nooit meer dan 1 mV. Toch varieerden de E_0''-waarden tijdens een titratie soms 2 à 3 mV. De verklaring voor deze variatie, die niet systematisch was, kon niet worden opgespoord. Voor en na iedere titratie werden daarom steeds de E_0''-waarden bepaald en de betreffende waarden voor de eerste en laatste punten van de titratiecurven gebruikt, terwijl voor de overige punten de gemiddelde E_0''-waarde werd verwerkt. Het zijn namelijk alleen de begin- en eindtrajecten van de titratiecurven die gevoelig zijn voor deze variatie in E_0''.

b. Er werd getitreerd in een gesloten titratievat bij een temperatuur van 20 ± 0,1 °C. De volumeveranderingen door verdamping konden gemeten worden uit gewichtsveranderingen van het gevulde meetvat en waren minder dan 1%. Hierop werd niet gecorrigeerd.

c. Voor de toevoegingen van p.b.-elektrolyt werd gebruik gemaakt van een verdeelpipet van 0,1 ml. Zowel voor water als voor de EG-water mengsels werd de inhoud van de pipet geijkt door het gewicht van 10 pipet-inhouden te middelen.

d. Alle titraties werden uitgevoerd van negatieve naar positieve celspanning. Dit vooral omdat soms gevonden werd dat de titratiecurven van eenzelfde experiment in tegenovergestelde richting bepaald een lagere oppervlaktelading aangaven.

e. De titratiecurven, bij verschillende EG-gehalten bepaald, bleken in aanwezigheid van eenzelfde indifferent elektrolyt van dezelfde concentratie elkaar en de titratiecurve in water te snijden bij een bepaalde pAg-waarde, voortaan pAg^m genoemd. Door korte heen-en-weer titraties in een traject nabij pAg^m in media waarin het EG-gehalte werd gevarieerd, bleek dit snijpunt binnen 0,2 pAg-eenheid gefixeerd te kunnen worden.

f. Uitgaande van dit snijpunt als referentie, kon de ligging van het ladingsnulpunt bij elk EG-gehalte worden bepaald. Deze procedure is beter dan de onder § 4.3.6. vermelde, ofschoon de onzekerheid tot maximaal 0,1 pAg-eenheid kon oplopen.

4.4. Resultaten

Vóór elke titratie werden de E_0''-waarden bepaald, zoals reeds beschreven, met $AgNO_3$ resp. KI als p.b.-elektrolyt. Uit deze E_0''-waarden kan het oplosbaarheidsproduct van AgI verkregen worden volgens:

$$E_0''(\mathrm{Ag}) + E_0''(\mathrm{I}) = 2{,}3\,\frac{RT}{F}(\mathrm{pAg} + \mathrm{pI}) = 2{,}3\,\frac{RT}{F}\,\mathrm{pL} \tag{4.26}$$

waarin pL de negatieve logaritme is van het oplosbaarheidsproduct.

De aldus gevonden waarden voor pL zijn met de E_0''-waarden in de verschillende EG-media weergegeven in tabel 4–1. Hieruit blijkt, dat zowel voor AgI in 10^{-1} M KNO_3 als voor AgI in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ het oplosbaarheidsproduct iets toeneemt met x_{EG}.

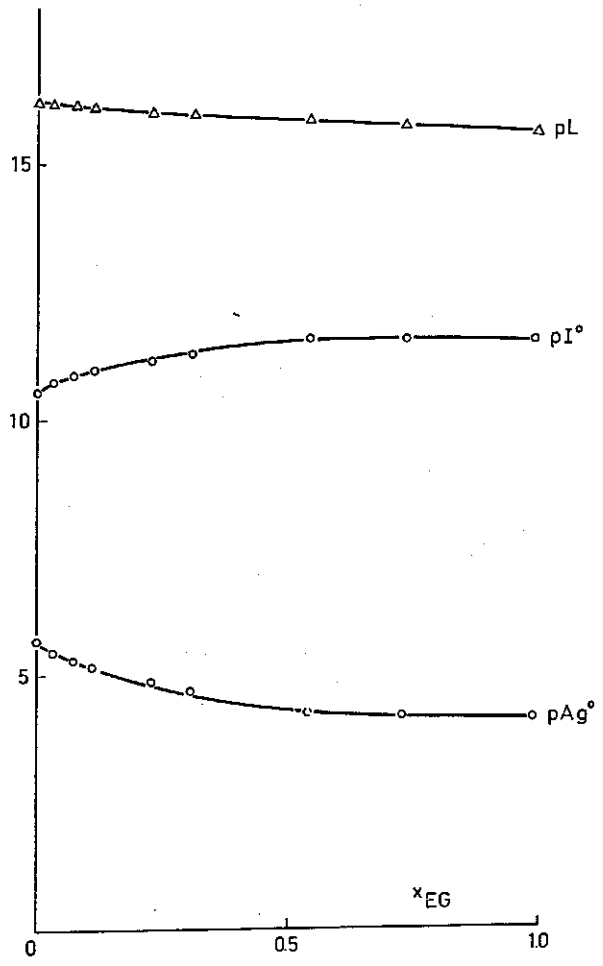
In fig. 4–2 wordt het oplosbaarheidsproduct van AgI in 10^{-1} M KNO_3 tezamen met het ladingsnulpunt op basis van pAg^0 en pI^0 grafisch weergegeven als functie van x_{EG}. Duidelijk blijkt uit deze figuur dat de asymmetrie in het ladingsnulpunt, die in water reeds bestaat ten aanzien van pAg^0 en pI^0, nog verder toeneemt in EG.

Uit de titratieresultaten werd de lading σ_0 in $\mu C/cm^2$ berekend en uitgezet als functie van pAg. In fig. 4–3 en fig. 4–4 zijn deze curven weergegeven bij verschillende x_{EG}-waarden.

Over de titratiegegevens kan het volgende worden opgemerkt:

- Bij toenemend EG-gehalte verschuift het ladingsnulpunt naar lagere pAg-waarden. Uit fig. 4–2 bleek reeds de toenemende asymmetrie van het la-

FIG. 4-2. Oplosbaarheidsproduct pL en ladingsnulpunt (pAg^0 of pI^0) van AgI in EG-water mengsels in aanwezigheid van 10^{-1} M KNO_3 bij 20 °C.



dingsnulpunt met toenemend EG-gehalte.

- Alle curven gaan door een gemeenschappelijk snijpunt, waarvan de ligging met behulp van korte titraties rond dit snijpunt werd geverifieerd.
- Er is, gaande naar een hoger EG-gehalte, een duidelijke afname van de helling van de curven (capaciteit). Bij $x_{EG} > 0{,}5$ blijken de curven als functie van de oppervlaktelading nagenoeg samen te vallen.

In fig. 4–5 en 4–6 zijn de differentiële capaciteiten $d\sigma_0/dE_{cel}$, berekend uit de titratiecurven, weergegeven als functie van pAg. Bij vervanging van water door EG neemt de differentiële capaciteit in het algemeen af; boven $x_{EG} \approx 0{,}5$ is de helling ongeveer constant.

Uit fig. 4–6 blijkt, dat de capaciteit van de dubbellaag op AgI in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ door een maximum gaat, hetwelk bij hogere EG-gehalten verschuift naar lagere pAg-waarden.

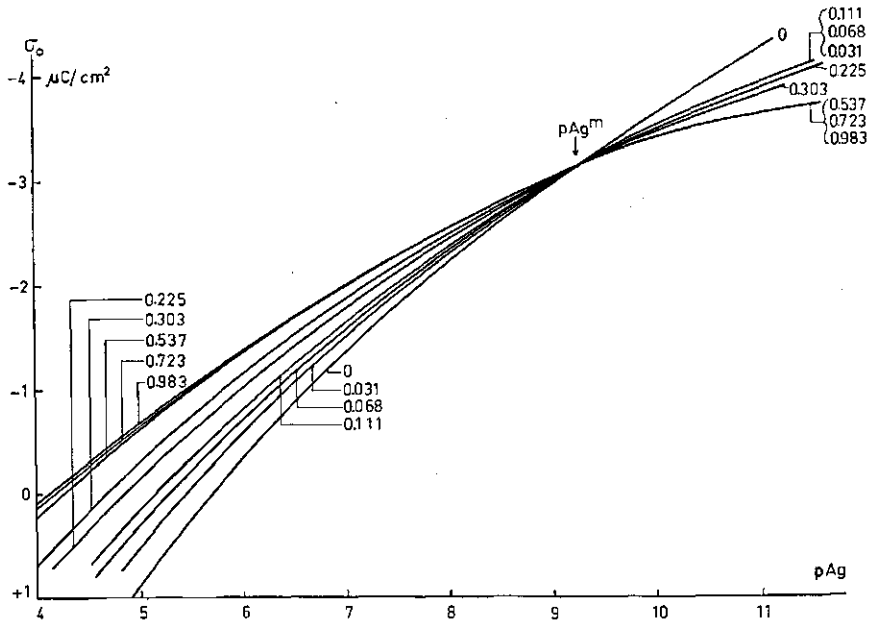


FIG. 4-3. Oppervlaktelading op zilverjodide in EG-water mengsels in aanwezigheid van 10^{-1} M KNO_3 bij 20 °C. De molfractie EG is aangegeven.

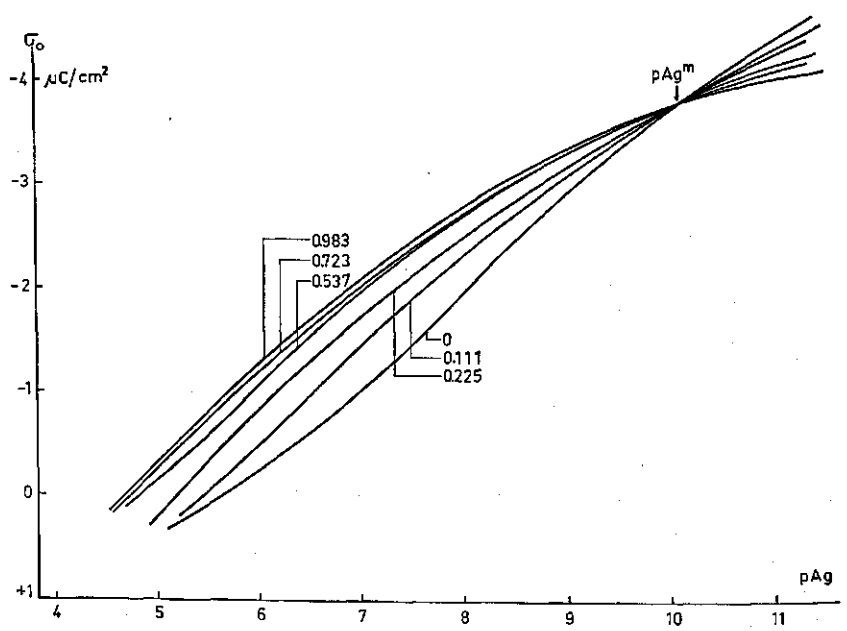


FIG. 4-4. Oppervlaktelading op zilverjodide in EG-water mengsels in aanwezigheid van 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ bij 20 °C. De molfractie EG is aangegeven.

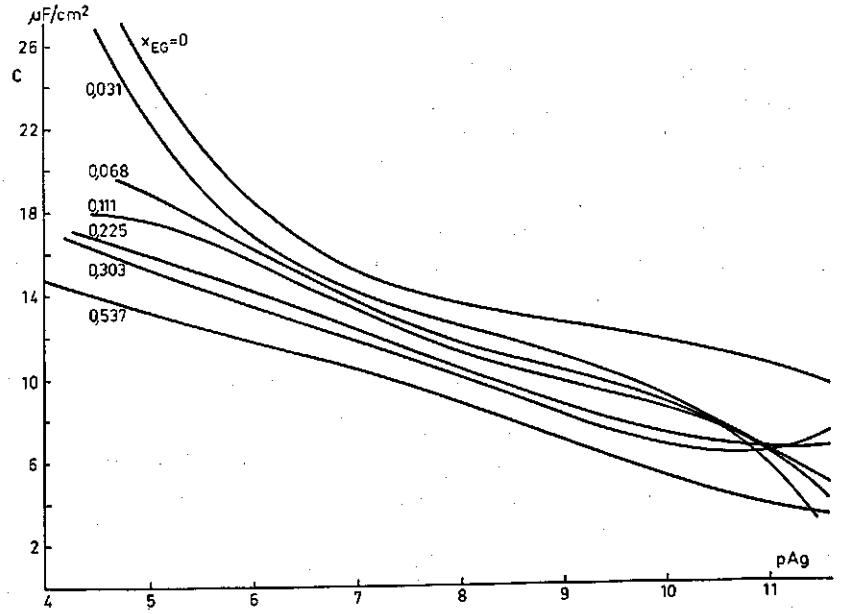


FIG. 4-5. De differentiële capaciteit van de dubbellaag op zilverjodide in aanwezigheid van 10^{-1} M KNO_3 bij 20 °C. De molfractie EG is aangegeven.

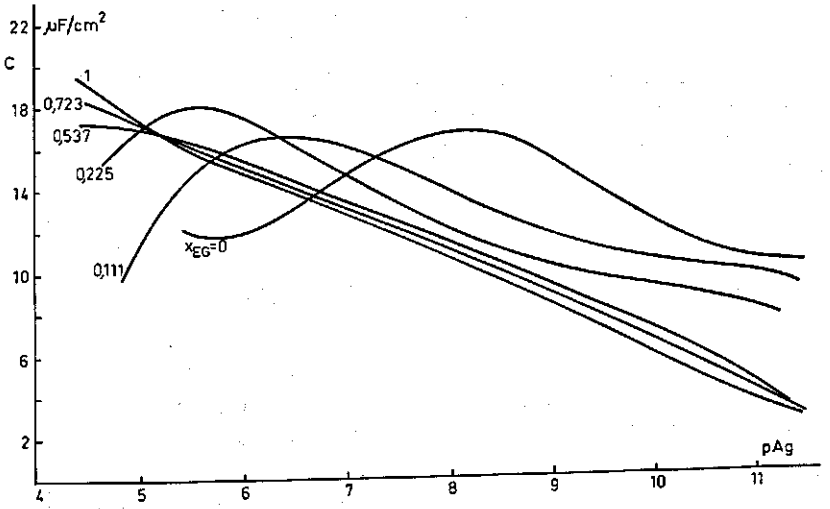


FIG. 4-6. De differentiële capaciteit van de dubbellaag op zilverjodide in aanwezigheid van 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ bij 20 °C. De molfractie EG is aangegeven.

4.5. Discussie

De experimentele nauwkeurigheid van de resultaten in 10^{-1} M KNO_3 was groter dan die in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. Om deze reden zal een diepgaander analyse beperkt blijven tot de resultaten in 10^{-1} M KNO_3 en die in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ hier en daar ter vergelijking worden aangehaald.

4.5.1. *De oplosbaarheid van* AgI *in* EG-*water mengsels*

Uit fig. 4–2 en tabel 4–1 blijkt dat de oplosbaarheid van AgI iets toeneemt met x_{EG}.

Tabel 4-1. De waarden voor $E_0''(Ag)$, $E_0''(I)$ en pL van AgI in 10^{-1} M KNO_3 resp. 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ bij verschillende EG-gehalten in het medium

	10^{-1} M KNO_3			10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$		
x_{EG}	$E_0''(Ag)$	$E_0''(I)$	pL	$E_0''(Ag)$	$E_0''(I)$	pL
0	464,72 mV	-476,87 mV	16,18	461,30 mV	-487,60 mV	16,32
0,031	464,00 mV	-476,30 mV	16,16			
0,068	461,70 mV	-477,00 mV	16,14			
0,111	458,70 mV	-476,50 mV	16,08	458,47 mV	-487,35 mV	16,26
0,225	454,02 mV	-476,22 mV	15,99	455,92 mV	-483,12 mV	16,15
0,303	451,27 mV	-476,22 mV	15,94			
0,537	447,07 mV	-473,01 mV	15,82	452,01 mV	-483,22 mV	16,08
0,723	444,62 mV	-472,32 mV	15,76	450,44 mV	-483,42 mV	16,06
0,983	440,61 mV	-470,02 mV	15,65	447,32 mV	-483,77 mV	16,01

Een verandering in de oplosbaarheid van AgI als functie van de oplosmiddelsamenstelling kan ontstaan door:
- Een verandering in de standaard solvatatie vrije enthalpie van de p.b.-ionen.
- Een verandering van de activiteitscoëfficiënt van de p.b.-ionen.

Een schatting van de relatieve bijdragen kan met enige aannamen als volgt worden gemaakt. Uitgaande van vgl. (4.5) volgt voor het Ag^+-ion bij verandering van x_{EG}:

$$\Delta E_0''(Ag) = \Delta E_{diff.} + \frac{1}{F}(\Delta \mu^{0l}_{Ag+} - \Delta \mu^{0s}_{Ag+} + RT\Delta \ln f_{Ag+}) \qquad (4.27)$$

Het linkerlid van vgl. (4.27) is experimenteel bepaalbaar. In het rechterlid kan:
- $\Delta E_{diff.}$ geschat worden met behulp van de Henderson-vergelijking (MacInnes, 1939)
- $RT\Delta \ln f_{Ag+}$ benaderd worden met de vergelijking van Debije en Hückel (1923)
- $\Delta \mu^{0s}_{Ag+}$ (0 bij constante T) verder buiten beschouwing blijven.

Aldus vindt men de verandering in de standaard thermodynamische potentiaal van het Ag^+-ion, welke ook te interpreteren is als de verandering in solvatatie vrije enthalpie $\Delta G^{0l}_{Ag^+}$.

Op analoge wijze kan deze berekend worden voor het I^--ion met de vergelijking:

$$\Delta E''_0(I) = -\Delta E_{diff.} - \frac{1}{F}(\Delta \mu^{0l}_{I^-} - \Delta \mu^{0s}_{I^-} + RT\Delta \ln f_{I^-}) \tag{4.28}$$

De analyse werd als volgt uitgevoerd. Voor de berekening van de diffusiepotentialen werd uitgegaan van de veronderstelling dat ook bij verandering van het EG-gehalte een lineaire gradiënt bestaat tussen brugvloeistof en meetoplossing zodat ook in EG-water media de diffusiepotentiaal benaderd kan worden met de HENDERSON-vergelijking (4.29):

$$E_{diff.} = \frac{RT}{F}\frac{(U^I - V^I) - (U^{II} - V^{II})}{(U^I + V^I) - (U^{II} + V^{II})} \cdot \ln \frac{U^I + V^I}{U^{II} + V^{II}} \tag{4.29}$$

waarin, toegepast op ons systeem met oplossing I = 10^{-1} M KNO_3 en II = VAN LAAR-oplossing:

$$U^I = c^I_{K^+} \cdot \lambda^I_{0,K^+} \qquad U^{II} = c^{II} \cdot \lambda^{II}_{0,K^+} + c^{II}_{Na^+} \cdot \lambda^{II}_{0,Na^+}$$

$$V^I = c^I_{NO_3^-} \cdot \lambda^I_{0,NO_3^-} \qquad V^{II} = c^{II}_{NO_3^-} \cdot \lambda^I_{0,NO_3^-}$$

Door invulling van de gegevens uit tabel 4–2 blijkt dat het verschil tussen $E_{diff.}$(100% EG) en $E_{diff.}$(water) slechts 0,33 mV bedraagt. Dit is minder dan de meetnauwkeurigheid en dus verwaarlozen we in vgl. (4.27) en (4.28) de bijdrage van de diffusiepotentiaal.

De berekening van de activiteitscoëfficiënt in media met verschillende waarden voor x_{EG} kan worden uitgevoerd met behulp van vgl. (2.9). Omdat in het door ons onderzochte systeem met 10^{-1} M KNO_3 de concentratie aan Ag^+- en I^--ionen in het algemeen enkele ordes lager is dan die van het indifferente

TABEL 4-2. Enkele waarden van de concentratie en het eq. geleidingsvermogen ter berekening van $E_{diff.}$ in water en EG.

	water			EG	
parameter	K^+	NO_3^-	Na^+	K^+	NO_3^-
c^I (grion/l)	0,1	0,1	–	0,1	0,1
c^{II} (grion/l)	1,75	2,0	0,25	–	–
λ^I_0 ($\Omega^{-1}cm^2eq^{-1}$)	73,58	71,49	–	4,62	4,73
λ^{II}_0 ($\Omega^{-1}cm^2eq^{-1}$)	73,58	71,49	50,10	–	–

De waarden van het eq. geleidingsvermogen bij oneindige verdunning in water zijn ontleend aan ROBINSON en STOKES (1955); de overeenkomstige waarden in EG aan CARMO SANTOS en SPIRO (1972).

elektrolyt, kan gesteld worden dat de activiteit van het Ag^+-ion voornamelijk bepaald wordt door de Ag^+-NO_3^- interactie, zoals die in 10^{-1} M $AgNO_3$ is, en die van het I^--ion door de K^+-I^- interactie in 10^{-1} M KI. Invulling van de bekende activiteitscoëfficiënten van $AgNO_3$ en KI in 10^{-1} M waterige oplossing in vgl. (2.9) geeft: $a_{AgNO_3} = 0{,}2$ nm en $a_{KI} = 0{,}45$ nm. Gebruik makend van deze afstanden van dichtste nadering werd de activiteitscoëfficiënt in elk gewenst EG-gehalte berekend, aannemende dat de diëlektrische constante in vgl. (2.9) gelijk is aan ε_{bulk}.

Aldus kan m.b.v. vgl. (4.27) en (4.28) nu een schatting gemaakt worden van de verandering in solvatatie vrije enthalpie van Ag^+ + die van I^- ten gevolge van transport van water naar EG-water mengsels van verschillende samenstelling. In tabel 4–3 zijn de resultaten van deze berekening vermeld, waaruit blijkt dat de verandering in solvatatie vrije enthalpie van Ag^+ + die van I^- bij overgang van water naar de verschillende EG-water mengsels gering is.

TABEL 4-3. De solvatatie vrije enthalpie van AgI in EG-water mengsels met 10^{-1} M KNO_3 bij 20 °C.

x_{EG}	ε_r	$\Delta E_0''(Ag)$	$\Delta E_0''(I)$	$\frac{RT}{F}\Delta \ln f_{Ag^+}$	$\frac{RT}{F}\Delta \ln f_{I^-}$	$\Delta G^0_{Ag^+} + \Delta G^0_{I^-}$
0	80,37	–	–	–	–	–
0,031	77,49	- 0,72 mV	0,57 mV	- 0,41 mV	- 0,32 mV	6 J/Mol.
0,068	74,60	- 3,02 mV	-0,13 mV	- 0,85 mV	- 0,67 mV	167 J/Mol.
0,111	71,59	- 6,02 mV	0,37 mV	- 1,37 mV	- 1,06 mV	381 J/Mol.
0,225	64,92	-10,70 mV	0,65 mV	- 2,70 mV	- 2,09 mV	628 J/Mol.
0,303	61,08	-13,45 mV	0,65 mV	- 3,63 mV	- 2,80 mV	741 J/Mol.
0,537	50,64	-17,65 mV	3,86 mV	- 7,04 mV	- 5,36 mV	879 J/Mol.
0,723	44,91	-20,10 mV	4,55 mV	- 9,72 mV	- 7,36 mV	733 J/Mol.
0,983	38,66	-24,71 mV	6,85 mV	-13,74 mV	-10,31 mV	724 J/Mol.

KUNDU en RAKSHIT (1971) vonden voor CsI in EG en EG-water mengsels, voor $x_{EG} = 0{,}225$, $\Delta G^0_{solv} = 504$ J/Mol; en voor $x_{EG} = 1$, $\Delta G^0_{solv} = 670$ J/Mol, hetgeen redelijk overeenstemt met de door ons gevonden waarden voor AgI.

Behalve de informatie uit de verandering in de totale molaire vrije enthalpie kan deze nu ook voor elk ion afzonderlijk worden verkregen, opgesplitst in een bijdrage van de solvatatie vrije enthalpie en een van de interactie-energie. Hierbij moet echter wel worden opgemerkt, dat dit geen thermodynamische analyse meer is, en dat alle onnauwkeurigheden die in de berekening van de activiteitscoëfficiënt gemaakt worden automatisch in ΔG^0_{solv} terecht komen.
In fig. 4–7 zijn deze relatieve bijdragen uitgezet en hieruit blijkt duidelijk dat de verandering van de oplosbaarheid, zich uitend in $\{\Delta E_0''(Ag) - \Delta E_0''(I)\}$ in tabel 4–3, een gevolg is van de relatief verschillende gevoeligheid van Ag^+ en I^- voor EG, waarbij het grootste deel op rekening komt van het Ag^+-ion. Het blijkt ook dat $\Delta G^0_{Ag^+}$ niet meer verandert boven $x_{EG} = 0{,}5$, hetgeen

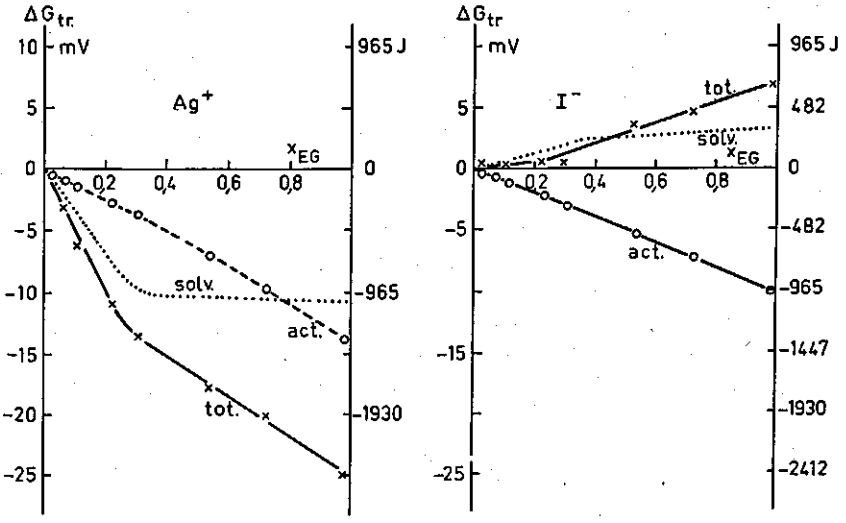


FIG. 4-7. Relatieve bijdragen van de verandering in de solvatatie vrije energie en de activiteitscoëfficiënt (D-H) tot de totale molaire vrije energie voor transport van water naar EG-water mengsels voor het Ag^+-ion en voor het I^--ion.

samenvalt met het gebied waar ook de dubbellaag-eigenschappen niet meer veranderen. De lage waarden voor $\Delta G^0_{solv,I^-}$ stemmen overeen met de bevindingen van KUNDU e.a. (1970), die opmerkten dat het jodide-ion zowel in water als in EG weinig gesolvateerd is.

Uit fig. 4–7 blijkt bovendien dat bij de hogere EG-gehalten de ionogene wisselwerking voor een belangrijk deel verantwoordelijk kan zijn voor de toename van de oplosbaarheid van AgI. Een andere mogelijkheid voor de oplosbaarheidstoename van AgI in EG zou associatie tot bijv. Ag_2I^+ of AgI_2^- kunnen zijn. Als er echter flinke associatie gaat optreden dan zou dit moeten worden opgemerkt in extra hoge waarden voor σ_0. Experimenteel is hiervan niets gebleken, zodat we wel kunnen concluderen dat de toename van de oplosbaarheid van AgI in EG voornamelijk moet worden toegeschreven aan verhoogde ionogene wisselwerking in oplossing en verandering in de solvatatie vrije enthalpie van het Ag^+-ion, als weergegeven in fig. 4–7.

4.5.2. *De verschuiving van het ladingsnulpunt*

De verschuiving van het ladingsnulpunt van AgI met toenemend EG-gehalte van het medium wordt, voor zover dit het gebeuren aan de fasegrens betreft, veroorzaakt door uitwisseling van watermoleculen met EG-moleculen aan het AgI-oppervlak, en door verandering in de oriëntatie van deze oplosmiddeldipolen nabij de AgI-deeltjes.

Hiernaast kan echter de experimenteel bepaalde verschuiving van het ladingsnulpunt, welke is uitgedrukt als ΔpAg^0, mede veroorzaakt worden door een verandering van de solvatatie vrije enthalpie G^0_{solv} en de activiteit van het Ag^+-

en I^--ion, welke op een verschillende wijze worden beïnvloed door toevoeging van EG. Dit is een indirecte beïnvloeding vanuit de oplossing en de grootte hiervan komt, zoals in § 4.5.1. reeds is uiteengezet, tot uitdrukking in de waarden voor $\Delta E_0''(Ag^+)$ en $\Delta E_0''(I^-)$.

De 'echte' ladingsnulpuntverschuiving is een typisch grensvlakverschijnsel en kan geformuleerd worden als een verandering van de z.g. χ-potentiaal. Met behulp van vgl. (4.11) kan een schatting voor $\Delta\chi$ gemaakt worden. In fig. 4–8 en 4–9 is $\Delta\chi$ tezamen met de experimenteel bepaalde ladingsnulpuntverschuiving uitgezet als functie van x_{EG} in resp. 10^{-1} M KNO_3 en 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$.

Omdat $\Delta\chi$ een maat is voor de vervanging van waterdipolen door EG-dipolen kan het $\Delta\chi\,(x_{EG})$ verband ook beschouwd worden als een soort adsorptie-isotherm van EG aan AgI. Rechts in de figuren 4–8 en 4–9 is daar-

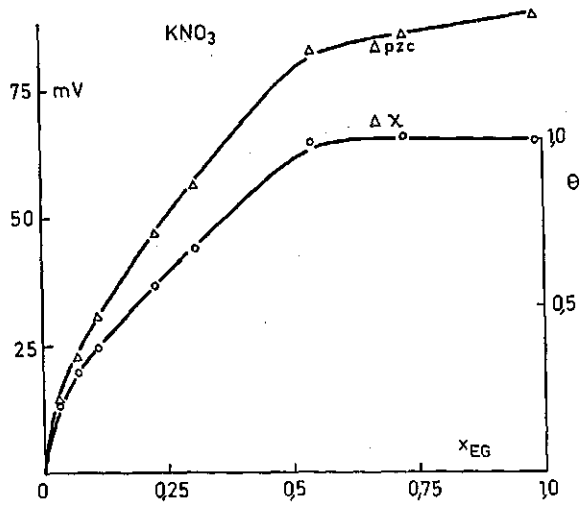


FIG. 4-8. Verandering van de χ-potentiaal ten gevolge van vervanging van water door EG in de elektrische dubbellaag op zilverjodide bij aanwezigheid van 10^{-1} M KNO_3. $T = 20°C$.

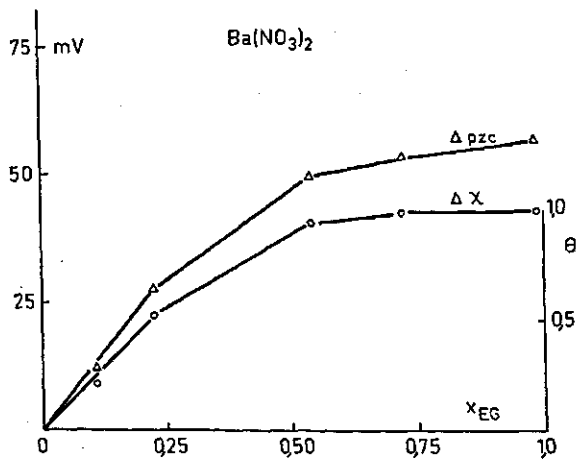


FIG. 4-9. Verandering van de χ-potentiaal ten gevolge van vervanging van water door EG in de elektrische dubbellaag op zilverjodide bij aanwezigheid van 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. $T = 20°C$

om de bedekkingsgraad (θ) aangegeven. Uit beide figuren blijkt nu ook, dat reeds bij $x_{EG} \approx 0{,}5$ nagenoeg volledige bedekking van het AgI-oppervlak met EG-moleculen optreedt.

Ook in fig. 4–2, waarin behalve Δ pL ook Δ pAg^0 en Δ pI^0 zijn weergegeven als functie van x_{EG}, zijn aanwijzingen te vinden dat bij $x_{EG} > 0{,}5$ sprake moet zijn van een verzadigingswaarde. Hierna blijft Δ pL, die de eigenschappen van de ionen in oplossing weergeeft, voortdurend dalen terwijl Δ pAg^0 en Δ pI^0, nauwer verwant aan de grensvlakverschijnselen, na $x_{EG} = 0{,}5$ sterk afvlakken.

De maximale waarde van $\Delta\chi$ bedraagt +64,5 mV in 10^{-1} M KNO_3; dit is ongeveer 72,5% van de maximaal waargenomen verschuiving van het ladingsnulpunt (zie fig. 4–8). Dus ca. 27,5% moet worden toegeschreven aan veranderingen van het gedrag van de ionen in oplossing.

In 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ bedraagt $\Delta\chi$ blijkens fig. 4–9 ca. +43 mV en maakt ongeveer 75% uit van de maximaal waargenomen ladingsnulpuntverschuiving. Kennelijk wordt de dipooloriëntatie bij aanwezigheid van 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ anders beïnvloed dan in 10^{-1} M KNO_3, zodat $\Delta\chi$ nu een andere maat geworden is voor de vervanging van waterdipolen door EG-dipolen. Bovendien komt de invloed van het soort tegenion ook nog tot uiting in het aanzienlijk verschil in gemeenschappelijk snijpunt tussen Ba^{2+} en K^+, zoals in de volgende paragraaf zal blijken.

Bijsterbosch en Lyklema (1968) vonden voor n-butanol op AgI in 10^{-1} M KNO_3 een ladingsnulpuntverschuiving van ongeveer +192 mV, d.w.z. bijna driemaal zo groot en in dezelfde richting. Zij gaven hiervoor de volgende verklaring.

In afwezigheid van alcoholen zijn de waterdipolen in het ladingsnulpunt met hun negatieve kant naar het AgI-oppervlak gekeerd. n-Butanol wordt met zijn apolaire zijde aan het AgI geadsorbeerd waardoor de negatieve waterdipolen worden verwijderd en de ladingsnulpuntverschuiving in positieve richting moet plaatsvinden. In dit licht bezien zal EG zodanig op het AgI adsorberen dat nog een netto negatief dipoolmoment naar het oppervlak gekeerd blijft.

Trasatti (1970) vindt bij adsorptie van EG op kwik ook een, zij het veel grotere, verschuiving van het ladingsnulpunt in positieve richting. Omdat ook op kwik in het ladingsnulpunt de waterdipolen met hun negatieve zijde naar het oppervlak gekeerd zijn, concludeert Trasatti hieruit, dat het netto dipoolmoment van geadsorbeerd EG op kwik nul moet zijn. In dit opzicht zouden de eigenschappen van AgI en kwik dus kunnen verschillen.

4.5.3. *De betekenis van het gemeenschappelijk snijpunt*

Uit fig. 4–3 blijkt dat de titratiecurven, verkregen bij verschillende waarden voor x_{EG} in 10^{-1} M KNO_3, elkaar alle bij eenzelfde pAg- en σ_0-waarde snijden. Hetzelfde beeld toont fig. 4–4 voor de titratiecurven in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$, zij het dat hier dit gemeenschappelijk snijpunt bij zowel een hogere lading als een hogere pAg^m ligt.

De invloed die het soort elektrolyt op de plaats van dit punt uitoefent is waarschijnlijk nog te complex voor een verklaring. Wel kan met behulp van vgl.

(4.25) worden aangetoond, dat dit gemeenschappelijk snijpunt identiek is aan die pAg-waarde, waarbij de adsorptie van EG (ten opzichte van die van water) maximaal is als functie van de oppervlaktelading (BIJSTERBOSCH, 1965).

Uit fig. 4–3 blijkt dat zowel voor $pAg < pAg^m$ als voor $pAg > pAg^m$ het rechterlid van vgl. (4.25) < 0 is, terwijl voor $pAg = pAg^m$ het rechterlid van vgl. (4.25) $= 0$ is. In het gemeenschappelijk snijpunt van de titratiecurven verkregen bij verschillende waarden voor x_{EG} moet de adsorptie van EG t.o.v. die van water dus maximaal zijn.

In fig. 4–10 zijn de volgens vgl. (4.25) berekende verschilwaarden in adsorptie van EG t.o.v. het gemeenschappelijk snijpunt uitgezet als functie van pAg in 10^{-1} M KNO_3. Hoewel we met het oog op de kleine verschillen en de invloed van experimentele onnauwkeurigheden voorzichtig moeten zijn met het

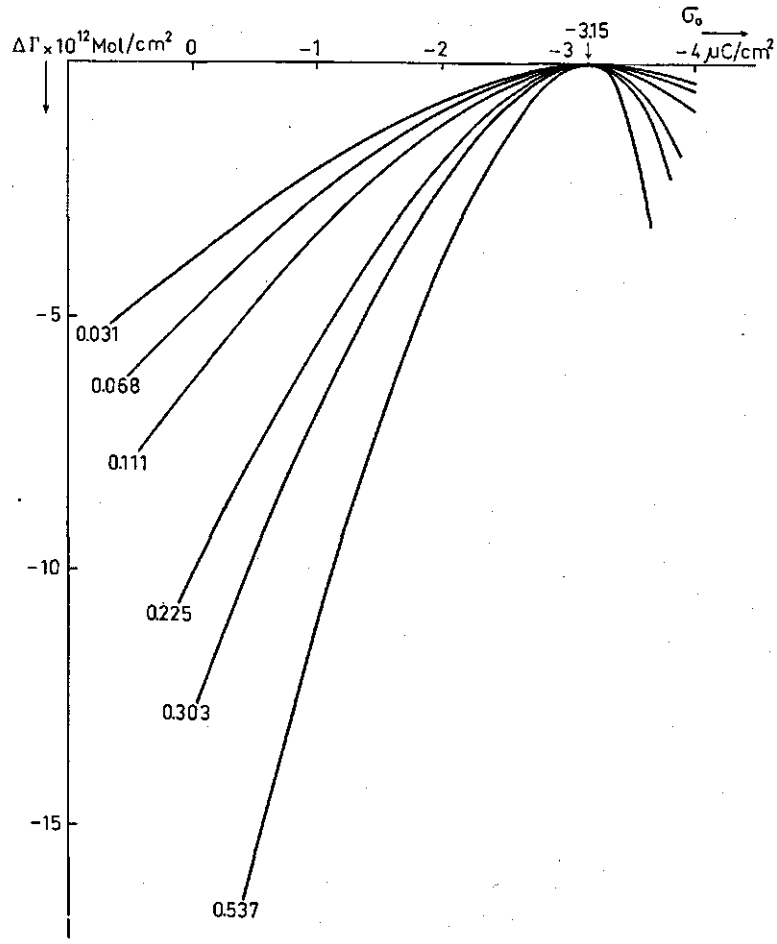


FIG. 4-10. Het adsorptie-overschot van EG ten opzichte van dat van water op zilverjodide als functie van de oppervlaktelading bij verschillende waarden voor x_{EG} in 10^{-1} M KNO_3 bij 20°C.

toekennen van een absolute waarde aan de berekende 'desorpties', kunnen we wel stellen dat de EG-'desorptie' ten gevolge van potentiaal- (of ladings-)verandering in de grootteorde van 10^{-11} Mol/cm^2 ligt.

Vergelijking van deze waarde met de totale adsorptie van EG bij de verschillende bedekkingsgraden is alleen mogelijk met behulp van een bepaald model.

Uitgaande van de monolaag-hypothese kan bij volledige bedekking van het AgI door EG-moleculen met een oppervlak van 0,31 nm^2 (TRASATTI, 1970) de totale EG-adsorptie berekend worden. Correlatie van deze waarde met de $\theta(x_{EG})$-gegevens in het ladingsnulpunt geeft een EG-adsorptie in de grootteorde van 5×10^{-10} Mol/cm^2 bij volledige bedekking ($\theta = 1$) en 1×10^{-10} Mol/cm^2 indien $\theta \approx 0{,}2$. De invloed van de potentiaal op de 'desorptie' ligt dus in de grootte-orde van 5%. Deze geringe invloed laat een toetsing van de B.D.M.-theorie (BOCKRIS, DEVANATHAN en MÜLLER, 1963) over de invloed van potentiaal of lading op de alcoholdesorptie niet toe. Het potentiaaltraject waarover we met AgI kunnen meten is daartoe te kort. Wel valt op dat het verband θ(pAg) ongeveer parabolisch is, evenals ook met butanol werd gevonden.

Een vergelijking van de lading (σ_0^m), waarbij maximale EG-adsorptie plaatsvindt met de σ_0^m van andere alcoholen op AgI en kwik wordt gegeven in tabel 4–4. Deze waarden zijn ontleend aan het werk van: BIJSTERBOSCH e.a. (1965, 1968) voor AgI + n-butanol, FLEER e.a. (1972) voor AgI + PVA; BLOMGREN e.a. (1961) voor Hg + n-butanol, en TRASATTI (1970) voor Hg + EG.

TABEL 4-4. De lading σ_0^m bij maximale adsorptie voor enkele alcoholen op AgI en kwik in 10^{-1} M KNO_3 resp. KCl.

	n-Butanol	PVA-98	EG
AgI	– 1,1 μC/cm^2	– 1,6 μC/cm^2	– 3,2 μC/cm^2
kwik	– 2,1 μC/cm^2	–	– 3,7 μC/cm^2

De waarde van $\sigma_{PVA\text{-}98}$ in tabel 4–4 blijkt goed overeen te stemmen met een waarde verkregen door algebraïsche middeling van de meetpunten van de curven in verzadigd n-butanol en die in EG (KOOPAL en LYKLEMA, 1975). Volgens FLEER e.a. (1972) kan PVA met als repeterende eenheid –[CH_2–CHOH]– beschouwd worden als een molecuul dat zich aan het AgI-oppervlak voor 50% als EG en voor 50% als n-butanol gedraagt.

Op kwik blijkt σ_0^m voor zowel n-butanol als EG hoger te zijn dan op AgI. Volgens DAMASKIN en FRUMKIN (1972) hangt σ_0^m op kwik af van de aard van het organisch molecuul. Ook op AgI bleek dit het geval te zijn.

Het verband dat DAMASKIN en FRUMKIN leggen tussen de verschuiving van het ladingsnulpunt en de helling van de titratiecurve ter berekening van σ_0^m op kwik is voor AgI niet toepasbaar. Een voorwaarde voor deze theorie is namelijk dat de helling van de titratiecurve binnen dit traject constant blijft, hetgeen voor AgI niet opgaat.

Onze titratie gegevens kunnen echter een bijdrage leveren aan een ander beeld voor AgI waarover nog verder nagedacht moet worden.

4.5.4. *De σ_0(pAg)-curven*

De vorm van de titratiecurve, welke bepaald wordt door de capaciteit van de dubbellaag, is een goede informatiebron voor modelbeschouwingen over de structuur van de dubbellaag. De capaciteit vormt ook de meest gevoelige ingang tot deze informatie.

Door differentiatie van de titratiecurven van fig. 4–3 en 4–4 werden de experimentele waarden voor de capaciteit van KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ verkregen die in fig. 4–5 resp. 4–6 zijn uitgezet als functie van de pAg. Bij vergelijking van de resultaten in deze beide figuren valt op, dat de capaciteit bij 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ in water door een maximum gaat, en dat dit maximum bij verhoging van het EG-gehalte verschuift naar lagere pAg-waarden.

Voor een verklaring van dit verschijnsel moeten we ons realiseren dat de experimentele dubbellaagcapaciteit is opgebouwd uit een z.g. STERN-capaciteit C_m en een diffuse capaciteit C_d. Bij lage potentiaal en lage elektrolytconcentratie domineert het diffuse deel van de dubbellaag en gaat de capaciteit als functie van de potentiaal door een minimum. Het bij hogere potentiaal volgend maximum is een gevolg van de toenemende invloed van het niet-diffuse deel van de capaciteit (LIJKLEMA, 1957).

Uit fig. 4–6 blijkt nu dat bij verhoging van het EG-gehalte de invloed van de STERN-bijdrage steeds dichter bij het ladingsnulpunt merkbaar wordt. Bij de hoogste EG-gehalten is het beeld in het capaciteitsverloop gelijk aan dat bij 10^{-1} M KNO_3 in fig. 4–5. Het minimum in de capaciteitscurve is hierdoor naar het ladingsnulpunt verschoven. Echter door een te gering aantal meetpunten van de titratiecurven links van het ladingsnulpunt komt dit minimum bij de hogere EG-gehalten niet meer tot uitdrukking in de capaciteitscurven.

Omdat de STERN-laag de belangrijkste invloed uitoefent op zowel dubbellaageigenschappen als de stabiliteit van AgI, is de STERN-capaciteit een belangrijk gegeven voor de verklaring van deze verschijnselen.

Door de geringere invloed van de diffuse dubbellaag is de STERN-capaciteit, afgeleid uit de experimentele titratiecurven in 10^{-1} M KNO_3, nauwkeuriger te interpreteren dan die in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$, zodat uitsluitend de resultaten in fig. 4–5 aan een gedetailleerdere analyse worden onderworpen.

Zoals uit H. 5 zal blijken kan de afname van de STERN-capaciteit veroorzaakt worden door

- vermindering van de hoeveelheid specifiek geadsorbeerde ionen
- verlaging van de diëlektrische constante van de STERN-laag
- toename van de dikte van de STERN-laag.

Betrekken we dit op het beeld van de resultaten in fig. 4–5, dan kan het volgende worden opgemerkt.

- De capaciteit neemt af met toenemende pAg, waarschijnlijk ten gevolge van een daling van de diëlektrische constante in de STERN-laag bij toenemende lading.
- Bij verhoging van het EG-gehalte neemt de capaciteit af door een toename van de dikte van de STERN-laag en/of verdrijving van specifiek geadsorbeerde tegenionen door EG.

Aldus is een globale interpretatie van de verkregen dubbellaaggegevens mogelijk. Een kwantitatieve behandeling volgt in H. 5, waarbij de resultaten verkregen uit de stabiliteitsgegevens mede in de beschouwing worden betrokken.

4.6. Conclusies

In dit hoofdstuk werd de elektrische dubbellaag bestudeerd op zilverjodide in EG-water mengsels van 0–99,5 gew.%EG. Dit onderzoek vond plaats bij aanwezigheid van 10^{-1} M KNO_3 resp. 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. De hierbij uitgevoerde vervanging van water door EG werd speciaal in de media met 10^{-1} M KNO_3 nader geanalyseerd en leidde tot de volgende conclusies:

1. De oplosbaarheid van AgI neemt toe bij toenemend EG-gehalte van het oplosmiddel. Dit werd voornamelijk toegeschreven aan de verandering van de standaard solvatatie vrije enthalpie van het Ag^+-ion en bij de hogere EG-gehalten bovendien aan de verhoogde ionogene wisselwerking in oplossing.
2. Het ladingsnulpunt verschuift in positieve richting. Dit wordt gedeeltelijk veroorzaakt door de verandering in de solvatatie vrije enthalpie van de p.b.-ionen, maar ook aan een verandering in de χ-potentiaal. De maximale verschuiving van het ladingsnulpunt bedroeg bij $x_{EG} = 1$ in 10^{-1} N KNO_3 89 mV, waarvan ongeveer 72,5% veroorzaakt werd door een verandering in χ-potentiaal en ongeveer 27,5% door interactie-veranderingen in de oplossing.
3. Alle σ_0(pAg)-curven gaan door een gemeenschappelijk snijpunt, dat bij de curven in 10^{-1} M KNO_3 gelocaliseerd was bij $-3{,}2\ \mu C/cm^2$, en bij die in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ bij $-3{,}8\ \mu C/cm^2$. Deze waarden werden geïdentificeerd als de lading waarbij de adsorptie van EG ten opzichte van die van water maximaal is.
4. De dubbellaag-capaciteit neemt af bij toenemend EG-gehalte van het oplosmiddel. Dit wordt deels veroorzaakt door een afname van de diëlektrische constante in de Stern-laag en/of een toename in de dikte van de Stern-laag, deels door een afnemende specifieke adsorptie.

5. ANALYSE VAN DE DUBBELLAAGSTRUCTUUR

5.1. Inleiding

In de inleiding werd reeds gesteld dat voor een kwantitatief begrip van de kolloïdale stabiliteit een grondige kennis noodzakelijk is van het potentiaalverloop rond de in wisselwerking verkerende deeltjes. Een gedetailleerde analyse van de dubbellaagstructuur, bestaande uit een niet-diffuus en een diffuus gedeelte, is hiertoe noodzakelijk.

Het diffuse gedeelte van de dubbellaag wordt beschreven door Gouy en Chapman en de DLVO-theorie is vooral op de overlap hiervan gebaseerd. Evenwel wordt de kolloïdale stabiliteit in vele gevallen in belangrijke mate bepaald door het niet-diffuse gedeelte, de Stern-laag, direct rondom de deeltjes. Meer inzicht in de structuur en de invloed van de Stern-laag is dus van grote betekenis, maar deze is niet gemakkelijk rechtstreeks uit experimenten te verkrijgen.

In dit hoofdstuk zal getracht worden langs indirecte weg informatie te verkrijgen over het niet-diffuse deel van de dubbellaag. Hiertoe zullen de resultaten van de stabiliteitsmetingen uit H. 3 gekoppeld worden aan die van oppervlaktelading en wandpotentiaal uit H. 4. Uitgangspunt hierbij is het Stern-laagbeeld zoals dit in de figuren 3–1 en 3–16 tot uitdrukking komt. De verandering van het medium van water naar EG vormt hierbij een belangrijk hulpmiddel ter verdieping van het inzicht in de aldus te analyseren Stern-laagstructuur.

Deze aanpak vormt een uitbreiding van vroeger onderzoek van AgI in butanol-water mengsels door Vincent e.a. (1971). Vergelijking van EG met butanol vormt in dit opzicht bovendien interessante aanknopingsmogelijkheden. Butanol is beperkt oplosbaar in water, adsorbeert vrij sterk op het hydrofobe AgI-oppervlak, terwijl de diëlektrische constante van het medium slechts weinig verandert. De stabiliteit van het AgI-sol wordt in dit geval voornamelijk beïnvloed via ψ_d. Het EG daarentegen is in alle verhoudingen mengbaar met water, is veel minder grensvlakactief dan butanol en beïnvloedt de stabiliteit veel meer via het medium, waarbij de diëlektrische constante een belangrijke rol speelt.

5.2. Koppeling van stabiliteitsgegevens met dubbellaagresultaten

Om inzicht te krijgen in de invloed van de Stern-laag op de stabiliteit, dienen we enerzijds te beschikken over informatie betreffende de hoeveelheid lading in de Stern-laag en anderzijds over de wijze waarop deze lading is verdeeld binnen een bepaalde Stern-laag structuur.

Als eerste stap wordt de Stern-lading σ_m bepaald door van de totale lading σ_0 (uit titratie) de diffuse lading σ_d (uit stabiliteit) af te trekken. Voorwaarde

hierbij is, dat deze gegevens die van totaal verschillende bronnen afkomstig zijn, aan elkaar gerelateerd mogen worden.

Belangrijke punten van overweging hierbij werden reeds besproken door LYKLEMA e.a. (1975) en komen kort samengevat op het volgende neer:

- De titratiegegevens zijn verkregen met AgI-suspensies en de stabiliteitsgegevens met AgI-solen. De verschillen tussen suspensies en solen blijken echter mee te vallen, omdat ze op analoge manier bereid worden. Systematische verschillen in dubbellaagstructuur zijn tot dusver ook nog niet aangetoond.
- Bij titraties wordt de oppervlaktelading bepaald in een evenwichtsituatie, waarbij de dubbellaag volledig gerelaxeerd is. Tijdens de vlokking geldt deze evenwichtstoestand ook voor het diffuse deel der dubbellaag, doch niet voor de STERN-laag gedurende de korte tijd van deeltjesbotsing ($10^{-6} - 10^{-7}$ sec.). Echter, zoals in H. 3 reeds werd opgemerkt nemen we aan dat de tijd, nodig om een sol en zout te mengen en de optredende verschijnselen te registreren (enkele seconden), ruim genoeg is om ook de STERN-laag na iedere zouttoevoeging in een evenwichtstoestand waar te nemen. We mogen dus stellen dat de aldus gevonden σ_m in adsorptie-evenwicht met de oplossing verkeert.
- Beide technieken meten gemiddelde eigenschappen uitgaande van een homogeen uitgesmeerde oppervlaktelading. Een eventuele lokalisatie van de lading kan tijdens deeltjeswisselwerking op een andere wijze tot uitdrukking komen dan bij de meting van dubbellaageigenschappen. Kwantitatieve vergelijking van de resultaten van beide meettechnieken wordt hierdoor bemoeilijkt.
- Ook de absolute nauwkeurigheden van beide technieken kunnen een voldoende kwantitatieve vergelijking in de weg staan. Deze wordt niet alleen veroorzaakt door fouten in het specifiek oppervlak van de suspensies of in de deeltjesstraal van de solen. Zoals echter reeds in H. 3 bleek wordt de waarde van ψ_d, de centrale grootheid bij de stabiliteitsmetingen, zeer sterk bepaald door de gekozen dikte van de STERN-laag. Dit betekent dat de betrouwbaarheid van de aldus verkregen resultaten nauw gekoppeld is aan het gekozen model van de STERN-laag.

Echter, zoals in de inleiding reeds werd gesteld, wordt de stabiliteit soms voor ruim 90% bepaald door het gebeuren in de STERN-laag, zodat de misschien wat grotere fouten die gemaakt worden bij deze confrontatie toch nog een beter inzicht geven in de kolloïdale stabiliteit, dan het met veel grotere perfectie aanpassen van parameters in de diffuse dubbellaag.

5.2.1. *Inventarisatie van de lading in de* STERN-*laag*

Binnen het in H. 3 gekozen model van de STERN-laag zal nu worden afgeleid hoe de STERN-lading kan worden berekend, op welke wijze deze lading is geadsorbeerd en wat de invloed van deze lading en het veranderend EG-gehalte is op de diëlektrische constante direct rond de geladen kolloïdale deeltjes.

5.2.2. *De bepaling van de* STERN-*lading*

In H. 3 zijn, uitgaande van de stabiliteit, bij alle toegepaste zoutconcentraties in de verschillende water en EG-water mengsels waarden berekend voor ψ_d

bij pI = 4,6. Met behulp van de GOUY-theorie kan hieruit de lading in de diffuse dubbellaag σ_d berekend worden met behulp van vgl. (3.2). Deze vergelijking geldt voor een vlakke dubbellaag, maar is onder onze omstandigheden ook bruikbaar voor bolvormige deeltjes omdat $\varkappa a > 30$ in geval van KNO_3 en $\varkappa a > 10$ bij $Ba(NO_3)_2$.

In H. 4 werd σ_0 bepaald als functie van de wandpotentiaal ψ_0 in 10^{-1} M KNO_3 en 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. Indien we nu bij dezelfde zoutconcentraties en wandpotentiaal, waarbij ψ_d (en dus ook σ_d) bepaald is, de oppervlaktelading kennen, dan kan uit het verschil de lading van de STERN-laag σ_m worden verkregen. Immers volgens het elektroneutraliteitsprincipe geldt:

$$\sigma_0 = -(\sigma_m + \sigma_d) \tag{5.1}$$

De omstandigheden waaronder σ_0 en σ_d zijn bepaald zijn echter niet geheel identiek, zodat soms een geringe mate van inter- of extrapolatie nodig is. De stabiliteitsmetingen met $Ba(NO_3)_2$ vonden plaats bij concentraties rond 1 mMol/l. Omdat σ_0 over het gemeten traject van zoutconcentraties bij pI = 4,6 in water weinig afhangt van de zoutconcentratie (LIJKLEMA, 1957), werden als goede benadering de berekende σ_d-waarden gecombineerd met de σ_0-waarden bepaald bij 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ en pI = 4,6 in alle EG-water mengsels.

Voor KNO_3 kan een nog nauwkeuriger benaderingsprocedure worden toegepast. Uitgaande van de experimentele waarden van σ_0 en de capaciteit C_{exp} in 10^{-1} M KNO_3 (zie H. 4) kunnen σ_0-waarden worden berekend in 10^{-3} M KNO_3 (LIJKLEMA, 1957). Interpolatie tussen de waarden van σ_0 in 10^{-3} M en 10^{-1} M KNO_3 bij gefixeerde pI blijkt volgens de relatie $\sigma_0 = f(c^{1/2})$ te gaan en geeft de σ_0-waarden bij de zoutconcentraties van de stabiliteitsmetingen. De premissen bij deze procedure zijn, dat in 10^{-1} M KNO_3 de totale capaciteit C_{exp} praktisch geheel bepaald wordt door de STERN-capaciteit C_m en dat in 10^{-3} M KNO_3 geen specifieke adsorptie plaats vindt, zodat hierbij gebruik gemaakt kan worden van de relatie:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_m} \tag{5.2}$$

waarin C_d de capaciteit is van het diffuse deel der dubbellaag en bepaald wordt door:

$$C_d = \left(\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 n e^2}{kT}\right)^{1/2} \cdot z_- z_+ \frac{|e^{-y_d z_-} - e^{-y_d z_+}|}{(-z_- e^{-y_d z_+} + z_+ e^{-y_d z_-} + z_- - z_+)^{1/2}} \tag{5.3a}$$

Voor een 1–1 elektrolyt gaat vgl. (5.3a) over in:

$$C_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 n e^2}{kT}} \cosh y_d \tag{5.3b}$$

waarin y_d gegeven is door vgl. (3.3).
Sommering van C_m (10^{-1} M) en C_d (10^{-3} M), gebruik makend van resp. vgl. (5.2) en (5.3b), geeft dan C_t in 10^{-3} M KNO_3 waaruit door integratie als functie van ψ_0 door middel van vgl. (5.4) σ_0 (10^{-3} M) te berekenen is.

$$\sigma_0 = \int_{\psi_0 = 0}^{\psi_0(\mathrm{pI} = 4{,}6)} C_t \, \mathrm{d}\, \psi_0 \tag{5.4}$$

5.2.3. *Bepaling van de specifieke adsorptie-energie*

Op grond van het model in fig. 3–16 kunnen we de STERN-laag verdelen in een binnenste en een buitenste HELMHOLTZ-vlak. Specifiek geadsorbeerde tegenionen bevinden zich in het binnenste HELMHOLTZ-vlak. Strikt genomen vertoont de lineaire potentiaalval met de afstand in het binnenste deel van de STERN-laag β' een andere helling dan in het buitenste deel γ' (zie fig. 5–1). Voor een uitgesmeerde STERN-lading geldt namelijk:

$$\frac{\psi_0 - \psi_{\beta'}}{\beta'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad \text{en} \quad \frac{\psi_{\beta'} - \psi_d}{\gamma'} = \frac{\sigma_0 + \sigma_m}{\varepsilon_r \varepsilon_0}$$

Er zit dus een knik op de grens tussen binnenste en buitenste HELMHOLTZ-vlak zoals is aangegeven in fig. 5–1.

Echter, de lading binnen het binnenste deel der STERN-laag is niet uitgesmeerd maar bestaat uit discrete ionladingen. Hierdoor ontstaan inductiepotentialen rond de ionen die z.g. beeldladingen veroorzaken in de vaste fase en de vloeistof. Deze geïnduceerde ladingen induceren op hun beurt weer nieuwe beeldladingen. Indien nu de diëlektrische constante over de gehele STERN-laag constant wordt verondersteld, dan blijkt dat door het discrete ladingsbeeld en de veelvoudige beeldladingsvorming de knik in het potentiaalverloop binnen de STERN-laag nagenoeg verdwijnt en weer lineairiteit ontstaat (GRAHAME, 1957).

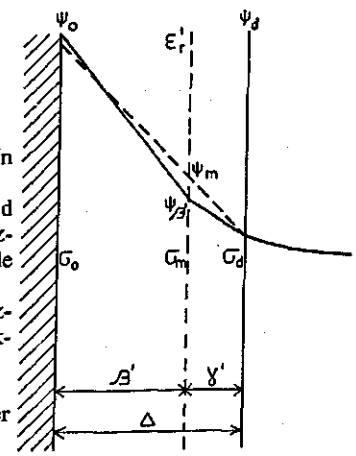


FIG. 5-1. Schematisch beeld van het potentiaalverloop in de STERN-laag aan het grensvlak AgI/oplossing.
ψ_0 = gemiddelde potentiaal juist buiten de deeltjesrand
ψ_m = micro-potentiaal aan het binnenste HELMHOLTZ-vlak, bepalend voor het elektrostatische deel van de adsorptie-energie.
$\psi_{\beta'}$ = macro-potentiaal aan het binnenste HELMHOLTZ-vlak, zonder invloed van het discrete ladingskarakter van de ionen.
ψ_d = potentiaal aan het buitenste HELMHOLTZ-vlak.
ε_r' = diëlektrische constante in het binnenste deel der STERN-laag.

Door interpolatie tussen ψ_0 en ψ_d kan nu de elektrostatische potentiaal ψ_m berekend worden volgens

$$\psi_m = \psi_d + \frac{\gamma'}{\beta' + \gamma'}(\psi_0 - \psi_d) \tag{5.5}$$

De aldus verkregen STERN-potentiaal ψ_m maakt het mogelijk om de adsorptie-energie van de specifiek geadsorbeerde tegenionen in het binnenste deel van de STERN-laag op te splitsen in een elektrostatisch deel $ze\psi_m$ en een 'niet'-elektrostatisch deel ϕ, dat specifieke adsorptie-energie wordt genoemd.

Ter berekening van de specifieke adsorptie-energie van tegenionen blijkt een vereenvoudigde STERN-vergelijking redelijk te voldoen (LYKLEMA, 1966b). Uitgangspunt hierbij vormt de veronderstelling dat tegenionen over het gehele oppervlak kunnen adsorberen, doch niet superequivalent. Men spreekt in dit verband ook wel van een STERN-LANGMUIR-vergelijking, welke luidt:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{c_z}{c_{\text{oplosm.}}} \cdot \exp\left(\frac{ze\psi_m}{kT} + \frac{\phi}{kT}\right) \tag{5.6}$$

Hierin is θ strikt genomen het aantal door tegenionen bezette plaatsen, gedeeld door het totaal aantal beschikbare plaatsen in de STERN-laag. De specifieke adsorptie is echter zwak, omdat op plaatsen waar geen I^- geadsorbeerd zit ook verwaarloosbaar weinig tegenionen adsorberen. Dit blijkt o.a. uit de volkomen afwezigheid van enige invloed van het kation op de ligging van het ladingsnulpunt. Daarom blijkt de relatie $\theta = \sigma_m/\sigma_0$ redelijk te voldoen, zodat voor vgl. (5.6) ook geschreven kan worden:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_d}{\sigma_d} = \frac{c_z}{c_{\text{oplosm.}}} \cdot \exp\left(\frac{ze\psi_m}{kT} + \frac{\phi}{kT}\right) \tag{5.7}$$

Hierin is $c_z/c_{\text{oplosm.}}$ de molfractie van de tegenionen in de oplossing. Deze molbreuk loopt van $c_z/55{,}5$ in water tot $c_z/16{,}1$ in EG. Onze gegevens kunnen nu gebruikt worden om vgl. (5.7) te toetsen en, indien deze vergelijking juist bevonden wordt, de specifieke adsorptie-energie te berekenen.

5.2.4. *De structuur van de* STERN-*laag*

Meer inzicht in de structuur van het binnenste deel van de STERN-laag verkrijgt men door integratie van de (differentiële) STERN-capaciteit C_m als functie van de potentiaalval in dit deel van de STERN-laag volgens:

$$K_m = \frac{1}{(\psi_0 - \psi_m)} \int_0^{\psi_0 - \psi_m} C_m \, \mathrm{d}(\psi_0 - \psi_m) \tag{5.8}$$

Voor de integrale STERN-capaciteit K_m kan ook geschreven worden:

$$K_m = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r'}{\beta'} \tag{5.9}$$

waarin: ε_r' = de relatieve diëlektrische constante van het binnenste deel der STERN-laag, welke altijd lager is dan die in de oplossing

β' = de dikte van het binnenste STERN-laagdeel

Met behulp van de vgl. (5.9) kan men een indruk krijgen van de verandering van ε_r' bij de aangenomen waarden van β' als functie van x_{EG}.

5.3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

5.3.1. *Ladingsverdeling over* STERN-*laag en diffuse dubbellaag*

Uit het grote verschil tussen de potentiaal aan het buitenste HELMHOLTZ-vlak ψ_d, berekend in H. 3, en de wandpotentiaal ψ_0 bij pI = 4,6 (uit H. 4) blijkt reeds dat een belangrijk deel van de tegenlading zich in de STERN-laag moet bevinden.

Tot dusver was het gebruikelijk om ψ_0-waarden te vergelijken met ψ_d-waarden onder vlokcondities, waarbij werd aangenomen dat log $W = 0$. Wij hebben geen vlokwaarden gedefinieerd, maar ψ_d uit W berekend via numerieke integratie bij alle gebruikte zoutconcentraties. Aangezien dit niet mogelijk is bij log $W = 0$, zullen we allereerst de ψ_0- en σ_0-waarden vergelijken met die van ψ_d en σ_d bij pI = 4,6 en 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ resp. 10^{-1} M KNO_3.

De oppervlaktelading σ_0 uit fig. 4–3 en fig. 4–4 wordt als functie van x_{EG} in fig. 5–2 vergeleken met de diffuse lading σ_d berekend uit ψ_d volgens vgl. (3.2).

Hieruit blijkt dat zowel σ_0 als σ_d in KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$ dalen met toenemend EG-gehalte, hetgeen toegeschreven kan worden aan een daling van de diëlektrische constante ten gevolge van vervanging van water door EG, maar ook

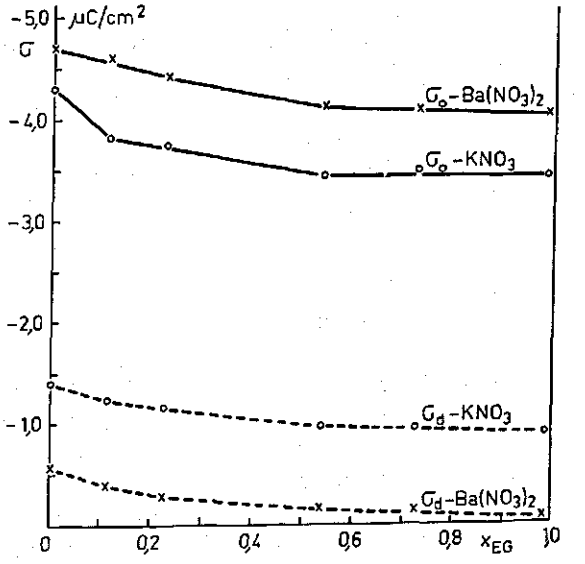


FIG. 5-2. De oppervlaktelading σ_0 en de lading in de diffuse dubbellaag σ_d van AgI als functie van x_{EG}
⊙ in 50 mMol/l KNO_3
× in ~1 mMol/l $Ba(NO_3)_2$.

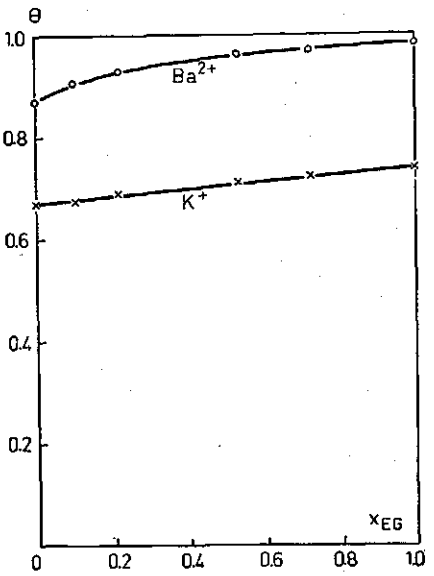


FIG. 5-3. De tegenion-bezetting in de STERN-laag van AgI als functie van x_{EG} in 50 mMol/l KNO_3, resp. ~ 1 mMol/l $Ba(NO_3)_2$.

door een toenemende STERN-laagdikte. Vooral de eerste moleculen EG lijken hierbij relatief het meest effectief, terwijl bij $x_{EG} > 0{,}5$ weinig verandering meer optreedt, noch in σ_0, noch in σ_d.

Uit een eventueel verschil in afname tussen σ_0 en σ_d als functie van x_{EG} kan een verandering in de STERN-lading σ_m bepaald worden volgens vgl. (5.1). In fig. (5–3) is deze uitgezet als de bezettingsgraad θ ($= \frac{\sigma_0 - \sigma_d}{\sigma_0}$) als functie van x_{EG}. Uit deze figuur blijkt, dat bij $Ba(NO_3)_2$ en in mindere mate bij KNO_3 de STERN-lading voornamelijk bij de lage EG-gehalten toeneemt met x_{EG}.

Opvallend is dat bij KNO_3 de lading in de STERN-laag in EG oploopt tot 74% en bij $Ba(NO_3)_2$ zelfs tot 98% van de totale tegenlading. Dit laatste betekent dat bij $Ba(NO_3)_2$ in EG slechts 2% van de I^--ionen niet afgeschermd zijn door tegenionen, hetgeen in H. 3 ook tot uitdrukking kwam in de geringe stabiliteit van het AgI-sol in dit medium.

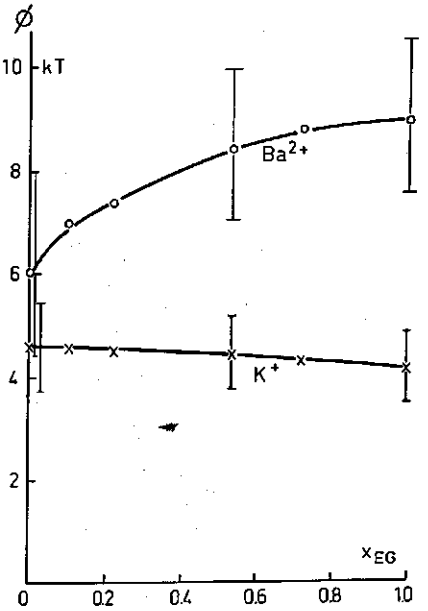
Er zal nu worden nagegaan in hoeverre specifieke adsorptie hiervoor verantwoordelijk is.

5.3.2. *De specifieke adsorptie*

In fig. 5–4 wordt de specifieke adsorptie-energie, ϕ/kT, berekend volgens vgl. (5.7), weergegeven als functie van x_{EG} bij 10^{-1} M KNO_3 en 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. Hieruit blijkt dat de specifieke adsorptie bij $Ba(NO_3)_2$ sterk toeneemt, terwijl deze bij KNO_3 lager is en, zij het niet significant, afneemt met toenemende x_{EG}.

Een verklaring voor de hogere waarden van ϕ bij $Ba(NO_3)_2$ vergeleken met die van KNO_3 kan gevonden worden als we aannemen dat de specifieke adsorptie ook een significante entropiebijdrage bevat. Zowel de hogere waarde

FIG. 5-4. De specifieke adsorptie-energie aan AgI als functie van x_{EG} in 50 mMol/l KNO_3, resp. ~1 mMol/l $Ba(NO_3)_2$.
De lijnen geven de spreiding aan, indien de STERN-laagdikte met ± 0,05 nm wordt gewijzigd.



voor ϕ van $Ba(NO_3)_2$ in water als de sterkere stijging hiervan met x_{EG} is dan toe te schrijven aan het feit dat de disoriëntatie van de divalente Ba^{++}-ionen op de hen omringende oplosmiddelmoleculen in de STERN-laag sterker is dan die van de monovalente K^+-ionen.

Een tweede aanwijzing voor het sterker structuurbrekend effect van Ba^{++} vergeleken met K^+ vormt het feit, dat het adsorptiemaximum van EG aan AgI in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ ook bij hogere oppervlaktelading bereikt wordt dan in 10^{-1} M KNO_3. Vergelijk hiertoe fig. 4–3 en fig. 4–4.

In tabel 5–1 wordt de invloed van de KNO_3-concentratie op de berekende

TABEL 5-1. De invloed van de KNO_3-concentratie op de berekende specifieke adsorptie-energie in water en 99,5 gew. % EG.

% EG	Δ (nm)	zoutconc. (mMol/l)	ψ_d (mV)	σ_0 (μC/cm^2)	σ_m/σ_0	ϕ/kT
0	0,54	50	25,7	4,30	0,675	4,51
		60	25,4	4,36	0,65	4,23
		70	25,0	4,43	0,635	4,01
		80	24,7	4,49	0,625	3,83
		90	24,3	4,55	0,61	3,68
		100	24,0	4,60	0,60	3,53
		110	23,6	4,65	0,595	3,42
		120	23,2	4,70	0,59	3,33
99,5	0,82	30	28,6	3,29	0,745	4,49
		32,5	27,7	3,31	0,745	4,43
		35	27,0	3,33	0,745	4,40
		37,5	26,6	3,34	0,74	4,31
		40	25,8	3,36	0,74	4,28
		50	23,6	3,42	0,74	4,14

specifieke adsorptie-energie vergeleken op basis van de stabiliteitsmetingen in water en EG. Duidelijk blijkt hieruit dat de zoutinvloed op ϕ in water groter is dan in EG, maar het meetbaar stabiliteitstraject in water verloopt ook over een groter traject van zoutconcentraties.

Ook blijkt duidelijk, dat $d\psi_d/dc$ in water kleiner is dan in EG. Met andere woorden: ψ_d is gevoeliger voor c_z in EG dan in water. Dit blijkt ook uit het veel korter meetbare stabiliteitstraject in EG. In H. 3 werd dit reeds opgemerkt naar aanleiding van fig. 3–19. De grootste invloed op de waarden voor ψ_d bleek toen afkomstig van de keuze van de dikte van de STERN-laag, waarbij ψ_d sterk toenam bij afnemende STERN-laagdikte onder overigens gelijke omstandigheden.

Dit, gecorreleerd met de hogere zoutconcentraties (en de grotere variatie hierin) van de experimenten in water vergeleken met die in EG, zou erop kunnen wijzen dat de afstand van dichtste nadering van het eerste diffuse ion tot het deeltje iets afneemt bij toenemende zoutconcentratie. Het buitenste HELMHOLTZ-vlak zou bij toenemende zoutconcentratie iets dichter bij het deeltje kunnen komen te liggen, waardoor evenals de diffuse dubbellaag ook de STERN-laag iets wordt ingedrukt.

Een verklaring voor deze STERN-laagcompressie zou ook de structuurbrekende invloed van de K^+-ionen op de oplosmiddelmoleculen rond AgI in de STERN-laag kunnen zijn. Hoe groot deze correctie moet zijn om tot zoutconcentratie-onafhankelijke waarden van ϕ te komen blijkt uit fig. 5–5. Hierin zijn de terugberekende waarden van de buitenste STERN-laagdikte bij constante specifieke adsorptie-energie ($\phi/kT = 3{,}5$) uitgezet. Er werd hiertoe gebruik

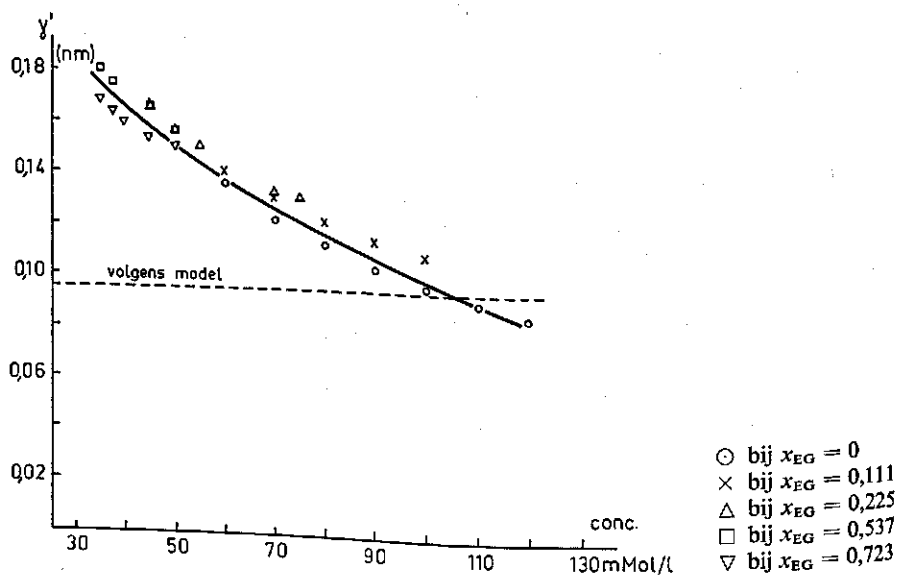


FIG. 5-5. De verandering in dikte van de buitenste HELMHOLTZ-laag γ' als functie van de KNO_3-concentratie, bij een constante specifieke adsorptie-energie van 3,5 kT aan AgI. De stippellijn geeft γ' aan volgens het model in fig. 3-16.

gemaakt van de gegevens verkregen met een sol dat bereid was in waterig milieu, met als referentie de dikte van de buitenste STERN-laag bij 10^{-1} M KNO_3 volgens het model van H. 3.

Opvallend is dat de absolute grootte van de correctie onafhankelijk is van het EG-gehalte, maar uitsluitend door de zoutconcentratie wordt bepaald. De relatieve correctie berekend op de totale STERN-laagdikte Δ is bij 50 mMol/l KNO_3 in water ca. 10% en in EG ca. 6,5%.

In fig. 5–4 is voor zowel KNO_3 als $Ba(NO_3)_2$ aangegeven hoe groot de invloed is van een STERN-laagdikte-correctie ter grootte van 0,05 nm op ϕ/kT. Duidelijk blijkt hieruit, dat de grootte van de specifieke adsorptie-energie sterk bepaald wordt door het gekozen model van de STERN-laag.

Dit roept de vraag op, of er misschien een acceptabel model bestaat, waarin de specifieke adsorptie afwezig is. Dat dit fysisch moeilijk voorstelbaar is toont fig. 5–6, waaruit blijkt dat in die gevallen zowel voor KNO_3 als $Ba(NO_3)_2$ de buitenste HELMHOLTZ-laag 40 tot 50% van de totale STERN-laagdikte moet uitmaken. Dit betekent, dat bij een redelijk geschatte STERN-laagdikte van 0,5 à 0,6 nm in water de dikte van de binnenste HELMHOLTZ-laag slechts 0,3 nm bedraagt, hetgeen minder is dan de som van de stralen van een jodide- en een tegenion.

Bovendien werd door berekeningen, uitgaande van de resultaten van de stabiliteitsmetingen door LYKLEMA e.a. (1975), reeds aangetoond dat afwezigheid van specifieke adsorptie alleen kon worden verklaard indien irreële waarden voor de STERN-laagdikte of abnormaal hoge waarden voor de HAMAKER-constante werden gebruikt.

Er kan dus wel geconcludeerd worden, dat er ondanks bepaalde onzekerheidsmarges in de berekening van ϕ/kT, zowel bij KNO_3 als bij $Ba(NO_3)_2$, een specifieke adsorptie-energie bestaat van tenminste enkele kT's.

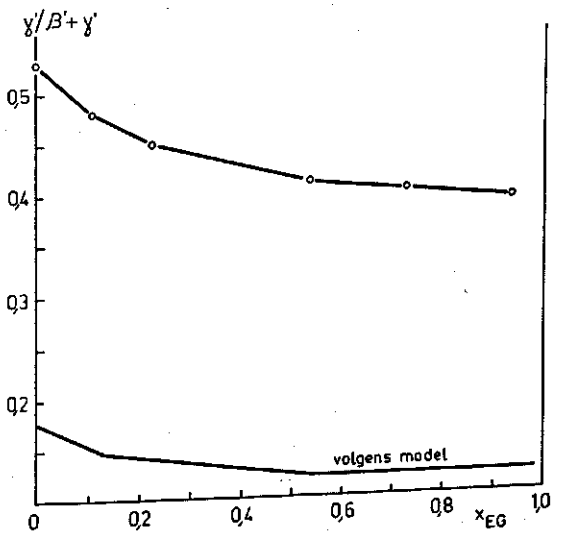


FIG. 5-6. De dikte van het buitenste deel der STERN-laag γ' betrokken op de totale STERN-laagdikte als functie van x_{EG} in 50 mMol/l KNO_3 resp. ~1 mMol/l $Ba(NO_3)_2$ bij afwezigheid van specifieke adsorptie.
Ter vergelijking is ook dit quotiënt in het door ons gehanteerde model ingetekend.

5.3.3. *De structuur van de* STERN-*laag in relatie tot de diëlektrische constante* ε_r'

De integrale STERN-capaciteit K_m berekend volgens vgl. (5.8) is als functie van σ_0 weergegeven in fig. 5–7 bij verschillende waarden van x_{EG}. De afname van K_m bij toenemende waarden van σ_0 moet vooral worden toegeschreven aan een daling van de diëlektrische constante ε_r' in dit deel van de STERN-laag.

Opvallend is dat bij een oppervlaktelading negatiever dan ca. –1,5 $\mu C/cm^2$ $dK_m/d\sigma_0$ onafhankelijk begint te worden van het EG-gehalte van het medium. Dit wijst erop, dat bij hogere belading elektrische velden ontstaan, die de EG-

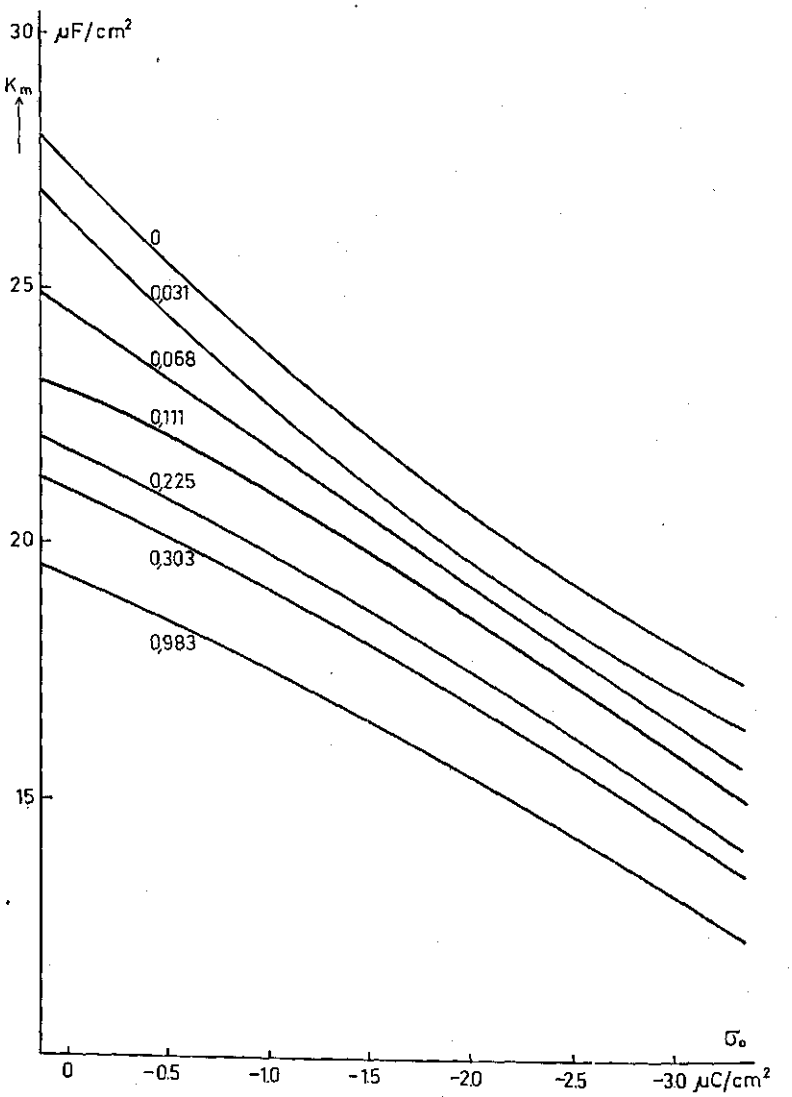


FIG. 5-7. De integrale STERN-laag capaciteit K_m van de elektrische dubbellaag op zilverjodide in water-ethyleenglycol mengsels als functie van de oppervlaktelading σ_0.

moleculen op eenzelfde wijze oriënteren als de watermoleculen in de STERN-laag.

Daarentegen blijkt bij waarden van σ_0 positiever dan $-1{,}5$ $\mu C/cm^2$ $dK_m/d\sigma_0$ in water en media met lage EG-gehalten sterker toe te nemen, naarmate het EG-gehalte van het medium lager is. Dit doet veronderstellen, dat de watermoleculen bij geringere veldsterkte grotere oriëntatiemogelijkheden bezitten dan de EG-moleculen.

Ook blijkt uit fig. 5–7, dat bij constante wandlading K_m afneemt met toenemende waarden van x_{EG}. Volgens vgl. (5.9) kan dit betekenen een daling van de diëlektrische constante ε_r' of een toename van de dikte van dit deel van de STERN-laag. Omdat reeds bleek, dat bij een oppervlaktelading negatiever dan $-1{,}5$ $\mu C/cm^2$ de invloed van een veranderend EG-gehalte al niet meer merkbaar was, moet de belangrijkste oorzaak gezocht worden in de toenemende STERN-laagdikte. Ook TRASATTI (1970) concludeert dat op kwik de verandering van K_m onder invloed van x_{EG} bij constante σ_0 uitsluitend veroorzaakt wordt door een verandering in de dikte van de STERN-laag.

Substitutie van de volgens ons model berekende waarden voor β' (zie fig. 3–16 en tabel 3–5) in vgl. (5.9) geeft met behulp van de waarden van K_m uit fig. 5–7 waarden voor ε_r' die in fig. 5–8 zijn uitgezet als functie van x_{EG}. Uit fig. 5–8 blijkt nu, dat bij geringe oppervlaktelading (tot ca. -2 $\mu C/cm^2$) de vervanging van de eerste moleculen water door EG de diëlektrische constante in de binnenste STERN-laag doet stijgen. Dit is dus een tegengesteld effect als in de bulkoplossing. Kennelijk zijn de EG-moleculen bij deze veldsterkten in de STERN-laag nog in staat om in te grijpen in de oriëntatie- en polarisatiemogelijkheden van de watermoleculen en zijn zelf ook nog weinig structuurvormend.

Echter, onder de omstandigheden waaronder de meeste vlokexperimenten in KNO_3 zijn uitgevoerd (bij pI = 4,6 en $c_z = 10^{-1}$ M) is de invloed van het EG-gehalte op de diëlektrische constante in het binnenste deel van de STERN-laag gering.

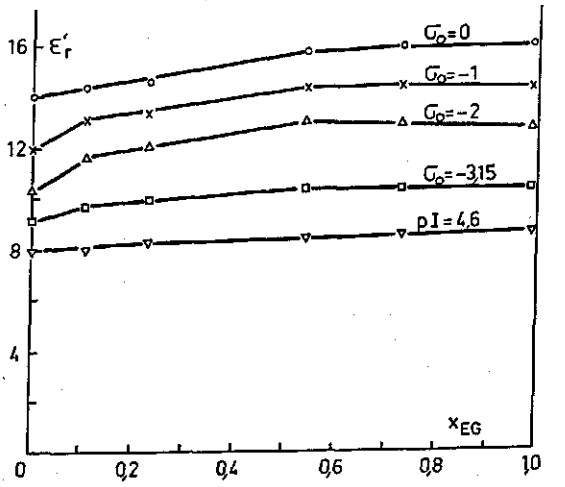


FIG. 5-8. De diëlektrische constante ε_r' in het binnenste deel van de STERN-laag als functie van x_{EG} bij constante lading resp. potentiaal (pI = 4,6).

Ook bij verhoging van de zoutconcentratie zou ε_r' enigszins verhoogd kunnen worden door een structuurbrekende invloed op de oplosmiddelmoleculen in de STERN-laag. Dit, gecombineerd met de geringe veranderingen in de STERN-laagdikte (zoals vermeld in § 5.3.2.), kan belangrijke consequenties hebben voor de stabiliteit van AgI-solen.

5.4. CONCLUSIES

Zoals in de inleiding (H. 1) reeds werd opgemerkt, is de potentiaal ψ_d een centrale grootheid in de stabiliteit van hydrofobe kolloïden. De grootte van ψ_d wordt echter primair bepaald door de samenstelling van de STERN-laag en, zoals in H. 3 reeds werd aangetoond, vooral ook door zijn dikte.

In dit hoofdstuk hebben we getracht meer inzicht te krijgen in de structuur van de STERN-laag door de resultaten van de stabiliteitsmetingen uit H. 3 te relateren aan de dubbellaagmetingen van H. 4.

Uit de resultaten bleek, dat bij aanwezigheid van 10^{-1} M KNO_3 ca. 70% van de oppervlaktelading in de STERN-laag gecompenseerd wordt en dat dit bij 10^{-3}M $Ba(NO_3)_2$ zelfs oploopt tot 98% in EG. Dit laatste verklaart ook de geringe stabiliteit van het AgI-sol in EG met 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$ waarin dus 98% van de I^--ionen afgeschermd wordt door tegenionen.

Binnen het geschetste model leidden de gevonden waarden voor de STERN-lading tot een specifieke adsorptie-energie van ca. 4,5 kT voor KNO_3 en tot 9 kT voor $Ba(NO_3)_2$ in EG. Deze waarden bleken overigens sterk af te hangen van de keuze van de dikte van de STERN-laag. Dit werd verklaard door een wijziging in de structurering van oplosmiddelmoleculen in deze laag.

Ook de verandering van de diëlektrische constante in de STERN-laag werd met de mate van oriëntatie van de oplosmiddelmoleculen in verband gebracht. De grootte van de diëlektrische constante werd voor het binnenste deel van de STERN-laag geschat op ca. 15 in het ladingsnulpunt; deze grootheid bleek betrekkelijk ongevoelig te zijn voor het EG-gehalte doch wel sterk af te nemen met toenemende lading.

Uit de resultaten van het gehele onderzoek kan de conclusie worden getrokken, dat de DLVO-theorie een gezonde basis is voor de verklaring van de stabiliteitsverschijnselen, mits men de juiste parameters invult. De STERN-laag speelt in de parameterkeuze een belangrijke rol.

5.4.1. *Suggesties voor verder werk*

Ter verdieping van het inzicht in de stabiliteitsverschijnselen is het van primair belang om meer verfijningen aan te brengen in de bepaling van

- de hoeveelheid lading in de STERN-laag, waarbij nog knelpunten zitten in het op elkaar afstemmen van de verschillende technieken;
- de wijze waarop deze lading is geadsorbeerd (specifiek of elektrostatisch, discreet of uitgesmeerd);
- de invloed die de lading uitoefent op de structurering van de oplosmiddel-

moleculen in de STERN-laag (de diëlektrische constante in de STERN-laag);
- de dikte van de STERN-laag en de oorzaken voor mogelijke wijzigingen in die dikten.

Pas hierna komen de vele verfijningen die in de DLVO-theorie reeds zijn aangebracht goed tot hun recht, en is het verschil in startpunt tussen V_A en V_R, zoals in H. 3 besproken, op de juiste wijze te hanteren.

SAMENVATTING

Het doel van het onderzoek is meting en analyse van de kolloïdale stabiliteit in gemengd waterige en niet-waterige media.

Het is een bekend feit dat de diëlektrische constante van het medium een belangrijke rol speelt in de stabiliteit van hydrofobe kolloïden. Verandering van de diëlektrische constante door bijvoorbeeld toevoeging van organische oplosmiddelen aan water biedt dus een mogelijkheid om de stabiliteit te beïnvloeden en de theorieën hierover te toetsen.

Het is echter heel goed denkbaar, dat toevoeging van organische stof aan een waterig sol niet alleen invloed heeft op de diffuse dubbellaag, maar ook veranderingen in de STERN-laag kan veroorzaken die consequenties hebben voor de stabiliteit. Zo kan bijvoorbeeld de dikte van de STERN-laag veranderen evenals ook de potentiaal ψ_d op de grens van STERN-laag en diffuse dubbellaag.

Om nu meer inzicht te krijgen in het totaal van veranderingen hebben we systematisch onderzoek verricht aan zowel de stabiliteit als de dubbellaageigenschappen van kolloïden onder zoveel mogelijk vergelijkbare omstandigheden. Door vergelijking van deze resultaten werd hiermee een nieuwe weg geopend, waarin nu ook de invloed van de STERN-laag duidelijker betrokken werd bij de stabiliteit.

Veel aandacht werd hierbij ook besteed aan kwantificering van belangrijke parameters in de DLVO-theorie, resulterend in een uitbreiding van deze theorie op diverse punten.

Als modelsysteem bij het experimentele onderzoek werd het zilverjodide (AgI) in water-ethyleenglycol mengsels gekozen.

In hoofdstuk 1 wordt na een literatuuroverzicht de motivering voor deze keuze gegeven, gevolgd door een korte uiteenzetting over de aanpak van het onderzoek. Het AgI werd gekozen, omdat het zowel in stabiliteits- als in dubbellaagonderzoek een bekende modelstof is, waarvan reeds veel parameters bekend zijn. Het ethyleenglycol (EG) is een geschikt medium voor stabiele AgI-solen, het is bovendien in alle verhoudingen mengbaar met water en biedt daardoor de mogelijkheid om de diëlektrische constante over een groot traject als variabele te laten fungeren.

Een mogelijke consequentie van een lagere diëlektrische constante van het medium is echter de grotere kans op associatie van de bij de stabiliteitsmetingen gebruikte zouten. In hoofdstuk 2 wordt deze invloed nagegaan met behulp van geleidbaarheidsmetingen aan de zouten KNO_3 en $Ba(NO_3)_2$. Uit de resultaten blijkt dat associatie onder omstandigheden van de stabiliteitsmetingen alleen voor KNO_3 van invloed kan zijn. In zuiver EG kan de mate van associatie zelfs oplopen tot 23%.

In hoofdstuk 3 worden stabiliteitsmetingen bij aanwezigheid van enkele één- en tweewaardige nitraten beschreven. Deze werden uitgevoerd volgens de kinetische methode met behulp van een Stopped Flow Spectrofotometer, een

apparaat dat zeer snel sol en zout kan mengen en de transmissieverandering kan registreren op een tijdstip waarbinnen zich nog voornamelijk doubletten gevormd hebben. Bij de verwerking van de resultaten werden recente inzichten verwerkt in de klassieke theorie. Zo werden de aggregaatjes bij de optische waarneming van het vlokproces niet meer als bolletjes beschouwd, maar als deeltjes met een bepaalde geometrie. Bovendien werd een hydrodynamische correctie aangebracht op de diffusiecoëfficiënt ingeval twee deeltjes elkaar op korte afstand genaderd zijn.

Als stabiliteitscriterium werd geen gebruik gemaakt van de vlokwaarde, maar bij iedere zoutconcentratie werd numeriek een waarde voor ψ_d opgelost uit de gecorrigeerde FUCHS-vergelijking, na optimalisering van de andere parameters. De resultaten leverden waarden voor ψ_d op, die in vergelijking tot de klassieke theorie betrekkelijk laag waren. De oorzaak hiervan is voornamelijk een gevolg van een verbetering in de beschrijving van de deeltjeswisselwerking, waarbij ter berekening van de totale interactie-energie een verschillend aftelpunt werd gebruikt voor de repulsie-energie V_R en de attractie-energie V_A. V_R werd berekend over een traject dat tweemaal de dikte van de STERN-laag korter is dan dat van V_A.

De belangrijkste invloed op de waarde van ψ_d vormt de keuze van de dikte van de STERN-laag. Deze invloed is binnen redelijke grenzen zelfs groter dan die van de HAMAKER-constante en de deeltjesstraal.

Een andere consequentie van de aangebrachte verbetering is het feit dat de deeltjes tijdens de botsing niet in elkaars STERN-lagen penetreren. Dit betekent dat de FUCHS-integratie uitsluitend tussen de buitenste HELMHOLTZ-vlakken zou moeten worden uitgevoerd. Echter, vanwege het arbitraire karakter van de STERN-laagdikte, werd de integratie uitgevoerd vanaf de top van de interactie-energieberg. Een nog niet opgelost probleem bij deze benaderingswijze is, dat de top van de energieberg in enkele gevallen binnen de STERN-laag komt te liggen.

In hoofdstuk 4 komen de dubbellaageigenschappen van AgI aan de orde. Met behulp van titraties werd in EG-water mengsels de oppervlaktelading bepaald als functie van de wandpotentiaal bij aanwezigheid van 10^{-1} M KNO_3 resp. 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. Uit de verkregen resultaten werden de volgende conclusies getrokken.

a. De oplosbaarheid van AgI neemt toe bij toenemend EG-gehalte, hetgeen voornamelijk wordt toegeschreven aan een toename in de standaard solvatatie vrije enthalpie van het Ag^+-ion, en bij de hogere EG-gehalten aan een verhoogde ionogene wisselwerking.

b. Het ladingsnulpunt verschuift in positieve richting. De verandering in de χ-potentiaal bleek hieraan de grootste bijdrage te leveren, hetgeen als volgt werd verklaard. Bekend is dat op ongeladen AgI de waterdipolen met hun negatieve kant naar het AgI gericht zijn. Bij verplaatsing van water door EG worden ook de EG-dipolen bij voorkeur met hun negatieve kant aan het AgI geadsorbeerd. Toch is het netto moment van EG-moleculen aan het AgI-grensvlak duidelijk geringer dan dat van water, zodat een netto verschuiving in positieve

richting resulteert. Aan het kwikgrensvlak deed een veel grotere ladingsnulpuntverschuiving veronderstellen, dat een geringe oriëntatie van de EG-moleculen optrad met de positieve zijde naar het metaal gekeerd.

c. Alle titratiecurven bij een bepaald zout in verschillende EG-gehalten van het medium gingen door een gemeenschappelijk snijpunt, dat geïdentificeerd werd als de lading waarbij de adsorptie van EG ten opzichte van die van water maximaal is. De ligging van het gemeenschappelijk snijpunt ligt bij negatievere oppervlaktelading dan bij butanol. Dit hangt samen met de sterkere concurrentiepositie van de EG-dipolen t.o.v. die van water aan het AgI-grensvlak.

d. De dubbellaagcapaciteit van AgI daalt bij toenemend EG-gehalte, waarvoor de toename van de STERN-laagdikte als primaire oorzaak werd aangemerkt. De eerste moleculen EG bleken hierin het meest effectief te zijn. Bij gehalten hoger dan 50 Mol. % EG trad geen verandering meer op in de dubbellaagcapaciteit. Verondersteld werd dat in die gevallen het AgI-oppervlak volledig bedekt is met EG.

In hoofdstuk 5 werden de resultaten van de stabiliteitsmetingen uit hoofdstuk 3 gekoppeld aan die van de dubbellaagmetingen uit hoofdstuk 4, teneinde meer inzicht te krijgen in de samenstelling van de STERN-laag.

Deze analyse toonde aan dat een zeer belangrijk deel van de tegenlading zich in de STERN-laag bevindt en dat de vloeistofstructuur in de STERN-laag afhankelijk van de aard van de tegenionen verstoord kan worden. Specifieke adsorptie speelt bij dit alles zeker een rol, maar voldoende kwantificering hiervan vereist een nauwkeuriger kennis van de STERN-laagdikte en -structuur.

Dit onderzoek heeft echter wel aangetoond dat de invloed van de STERN-laag op de stabiliteit zeker niet verwaarloosd mag worden. Zo kan worden afgeleid dat tengevolge van toevoeging van EG in geval van KNO_3 en $RbNO_3$ de stabiliteitsverandering voor 20–40% op rekening van de STERN-laag komt en slechts voor 60–80% verklaard kan worden via veranderingen in de diëlektrische constante en associatie van ionen in de diffuse dubbellaag.

SUMMARY

The purpose of this study was an analysis of the colloidal stability in mixed aqueous-alcoholic media. Addition of alcohol to water gives the opportunity of changing the dielectric constant of the medium, which is a very important parameter in sol stability.

However, addition of alcohol not only influences the properties of the diffuse part of the double layer, it results also in changes of the STERN layer, such as an increase of the STERN layer thickness and a change of the potential ψ_d of the outer HELMHOLTZ plane.

In order to gain more insight in the relative influences of both parts of the double layer, we studied systematically the stability and the double layer properties of colloids under comparable conditions. In doing so, we explicitly incorporated the behaviour of the STERN layer in the stability research.

Special attention was paid to a quantitative check of important parameters of the diffuse part of the double layer, resulting in an extension of the DLVO-theory.

Silver iodide in the water-ethylene glycol system was chosen as the model for experimental research. In Chapter 1, the motivation of this choice is given as well as the outline of the present study. It was pointed out that it can be used both for stability experiments and for double layer investigations. This gives the possibility of combining information from two sources under nearly identical conditions. Ethylene glycol (EG) was introduced because it is a suitable medium for stable colloidal solutions of AgI, and it can be mixed with water in all proportions. By changing the EG content, a gradual transition of the dielectric constant to half its value in water is obtainable.

However, a consequence of reducing the dielectric constant of the medium is an increased tendency of ionic association rendering the salt concentration and, for multiply charged ions, also the valence no longer a univocal measure for the amount of countercharge.

In Chapter 2, the extent of ion association is checked by conductivity experiments of two representative electrolytes, KNO_3 and $Ba(NO_3)_2$, in different EG-water media. From the results it appears that no significant association of Ba^{2+}-ions occurs at the concentrations encountered in the stability experiments. However, the concentrations of KNO_3 required in order to ensure coagulation are about 50 times higher than those of $Ba(NO_3)_2$ and, as a consequence, appreciable association in EG media must be taken into account.

A further analysis of the results of the conductivity measurements revealed that there is an interaction between EG and water molecules, which is maximal at about 30 mole % EG. It appears that in this region two water molecules are bound by one EG molecule.

In Chapter 3, the stability experiments are described and the results discussed in terms of the DLVO-theory with several modifications. The stability of the

AgI-sols against some 1–1 and 2–1 electrolytes was determined using the kinetic method. The rates of coagulation were measured by a Stopped Flow Spectrophotometer. This apparatus mixes equal volumes of sol and salt solution in a very short time and allows interpretation of particle aggregation in the very early stages, up to doublet formation. Several corrections have been applied, among which the optical corrections accounting for the difference in light scattering between a dumb-bell of two spheres and two separate spheres, and the hydrodynamical correction on the coefficient of diffusion required when two spheres approach each other closely.

From the experimental results, a collection of log W-log c plots were obtained, where c is the electrolyte concentration and W the stability ratio defined with respect to the fast coagulation rate of the sols.

The flocculation rates revealed a defect in either the technique of observation or in the kinetics of flocculation in the sense that the flocculation seems not to be a bimolecular process.

From the log W – log c plots, no special attempts have been made to determine critical coagulation concentrations, but instead at each salt concentration values of ψ_d were calculated. This evaluation was based on the FUCHS integration procedure after introduction of some improvements. The major improvement is that we accounted for the fact that the electrostatic repulsion V_R acts only over the diffuse part of the double layer, whereas the VAN DER WAALS attraction V_A operates over the total distance between the particles. Hence, V_R has a range that is 2Δ shorter than the range over which V_A operates where Δ is thickness of the STERN-layer. The values for Δ in the different EG-water mixtures were derived from model considerations based on a tetrahedal build-up of the STERN layer. It was assumed, that upon collision the particles do not penetrate into each others STERN layers.

The new procedure leads to the following deductions. A consequence of the improved model of double layer interaction is the fact that sometimes the maximum interaction energy is located within the STERN layer, which needs further elucidation. Values of ψ_d are obtained that are relatively low as compared with the unmodified model. The calculated values of ψ_d are very sensitive to the choice of the thickness of the STERN layer. To a lesser extent, they depend also on the choices of the HAMAKER constant and the particle radius.

In Chapter 4, the electrical double layer was studied in EG-water mixtures in the presence of 10^{-1} M KNO_3 or 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$, using the well-known titration technique. The replacement of water by EG has the following consequences:

a. The solubility of silver iodide increases by about a factor of two. This was mainly attributed to the change in standard free energy of solvation of the silver ion and, at the higher EG-water contents, to the change of the activity coefficients.

b. The point of zero charge moves in a positive direction. This is in a minor part attributable to a change in solvation free energy of the silver and iodide ions, but to a large extent to a change in χ-potential. The maximum shift of the

zero point of charge is + 89 mV in 10^{-1} M KNO_3. It was deduced that the χ-potential causes about 72.5% of this shift. This was explained by the preferential orientation of EG molecules with their negative sides to the AgI surface; similarly water molecules are also oriented with their negative sides to this surface, but with a much bigger net moment. The shift of χ is much smaller than that reported for EG at the mercury/aqueous solution interface. On mercury, it has been suggested that the component of the molecular dipole perpendicular to the surface is very small and, in any case, with the positive end toward the metal.

c. All titration curves at different x_{EG} pass through a common intersection point located at -3.3 $\mu C/cm^2$ in 10^{-1} M KNO_3 and -3.8 $\mu C/cm^2$ in 10^{-3} M $Ba(NO_3)_2$. This point can be identified as the surface charge where the relative surface excess of EG is maximal. It appears to be dependent on the nature of the counterion. It should be remarked that the intersection point in EG is located at more negative surface charge than that reported for butanol. This can be explained by the stronger competition of the EG dipoles with water at the AgI surface as compared with the butanol molecules.

d. The double layer capacitance decreases with increasing x_{EG}. This is mainly due to an increase of the STERN layer thickness. At values of $x_{EG} \geqslant 0.5$ no further decrease in double layer capacitance was observed, from which it was concluded that the AgI surface is entirely covered by EG molecules at these EG contents of the medium.

In Chapter 5, the double layer data were combined with the information derived from colloidal stability in order to gain insight into the composition of the STERN layer. The following conclusions were drawn:

- A large part of the counter charge resides in the non-diffuse part of the double layer. This could only be explained by assuming specific adsorption of K^+ and Ba^{2+} ions at negatively charged AgI surfaces.
- The specific adsorption of Ba^{2+} ions is much stronger than that of K^+ ions. It has the consequence, that, because of the much lower concentration used in the case of Ba^{2+}, only a small part of the Ba^{2+} ions take part in the double layer interactions.
- These pronounced effects of $Ba(NO_3)_2$ may have repercussions with respect to the applicability of the usual smeared-out double layer picture, a feature that deserved more attention.

This study has shown that the influence of the STERN layer on colloidal stability should not be neglected. From the results in this study, it can be concluded that, in the case of KNO_3 and $RbNO_3$ in EG, at least 20–40% of the stability changes are caused by STERN layer effects and only 60–80% to changes of the dielectric constant and ionic association in the diffuse double layer.

ACKNOWLEDGEMENTS

This investigation was carried out at the Laboratory for Physical and Colloid Chemistry of the Agricultural University, Wageningen, under the auspices of the Netherlands Foundation for Chemical Research (S.O.N.).

The author is grateful to the Netherlands Organization for Advancement of Pure Scientific Research (Z.W.O.) for financial aid.

He is much indebted to Prof. Dr. J. Lyklema for his encouragement and criticism during this study.

He also wishes to express his thanks to Dr. G. J. Fleer for his help and advice.

The technical assistance of Mrs. E. Eikelboom-Akkerman and Mrs. V. Maršálova is gratefully acknowledged.

LITERATUUR

ACCASCINA, F., KAY, R. L. en KRAUS, C. A.(1959), Proc. Natl. Acad. Sci. **45**, 804
ACCASCINA, F. (1963), Techn. Rept. N.A.S.A., DA-91-591-EUC 2810
AKERLÖF, G. C. (1932), J. Am. Chem. Soc. **54**, 4125
BARTHEL, J. (1968), Angew. Chem. **80**, 253
BELL, G. M., LEVINE, S. en MCCARTNEY, L. N. (1970), J. Colloid Interface Sci. **33**, 335
BERG, L. VAN DEN (1960), Anal. Chem. **32**, 628
BIJSTERBOSCH, B. H. (1965), Dissertatie Universiteit Utrecht
BIJSTERBOSCH, B. H. en LYKLEMA, J. (1965), J. Colloid Sci. **20**, 665
BIJSTERBOSCH, B. H. en LYKLEMA, J. (1968), J. Colloid Interface Sci. **28**, 506
BJERRUM, M. (1926), Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Math. Fysik. Medd. 7,9
BLOMGREN, E., BOCKRIS, J. O'M. en JESCH, C. (1961), J. Phys. Chem. **65**, 2000
BOCKRIS, J. O.'M., DEVANATHAN, M. A. V., en MÜLLER, K. (1963), Proc. Roy. Soc. **A274**, 55
BODENSEH, H. K. en RAMSEY, J. B. (1963), J. Phys. Chem. **67**, 140
BOER, J. H. DE (1936), Trans. Faraday Soc. **32**, 21
BROWN, A. S. (1934), J. Am. Chem. Soc. **56**, 646
BRUSS, D. B. en VRIES, TH. DE (1956), J. Am. Chem. Soc. **78**, 733
BRUYN, H. DE (1942), Rec. Trav. Chim. **61** (5), 12
CARMO SANTOS, M. en SPIRO, M. (1972), J. Phys. Chem. **76** (5), 712
CHAPMAN, D. L. (1913), Phil. Mag. **25** (6), 475
COOPER, W. D. (1972), Kolloid-Z. & Z. Polymere **250**, 38
DAMASKIN, B. B. en FRUMKIN, A. N. (1972), J. Electroanal. Chem. **34**, 191
DEBIJE, P. en HÜCKEL, E. (1923), Physik Z. **24**, 185
DERYAGIN, B. V. en LANDAU, L. (1941), Acta Physicochim. U.R.S.S. **14**, 633
DERYAGIN, B. V. en TITIEVSKAYA, A. S. (1957), Proc. Sec. Intern. Congr. Surface Activity, London **1**, 211
DERYAGIN, B. V. (1966), Discussions Faraday Soc. **42**, 317
DERYAGIN, B. V. en MULLER, V. M. (1967), Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. (Engl. transl.) **176**, 738
DEVANATHAN, M. A. V. en TILAK, B. V. K. S. R. A. (1965), Chem. Rev. **65**, 635
DUTKIEWICZ, E., GARNISH, J. D. en PARSONS, R. (1968), J. Electroanal. Chem. **16**, 505
ERDEY-GRÚZ, T., KUGLER, E. en MAJTHÈNYI, L. (1968), Electrochim. Acta **13**, 947
FLEER, G. J., KOOPAL, L. K. en LYKLEMA, J. (1972), Kolloid-Z. & Z. Polymere **250**, 689
FOWKES, F. M. (1964), Ind. Eng. Chem. **56**, 40
FRANK, H. S. en WEN, W. Y. (1957), Disc. Faraday Soc. **24**, 133
FRANKS, F. (1967), in: Physicochemical processes in mixed aqueous solvents, Heinemann Educ. books, London
FRENS, G. (1968), Dissertatie Universiteit Utrecht
FRUMKIN, A. N. (1964), in Modern aspects of electrochemistry, Bockris and Conway, ed., Butterworths, London; **3**, 149
FUCHS, N. (1934), Z. Physik **89**, 736
FUOSS, R. M. (1935), J. Am. Chem. Soc. **57**, 489
FUOSS, R. M. en ONSAGER, L. (1957), J. Phys. Chem. **61**, 668
FUOSS, R. M. (1958), J. Am. Chem. Soc. **80**, 5059
FUOSS, R. M. en ONSAGER, L. (1958), J. Phys. Chem. **62**, 1339
FUOSS, R. M. (1959), Proc. Natl. Acad. Sci. **45**, 807
GOUY, G. (1910), J. Phys. **9** (4), 457
GRAHAME, D. C. (1947), Chem. Revs. **41**, 441
GRAHAME, D. C. (1957), Z. Electrochem. **62**, 262
GREGORY, J. (1969), Advan. Colloid Interface Sci., **2**, 396
HAMAKER, H. C. (1937), Psysica **4**, 1058

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (1972), The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio
HANNA, E. M., PETHYBRIDGE, A. D. en PRUE, J. E. (1971), Electrochim. Acta **16**, 677
HAYDON, D. A. (1964), in: Recent Progress in Surface Science, Vol. I, Ed. J. F. Danielli et al., New York
HONIG, E. P., ROEBERSEN, G. J. en WIERSEMA, P. H. (1971), J. Colloid Interface Sci. **36**, 97
HYNE, J. B. (1963), J. Am. Chem. Soc. **85**, 304
INTERNATIONAL CRITICAL TABLES (1967), 3rd Report, Contract No. CST 1265 (J. LYKLEMA)
IVES, D. J. G. en JANZ, G. J. (1961), Reference Electrodes (Acad. Press, New York, London), 161
JAYCOCK, H. J. en PARFITT, G. D. (1962), Nature 4823, 77
JONES, J. E. en LEVINE, S. (1969), J. Colloid Interface Sci. **30**, 241
JOSEPH-PETIT, A. M., DUMONT, F. en WATILLON, A. (1973), J. Colloid Interface Sci. **43**, 649
JUSTICE J. C. (1971), Electrochim. Acta **16**, 701
KIRBY, P. en MAASS, O. (1958), Can. J. Chem. **36**, 456
KITCHENER, J. A. en MUSSELWHITE, P. R. (1968), in: Emulsion Science, Ph. Sherman, ed., Acad. Press, London ,New York
KOOPAL, L. K. en LYKLEMA, J. (1975), Faraday Discuss. Chem. Soc. (in druk)
KRUPP, M. (1967), Adv. Colloid Interface Sci. **1**, 111
KRUYT, H. R. en KLOMPÉ, M. A. M. (1942), Kolloid-Beihefte **54**, 484
KUNDU, K. K. en DAS, M. N. (1964), J. Chem. Eng. Data, **9**, 87
KUNDU, K. K., JANA, D. en DAS, M. N. (1970), J. Phys. Chem. **74**, 2625
KUNDU, K. K. en RAKSHIT, A. K. (1971), Indian J. Chem. **9**, 439
LAAR, J. W. A. VAN (1952), Dissertatie, Universiteit Utrecht
LAAR, J. W. A. VAN (1955), Ned. Patent **79**, 472 – 15 nov.
LANGBEIN, D. (1969), J. Adhes. (Oct.), 237
LEVINE, S., MINGINS, J. en BELL, G. M. (1967), J. Electroanal. Chem. **13**, 280
LIFSHITS, E. M. (1955), Zhur Eksperim. i Theor. Fiz. **29**, 94
LIPS, A., SMART, C. en WILLIS, E. (1971), Trans. Faraday Soc. **67**, 2979
LOEB, A. L., WIERSEMA, P. H. en OVERBEEK, J. TH. G. (1960), The electrical double layer around a spherical particle, Inst. Techn. Press, Mass.
LIJKLEMA, J. (1957), Dissertatie Universiteit Utrecht
LYKLEMA, J. en OVERBEEK, J. TH. G. (1961), J. Colloid Sci. **16**, 501, 595
LYKLEMA, J. (1966a), Discussions Faraday Soc. **42**, 81
LYKLEMA, J. (1966b), Abhandl. Deutschen Akad. Wissensch., Berlin, Klasse Chem., Geol. und Biol. **66**, 542
LYKLEMA, J. en HUL, H. J. VAN DEN (1967), J. Colloid Interface Sci. **23**, 500
LYKLEMA, J. (1967a), Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia (Roma), **31**, 221
LYKLEMA, J. (1967b), Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia (Roma), **31**, 181
LYKLEMA, J. en WIT, J. N. DE (1975), J. Electroanal. Chem., (in druk)
MCGOWN, D. L. N. en PARFITT, G. D. (1967), J. Phys. Chem. **71**, 449
MACINNES, D. A. (1939), Principles of Electrochemistry, Dover Publ., New York
MACKOR, E. L. (1951a), Dissertatie, Universiteit Utrecht
MACKOR, E. L. (1951b), Rec. Trav. Chim. **70**, 663, 763
MYSELS, K. J., SHINODA, K. en FRANKEL, S. (1959), Soap Films, Pergamon Press, New York, London, Paris, Los Angeles
NIGHTINGALE, E. R., (Jr.) (1959), J. Phys. Chem. **63**, 1381
ONSAGER, L. (1926), Physik-Z. **27**, 388
ONSAGER, L. (1927), Physik-Z. **28**, 277
OTTEWILL, R. H. en SIRS, J. A. (1957), Bull. Photometric Spectrometry Group **10**, 262
OTTEWILL, R. H. en RASTOGI, M. C. (1960), Trans. Faraday Soc. **56**, 866
OTTEWILL, R. H. en SHAW, J. N. (1966), Discussions Faraday Soc. **42**, 154
PARSONS, R. (1964), in: Modern aspects of electrochemistry, Bockris and Conway, ed., Butterworths, London, **3**, 149
PRUE, J. E. (1966), in: Chemical Physics of ionic solutions, eds. B. E. Conway and R. G. Barradas, Wiley, New York

REERINK, H. (1952), Dissertatie, Universiteit Utrecht
REERINK, H. en OVERBEEK, J. TH. G. (1954), Discussions Faraday Soc. **18**, 74
RIGHELLATO, E. C. en DAVIES, C. W. (1930), Trans. Faraday Soc. **26**, 592
ROBINSON, R. A. en STOKES, R. M. (1955), Electrolyte solutions, Butterworths Sci. Publ., London
SADEK, H., HAFEZ, A. M. en KHALIL, F. Y. (1969), Electrochim. Acta **14**, 1089
SCHENKEL, J. H. en KITCHENER, J. A. (1960), Trans. Faraday Soc. **56**, 161
SESTA, B. en BERARDELLI, M. L. (1972), Electrochim. Acta **17**, 915
SHEDLOVSKI, TH. (1932), J. Am. Chem. Soc. **54**, 1405
SMOLUCHOWSKY, M. VON (1916), Phys. Z. **17**, 557, 585
SMOLUCHOWSKY, M. VON (1918), Z. Phys. Chem. **92**, 129
SPEDDING, F. H. en JAFFE, S. (1954), J. Am. Chem. Soc. **76**, 882
SPIELMAN, L. A. (1970), J. Colloid Interface Sci. **33**, 562
TRASATTI, S. (1970), J. Electroanal. Chem. **28**, 257
TRASATTI, S. (1974), J. Electroanal. Chem. **53**, 335
TRIMBLE, H. M. en POTTS, W. (1935), Ind. Eng. Chem. **27**, 66
TROELSTRA, S. A. en KRUYT, H. R. (1943), Kolloidchem. Beihefte **54**, 225
VERWEY, E. J. W. en OVERBEEK, J. TH. G. (1948), Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam
VINCENT, B., BIJSTERBOSCH, B. H. en LYKLEMA, J. (1971), J. Colloid Interface Sci. **37**, 171
VINCENT, B. en LYKLEMA, J. (1970), Special Discussions Faraday Soc. **1**, 148
VOROPAEVA, T. N., DERYAGIN, B. V. en KOBANOV, B. N. (1963), Koll. Zhur **24**, 396
WATILLON, A. en JOSEPH-PETIT, A. M. (1966), Discussions Faraday Soc. **42**, 143
WIT, J. N. DE en LYKLEMA, J. (1973), J. Electroanal. Chem **41**, 259

LIJST VAN SYMBOLEN

a	deeltjesstraal
a	dichtste naderingsafstand voor 2 tegengesteld geladen ionen
a_i	activiteit van het ion i
A	interferentiefactor bij lichtverstrooiing van 2 deeltjes (vgl. 3.30)
A'	factor voor de berekening van de activiteitscoëfficiënt (vgl. 2.9)
$A_{1(2)}$	HAMAKER-constante van deeltjes 1 in medium 2
A_R	optische constante volgens RAYLEIGH (vgl. 3.21)
B'	factor voor de berekening van de activiteitscoëfficiënt (vgl. 2.9)
c	concentratie (M)
c_i	concentratie van het ion i (M)
c_s	solconcentratie (M)
c_z	zoutconcentratie (M)
C	differentiële capaciteit in vgl. (4.21)
C_d	capaciteit van de diffuse dubbellaag
C_m	capaciteit van de STERN-laag
C_t	totale dubbellaagcapaciteit
d	dichtheid AgI
D	diffusiecoëfficiënt
e	elementairlading: $1{,}602 \times 10^{-19}$C
E	constante gedefinieerd door dezelfde variabelen als de ONSAGER-helling S in vgl. (2.2)
E_0, E	extinctie voor de aanvang resp. tijdens de vlokking van een sol (vgl. 3.25)
E_0	normaalpotentiaal bij evenwicht tussen AgI-elektrode en standaard-oplossing.
$f_\pm$	gemiddelde activiteitscoëfficiënt van ionen
F	Faraday-constante: 96.493 C/eq.
$F(z)$	functie ter berekening van de dissociatiegraad in vgl. (2.22)
G	adsorptie vrije enthalpie, solvatatie vrije enthalpie
H	afstand tussen 2 deeltjesoppervlakken
I	ionsterkte (M)
I_o	intensiteit van het opvallend licht
J_t	functie van de naderingsafstand a van 2 tegengesteld geladen ionen (vgl. 2.2)
J	flux d.w.z. aantal deeltjes dat per tijdseenheid en per eenheid van oppervlak naar een centraal deeltje stroomt.
k	constante van BOLTZMANN: $1{,}38 \times 10^{-23}$ J/°K
k	vloksnelheidsconstante bij langzame vlokking in vgl. (3.19)
k_s	vloksnelheidsconstante bij snelle vlokking
K_A	associatieconstante
K_m	integrale STERN-capaciteit

M	molariteit
n, n_i, n_j	aantal ionen per cm^3
n_0, n_d	brekingsindex oplosmiddel resp. deeltje
N	aantal deeltjes per cm^3
N_{av}	getal van AVOGADRO $= 6{,}03 \times 10^{23}$ mol/Mol
N_0, N_t	aantal deeltjes per cm^3 op tijdstip t = 0 resp. t = t
N_i	totaal aantal ionen
pAg	negatieve logaritme van de Ag^+-ionenconcentratie
pI	negatieve logaritme van de I^--ionenconcentratie
q	BJERRUM-afstand voor geassocieerde ionen (vgl. 2.4)
Q	LIPS-factor in vgl. (3.30)
r	afstand tot een ion in vgl. (2.4)
R	afstand tussen de middelpunten van twee AgI-deeltjes
R_+, R_-	hydrodynamische straal van kation resp. anion
R_θ	gereduceerde verstrooide lichtintensiteit onder hoek θ (vgl. 3.26)
s	gereduceerde afstand tussen de deeltjescentra ($= R/a$)
s'	gereduceerde afstand tussen deeltjescentra ($= R/(a+\Delta)$)
S'	ONSAGER-helling (vgl. 2.2)
S	entropie (vgl. 4.12)
t	vlokkingstijd
t_d	dimensieloze vlokkingstijd in vgl. (3.24)
T	absolute temperatuur
u	gereduceerde afstand tussen deeltjesoppervlakken
$v_{1,2}$	specifiek molair volume van het EG-water mengsel
V	volume
V_A	attractie vrije energie
V_R	repulsie vrije energie
V_T	totale interactie vrije energie tussen 2 deeltjes
W	stabiliteitsfactor (vgl. 2.19)
x_{EG}	molfractie EG
y_d	$e\psi_d/kT$
z_i	valentie van een ion
α	dissociatiegraad
β	relaxatieterm in vgl. (2.1)
β	eerstetraps-dissociatiegraad van $Ba(NO_3)_2$ in vgl. (2.25)
β'	dikte binnenste HELMHOLTZ-laag
$\beta(u)$	correctiefactor voor de diffusiecoëfficiënt in vgl. (3.17)
γ	elektroforeseterm in vgl. (2.1)
γ'	dikte buitenste HELMHOLTZ-laag
Γ_i	oppervlakte-overschot van de stof i in Mol/cm^2
Δ	dikte STERN-laag
Δ	verandering in parameter
ε_0	permittiviteit van vacuüm: $8{,}854 \times 10^{-12}$ C^2 N^{-1} m^{-2}
ε_r'	rel. diëlektrische constante in het binnenste deel der STERN-laag

ε_r	relatieve diëlektrische constante
ζ	elektrokinetische potentiaal
η	viscositeit van de oplossing
η_0	viscositeit van het oplosmiddel
θ	waarnemingshoek bij lichtverstrooiing (vgl. 3.27)
θ	bedekkingsgraad van het AgI-oppervlak (vgl. 5.6)
$\varkappa$	reciproke DEBYE-afstand (vgl. 3.1)
λ	golflengte van het licht
λ_0	equivalent geleidingsvermogen van een elektrolyt bij oneindige verdunning
λ_c	equivalent geleidingsvermogen van een elektrolyt bij concentratie c
λ_P	eerste benadering van λ_0 in vgl. (2.17)
μ	thermodynamische potentiaal
$\rho_{1,2}$	dichtheid van het EG-water mengsel (vgl. 2.15)
σ_0	oppervlaktelading
σ_d	lading in de diffuse dubbellaag ($\mu C/cm^2$)
σ_m	lading in de STERN-laag ($\mu C/cm^2$)
τ	turbiditeit
ϕ	specifieke adsorptie-energie
Φ	GALVANI-potentiaal
χ	potentiaal aan het AgI-grensvlak door dipooloriëntatie en polarisatie
ψ_0	wandpotentiaal
ψ_d	potentiaal aan het buitenste HELMHOLTZ-vlak
ψ_m	potentiaal aan het binnenste HELMHOLTZ-vlak

CURRICULUM VITAE

Op verzoek van het College van Dekanen volgen hier enkele persoonlijke gegevens.

Mijn middelbare schoolopleiding volgde ik op U.L.O. en R.H.B.S. te Purmerend. Na vervulling van de militaire dienstplicht bezocht ik de Hogere Landbouwschool te Roermond, waar ik in 1960 het einddiploma behaalde. In hetzelfde jaar begon mijn studie aan de Landbouwhogeschool te Wageningen. Het kandidaatsexamen Zuivelbereiding werd afgelegd in april 1964 en het ingenieursexamen met specialisaties Zuivelbereiding (verzwaard), Kolloïdchemie en Microbiologie in september 1967.

Vanaf oktober 1967 tot oktober 1972 was ik, in dienst van Z.W.O., als gastmedewerker werkzaam op het laboratorium voor Fysische- en Kolloïdchemie van de Landbouwhogeschool te Wageningen.

Sedert oktober 1972 ben ik als wetenschappelijk medewerker verbonden aan het Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek (NIZO) te Ede.