

ISBN=437070

De osmotische druk en het elektrische geleidingsvermogen van enkele zoutoplossingen

C. Sonneveld, P. Koornneef en ir. J. van den Ende

De osmotische druk en het elektrische geleidingsvermogen van enkele zoutoplossingen

Inleiding

In de glastuinbouw wordt voor het bijmesten van diverse gewassen reeds enkele jaren met succes gebruik gemaakt van de concentratiemeter. Met behulp van dit apparaat kunnen voedingszouten nauwkeurig in het sproeiwater worden gedoseerd. De controle op de gedoseerde hoeveelheid vindt plaats door meting van het elektrische geleidingsvermogen van het sproeiwater met de daarin opgeloste voedingszouten. De resultaten van de meting worden op de apparatuur weergegeven in atmosferen osmotische druk.

Bij het ontwerpen van concentratiemeters moet naast voldoende vakkennis op electrotechnisch gebied ook worden beschikt over een goed begrip van de osmotische druk en het geleidingsvermogen van zoutoplossingen. Een onjuiste waardering van deze fysisch-chemische grootheden en hun onderling verband bij de fabricage van concentratiemeters, zal foutieve aanwijzingen van de apparatuur tot gevolg hebben. Teneinde over voldoende gegevens over de osmotische druk en het geleidingsvermogen van zoutoplossingen te kunnen beschikken, zijn op het proefstation te Naaldwijk een aantal metingen verricht. Bij dit onderzoek zijn alleen die zouten betrokken, welke regelmatig in de tuinbouw worden gebruikt. Aan de hand van de resultaten van dit onderzoek zullen de begrippen osmotische druk en geleidingsvermogen en hun onderling verband worden toegelicht.

Osmotische druk

De term osmotische druk wordt gebruikt als index van een bepaalde fysische eigenschap van oplossingen.

Het is een maat voor de maximale hydrostatische druk, die een oplossing kan uitoefenen, indien ze in staat wordt gesteld via een wand (membraan) in evenwicht te komen met het zuivere oplosmiddel. De membraan moet hierbij wél doorlatend zijn voor het oplosmiddel – zodat dit door de membraan kan diffunderen – maar niet voor de opgeloste stof (halfdoorlatende membraan). Met andere woorden, de osmotische druk geeft aan hoeveel de diffusiedruk van het oplosmiddel in de oplossing minder is dan de diffusiedruk van het zuivere oplosmiddel.

De osmotische druk is voor verdunde oplossingen bij constante temperatuur evenredig met de concentratie van de oplossing en bij dezelfde concentratie met de absolute temperatuur. Zij is gelijk aan de gasdruk, die de opgeloste deeltjes zouden uitoefenen, als deze zich in gasvorm zouden bevinden in hetzelfde volume als die van de oplossing. De wet van Boyle-Gay Lussac geldt dan ook voor de osmotische druk van oplossingen. Dus:

$$P = R.T. \frac{n}{v}$$

waarin is: $\left\{ \begin{array}{l} P - \text{osmotische druk.} \\ R - \text{gasconstante.} \\ T - \text{absolute temperatuur.} \\ \frac{n}{v} - \text{concentratie van de opgeloste stof} \\ \text{in grammoleculen per liter.} \end{array} \right.$

Een oplossing van één grammolecuul van een niet-dissociërende stof in één liter zuiver water heeft bij een temperatuur van 0°C (273° absoluut) volgens deze formule een osmotische druk van 22,4 atmosfeer.

Bij sommige stoffen (zouten, zuren en basen) splitsen de moleculen zich bij het oplossen geheel of gedeeltelijk in twee of meer atomen of atoomgroepen met een lading. Deze elektrisch geladen deeltjes worden ionen genoemd. Het verschijnsel van het uiteenvallen van moleculen in ionen heet electrolitische dissociatie. De verhouding tussen het aantal gedissocieerde moleculen en het totale aantal dat in oplossing is gegaan, wordt de dissociatiegraad genoemd. De dissociatiegraad van vrijwel alle normale zouten is nagenoeg één.

Doordat de dissociatie het aantal deeltjes in de oplossing doet toenemen, verhoogt zij tevens de osmotische druk. Voor stoffen die in water dissociëren, wordt de gegeven formule voor het berekenen van de osmotische druk als volgt:

$$P = R.T. \cdot \frac{n}{v} \left\{ 1 + (r - 1) \alpha \right\}$$

waarin is: $\left\{ \begin{array}{l} r - \text{aantal ionen waarin de moleculen splitsen.} \\ \alpha - \text{dissociatiegraad.} \end{array} \right.$

Osmotische coëfficiënt

Bij het meten van de osmotische druk van zoutoplossingen worden doorgaans lagere waarden gevonden dan volgens laatstgenoemde formule kunnen worden berekend. Dit blijkt ook uit figuur 1, waarin voor enkele zouten het verband is weergegeven tussen berekende en gemeten waarden. De metingen werden verricht op het proefstation te Naaldwijk en wel door bepaling van de vriespuntsdaling van de oplossingen. De methodiek hiervan is beschreven door Van den Ende en Koornneef [1].

Zoals uit figuur 1 blijkt, is het verband tussen de berekende en de gemeten osmotische druk in het onderzocht gebied van $\frac{1}{4}$ –4 atm. lineair goed te benaderen. De regressievergelijkingen die voor dit verband voor een aantal zouten zijn gevonden, zijn in tabel 1 weergegeven. Het intercept van deze regres-

sievergelijkingen zou steeds nul moeten zijn. Tegen deze waarde is dan ook getoetst. Bij de meeste zouten wijkt het intercept betrouwbaar af van nul. Het verband tussen de berekende en de gemeten osmotische druk is dan in het niet onderzocht gebied beneden $\frac{1}{4}$ atm. blijkbaar anders dan in het onderzochte.

Gemeten osmotische druk in atm. (0°C).

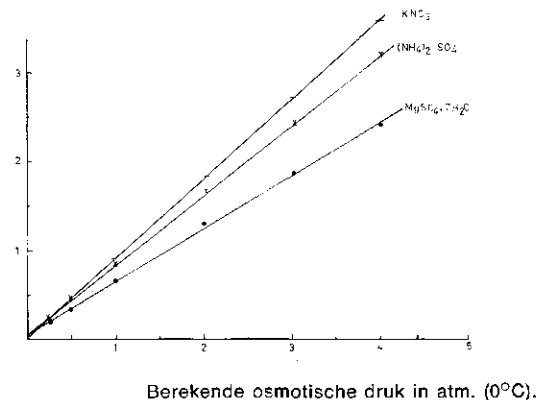


Fig. 1. Het verband tussen de berekende en de gemeten osmotische druk voor enkele zouten.

Voor een aantal zouten zijn in de International Critical Tables [2] en door Landolt-Börnstein [3] een aantal tabellen gepubliceerd, waarmee de waarden van de osmotische druk die door bepaling van de vriespuntsdaling worden gevonden, kunnen worden berekend. De uitkomsten van dergelijke berekeningen gaven een zeer goede overeenstemming met de uitkomsten van de metingen op het proefstation te Naaldwijk.

Het verschil tussen de gemeten osmotische druk en de waarde die met de formule uit de vorige paragraaf berekend kan worden, is groter naarmate de concentratie hoger is. In het onderzochte traject blijkt de afwijking relatief nagenoeg constant te zijn. De verhouding tussen de gemeten en de berekende osmotische druk – osmotische coëfficiënt genoemd – is

dus eveneens constant. Tussen de zouten komen echter belangrijke verschillen voor; zouten met tweewaardige ionen hebben doorgaans een lagere osmotische coëfficiënt dan zouten met éénwaardige ionen (zie figuur 1 en tabel 1).

Zouten	Regressievergelijking	Correlatie coëfficiënt	Betrouwbaarheid van het intercept
NaCl	$y = 0,935 x + 0,00$	0,9999	$P > 0,20$
KNO ₃	$y = 0,896 x + 0,02$	0,9998	$P = 0,12$
NaNO ₃	$y = 0,925 x - 0,00$	0,9997	$P > 0,20$
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	$y = 0,829 x + 0,01$	0,9999	$P > 0,20$
K ₂ SO ₄	$y = 0,789 x + 0,05$	0,9997	$P = 0,01$
(NH ₄) ₂ SO ₄	$y = 0,794 x + 0,04$	0,9997	$P = 0,03$
MgSO ₄ ·7H ₂ O	$y = 0,593 x + 0,06$	0,9994	$P < 0,01$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	$y = 0,749 x + 0,09$	0,9998	$P < 0,01$
NH ₄ H ₂ PO ₄	$y = 0,884 x + 0,04$	0,9998	$P = 0,05$
(NH ₄) ₂ HPO ₄	$y = 0,732 x + 0,13$	0,9996	$P < 0,01$

Tabel 1. De regressievergelijkingen voor het verband tussen de berekende osmotische druk (x) en de gemeten osmotische druk (y) voor verschillende zouten (berekende en gemeten osmotische druk bij 0°C). Het intercept is getoetst tegen nul.

Door Robinson en Stokes [4] zijn voor een aantal zouten osmotische coëfficiënten gepubliceerd. In tabel 2 zijn enkele van hun waarden weergegeven in vergelijking met de osmotische coëfficiënt die is berekend met de uitkomsten van de metingen op het proefstation te Naaldwijk. De overeenstemming tussen de coëfficiënten is goed.

Daar het verband tussen de berekende en de gemeten osmotische druk lineair is, moet de richtingscoëfficiënt van de in tabel 1 opgenomen regressievergelijkingen bij benadering gelijk zijn aan de osmotische coëfficiënt. In de laatste kolom van tabel 2 zijn de richtingscoëfficiënten van de betreffende zouten ter vergelijking opgenomen. De overeenstemming tussen de richtingscoëfficiënt en de osmotische coëfficiënt is zeer goed.

Electrisch geleidingsvermogen

Oplossingen van dissociërende stoffen – deze stoffen worden ook wel electrolyten genoemd – kunnen elektrische stroom geleiden. Het geleidingsvermogen hangt af van de aard van het opgeloste electrolyt en van de temperatuur en de concentratie van de oplossing. Naarmate de temperatuur en de concentratie van de oplossing hoger zijn en de ionen van het electrolyt een grotere beweeglijkheid hebben, wordt de elektrische stroom gemakkelijker geleid.

Als index voor het geleidingsvermogen wordt gebruik gemaakt van het specifiek geleidingsvermogen. Het specifiek geleidingsvermogen is gelijk aan de reciproke waarde van de specifieke weerstand. De specifieke weerstand bij een bepaalde temperatuur is de weerstand in ohm van een kolom van gegeven lengte en doorsnede. Voor electrolytoplossingen is een kolom van één cm lengte en één cm² doorsnede gebruikelijk en wordt de specifieke weerstand uitgedrukt in ohm.cm. Het specifiek geleidingsvermogen bij een bepaalde temperatuur – de referentietemperatuur genoemd – wordt bijgevolg uitgedrukt in ohm⁻¹.cm⁻¹, meestal geschreven als mho.cm⁻¹. Voor verdunde oplossingen worden hierbij zeer kleine getallen verkregen, zodat dan een duizend maal zo kleine éénheid wordt gebruikt, namelijk mmho.cm⁻¹. Als referentietemperatuur is in Nederland 18 of 25°C gebruikelijk. Als de temperatuur waarbij wordt gemeten, hoger of lager is dan de temperatuur waarbij het geleidingsvermogen wordt uitgedrukt, wordt respectievelijk een te hoge of te lage waarde van het geleidingsvermogen gevonden. Met behulp van de temperatuurcoëfficiënt kan de uitkomst dan worden herleid tot de waarde bij de referentietemperatuur. De temperatuurcoëfficiënt is de relatieve verandering van het geleidingsvermogen per graad C temperatuurverschil. De waarde van deze grootte is afhankelijk van de referentietemperatuur en van de aard van de oplossing. Op het proefstation te Naaldwijk wordt doorgaans een temperatuurcoëfficiënt aangehouden van 2,2% bij 18°C.

De omrekening van het geleidingsvermogen kan met de volgende formule worden uitgevoerd:

$$E.C._k = \frac{E.C._t}{1 + \gamma_k (t-k)}$$

waarin is:

- $E.C._k$ – specifiek geleidingsvermogen bij de referentietemperatuur.
- $E.C._t$ – specifiek geleidingsvermogen bij de temperatuur waarbij is gemeten.
- γ_k – temperatuurcoëfficiënt bij de referentietemperatuur.
- t – temperatuur waarbij is gemeten in graden C.
- k – de referentietemperatuur in graden C.

Het verband tussen het geleidingsvermogen en de osmotische druk

Bij constante temperatuur is het geleidingsvermogen, evenals de osmotische druk, een maat voor de concentratie van een oplossing van een electrolyt of

Geleidingsvermogen in mmho (25°C).

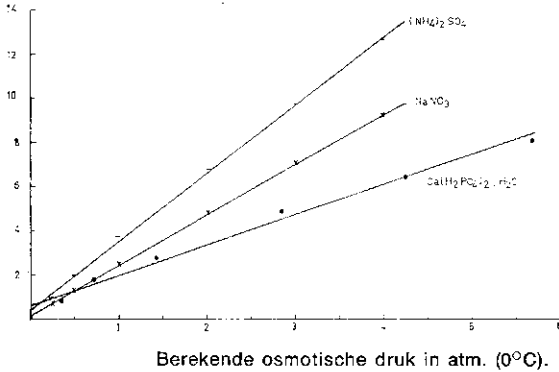


Fig 2. Het verband tussen de berekende osmotische druk bij 0°C en het geleidingsvermogen bij 25°C voor enkele zouten.

mengsel van electrolyten. Dientengevolge bestaat er tussen beide grootheden voor elk zout of elk mengsel van zouten een nauwe correlatie. In figuur 2 is voor enkele zoutoplossingen het verband weergegeven tussen de berekende osmotische druk bij 0°C en het specifiek geleidingsvermogen bij 25°C. In het onderzochte gebied van 1/4–4 atm. is het verband tussen genoemde grootheden goed lineair te benaderen. Door de hoge correlatiecoëfficiënten van de gevonden regressievergelijkingen (tabel 3) wordt dit bevestigd.

Zout	Osm. coëff. Robinson en Stokes	Osm. coëff. Naaldwijk	Richtingscoëfficiënt
NaCl	0,93	0,93	0,94
KNO ₃	0,91	0,89	0,90
NaNO ₃	0,92	0,91	0,92
MgSO ₄ . 7 H ₂ O	0,61	0,60	0,59

Tabel 2. Osmotische coëfficiënten volgens Robinson en Stokes (25°C en 0,1 molair), osmotische coëfficiënten gevonden te Naaldwijk (0°C en 0,09 molair) en de richtingscoëfficiënten van regressievergelijkingen uit tabel 1.

Zouten	Regressievergelijking	Correlatiecoëfficiënt	Betrouwbaarheid van het intercept
NaCl	$y = 2,356 x + 0,17$	0,9998	$P < 0,01$
KNO ₃	$y = 2,646 x + 0,24$	0,9998	$P < 0,01$
NaNO ₃	$y = 2,234 x + 0,18$	0,9997	$P < 0,01$
Ca(NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O	$y = 2,676 x + 0,39$	0,9994	$P < 0,01$
K ₂ SO ₄	$y = 3,101 x + 0,45$	0,9997	$P < 0,01$
(NH ₄) ₂ SO ₄	$y = 3,034 x + 0,47$	0,9995	$P < 0,01$
MgSO ₄ . 7 H ₂ O	$y = 2,112 x + 0,74$	0,9976	$P < 0,01$
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ . H ₂ O	$y = 1,327 x + 0,68$	0,9959	$P < 0,01$
NH ₄ H ₂ PO ₄	$y = 1,790 x + 0,29$	0,9993	$P < 0,01$
(NH ₄) ₂ HPO ₄	$y = 2,200 x + 0,61$	0,9992	$P < 0,01$

Tabel 3. De regressievergelijkingen voor het verband tussen de berekende osmotische druk bij 0°C (x) en het geleidingsvermogen bij 25°C (y) voor verschillende zouten. Het intercept is getoetst tegen nul.

Het intercept van de regressievergelijkingen zou steeds nul moeten zijn. Tegen deze waarde is dan ook getoetst. Bij alle zouten werd een betrouwbare afwijking gevonden. Waarschijnlijk wordt deze afwijking veroorzaakt door een niet volledig lineair verband tussen de gecorreleerde grootheden, vooral in het lage gebied.

Het verband tussen de berekende osmotische druk en het specifiek geleidingsvermogen werd niet alleen voor de in tabel 3 opgenomen zouten bepaald, maar ook voor enkele zoutmengsels die in de tuinbouw veel worden gebruikt, zoals 'Kristallijn' en 'Delta spray'. Voor al deze mengsels bleek het verband tussen de berekende osmotische druk en het specifiek geleidingsvermogen ongeveer samen te vallen met het verband voor kalisalpeter. Voor de meeste zoutmengsels zal dit het geval zijn, mits de samenstelling niet te éénzijdig is.

Samenvatting

De osmotische druk en het specifiek geleidingsvermogen van zoutoplossingen zijn bij constante temperatuur een maat voor de concentratie. Het verband dat dientengevolge tussen deze grootheden bestaat, is in het gebied van $1/4$ -4 atm. lineair goed te benaderen. Elk zout heeft een eigen karakteristiek.

Literatuur

1. Ende, J. van den en Koornneef, P.: *Meting van osmotische waarden*. Jaarverslag Proefstation voor de Groenten- en Fruitteelt onder Glas te Naaldwijk 1961, blz. 52-56.
2. Hall, R. and Sherrill, M. S.: *Freezing - point lowerings of aqueous solutions*. International Critical Tables, Vol. IV (1928), blz. 254-264.
3. Landolt - Börnstein: *Physikalisch - Chemische Tabellen*. Dritte Auflage, 1905. Julius Springer, Berlin.
4. Robinson, R. A. and Stokes, R. H.: *Tables of osmotic and activity coefficients of electrolytes in aqueous solution at 25°C*. Transactions of the Faraday Society, Vol. 45 (1949), blz. 612-624.

Summary

The osmotic pressure and the electric conductivity of a few salt solutions - C. Sonneveld a.o. Research Station for Fruit and Vegetable Growing under Glass at Naaldwijk.

For some years already, the concentration metre has successfully been used in horticulture under glass to apply extra manure to various crops. The dosages of nutrient salts added to the water used for spraying, have been determined by means of this apparatus with great accuracy. The quantity is controlled by measuring the electric conductivity of the water in which the nutrient salts have been dissolved.

The results of the measurement are given on the apparatus in atmospheres of osmotic pressure.

To obtain sufficient data about the osmotic pressure and the conductivity of salt solutions, a few measurements have been made at the Research Station at Naaldwijk.

The osmotic pressure and the specific conductivity of salt solutions are, with constant temperatures, some measure for concentration. The consequent relation between these quantities can linearly well be approached. Every salt has its own characteristic properties.