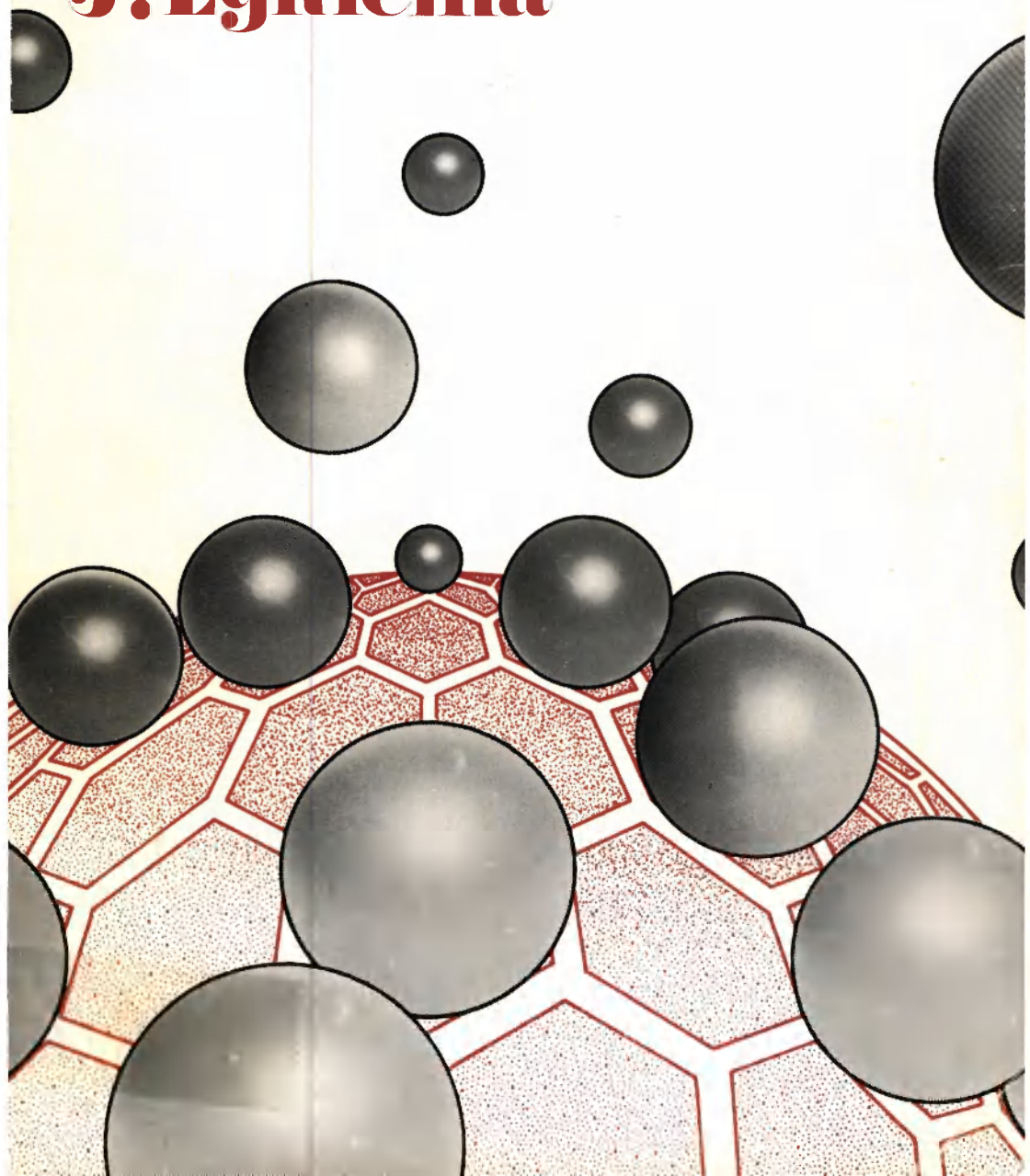


Grensvlakchemie

J. Lyklema



Grensvlakchemie

J. Lyklema



Centrum voor landbouwpublikaties en landbouwdocumentatie
Wageningen
1978

RECEIVED
LIBRARY OF AGRICULTURE
WAGeningen

ISBN 90-220-0686-7

© Centrum voor landbouwpublicaties en landbouwdocumentatie,
Wageningen, 1978

Inhoud

1	Inleiding	1
1.1	Waarover gaat het in de grensvlakchemie?	1
1.2	Adsorptie	3
1.3	Tussentijdse inventarisatie	6
2	Grensvlakspanning en oppervlaktespanning	8
2.1	Uitingsvormen der grensvlakspanning en oppervlaktespanning	8
2.2	Moleculaire interpretatie van de oppervlaktespanning	13
2.3	Meting van de oppervlaktespanning; voorbeelden	16
2.4	Moleculaire interactie en oppervlaktespanning	19
2.5	Het grensvlak tussen twee vloeistoffen	22
2.6	Vloeistof/vloeistof grensvlakken bij aanwezigheid van een opgeloste component	25
3	Oppervlakteactiviteit	28
3.1	Het verband tussen grensvlakspanning en adsorptie	28
3.2	Zepen en zeepmicellen	29
3.3	Zepen als oppervlakteactieve stof	34
3.4	Emulsies	36
3.5	Schuim	40
3.6	Bevochtigingsverschijnselen	44
3.7	Reinigende werking	48
3.8	Gespreide monolagen	49
4	Vaste grensvlakken	53
4.1	Inleiding	53
4.2	Adsorptie-isothermen	53
4.3	Adsorptie van ionen	60
5	Iets over kolloïden	64
5.1	Wat zijn kolloïden?	64
5.2	De deeltjesgrootteproblematiek	65
5.3	Stabiliteit	66
	Literatuur	68
	Register	69

Ter introductie

Dit boekje is te beschouwen als een tweede druk van 'Grensvlakscheikunde', geschreven in Los Angeles in 1961-62 en uitgegeven in de serie der 'Academische Zwarte Beertjes' (Bruna, Utrecht). Omdat 'Grensvlakscheikunde' al geruime tijd niet meer in de handel verkrijgbaar was en omdat er toch van verschillende zijden vraag naar bestond, werd besloten tot een gewijzigde heruitgave. Het voornaamste motief was dat er geen Nederlandstalig boekje bestond dat de fysische chemie van grensvlakken beschrijft, hoewel deze verschijnselen in ons dagelijks leven een belangrijker rol spelen dan menigeeen vermoedt. Getracht zal worden om deze verschijnselen te analyseren en met elkaar in verband te brengen. De behandeling is betrekkelijk elementair. Een enkele maal is het nodig om een beroep te doen op de thermodynamica en de differentiaalrekening, maar diegenen die deze vakken niet beheersen zullen desondanks met de tekst weinig moeite hebben. De keuze van de onderwerpen is enigszins willekeurig; zo ligt het accent meer op de grensvlak- dan op de kolloïdchemie.

Vergeleken met 'Grensvlakscheikunde' is in deze uitgave een aantal verbeteringen en wijzigingen aangebracht en is overal het SI-eenhedenstelsel gebruikt. Toegevoegd is een kort hoofdstukje over kolloïden.

Bij de totstandkoming heb ik kunnen profiteren van de medewerking van de heren Keuskamp en Koopal, die ik hiervoor graag bedank. Laatstgenoemde ontwierp tevens het omslag.

J. Lyklema
Wageningen, augustus 1978

1 Inleiding

1.1 Waarover gaat het in de grensvlakchemie?

De geschiedenis van een zo alledaags iets als een vallende regendruppel kan dienen als een illustratie van het soort verschijnselen dat bekend staat onder de noemer 'grensvlakchemie'.

Deze geschiedenis kan ruwweg in drie stadia worden onderverdeeld: het ontstaan door condensatie van oververzadigde waterdamp, het aangroeien en vallen, en het neerkomen op de grond, waarna men meestal niet meer van een druppel kan spreken. In al deze drie stadia uit het druppelleven is uit grensvlakchemisch oogpunt veel te beleven.

Het meest direct komt dit tot uiting in het tweede stadium. Een pas gevormde, nog kleine regendruppel is altijd *ongeveer bolvormig*. Het lijkt alsof er krachten aan het werk zijn, die het oppervlak van de druppel in deze vorm dwingen. Dit is een typisch oppervlakteverschijnsel, want middenin de druppel merkt men niets van dergelijke krachten.

Als later de druppel aangroeit, worden de afwijkingen van de bolvorm groter en onder bepaalde omstandigheden kunnen zeer grote druppels in kleinere opbreken. De zojuist geconstateerde 'oppervlaktekrachten' moeten het nl. opnemen tegen de zwaartekracht (gewicht van de druppel). Men kan echter constateren, dat als uitwendige invloeden gering zijn, de bolvorm het best benaderd wordt. Een zeepbel, bijvoorbeeld, is praktisch gewichtsloos en daardoor op het oog volmaakt bolvormig. Vloeibare (of vroeger vloeibare) hemellichamen zijn ook in essentie bolvormig. Zelfs de zon, in hoofdzaak uit samengeperste gassen bestaand, heeft ongeveer de bolvorm; alleen als andere sterkere krachten dan de 'oppervlaktekracht' aan het werk zijn kunnen plaatselijke ordeverstoringen optreden (protuberansen). De bolvorm is dus een algemene eigenschap van afgesloten, niet van buiten beïnvloede porties vloeistof; daarom is de genoemde 'oppervlaktekracht' ook een *algemeen* verschijnsel.

Ogenschoijnlijk leidt deze redenering tot de conclusie, dat in het oppervlak van een vaste stof niet zo'n kracht aanwezig is: een hagelsteen immers is en blijft hoekig. Voorzichtigheid is echter geboden: vloeistof/lucht oppervlakken en vloeistof/vloeistof grensvlakken zijn niet aan een bepaalde vorm gebonden en kunnen derhalve onder invloed van er in werkzame krachten van gedaante veranderen, vaste grensvlakken kunnen dat niet. Er zijn enorm grote krachten nodig om kristallen te deformeren. De voorlopige conclusie moet dan ook luiden, dat de vergelijking tussen de vorm van de regendruppel en die van de hagelsteen geen uitsluitsel geeft ten aanzien van eventuele in het oppervlak van de hagelsteen werkzame krachten.

Keren we terug naar de regendruppel en wel in zijn derde en laatste stadium. Als de regendruppel op een schone glasplaat valt

spreadt hij zich daarover uit onder vorming van een platte ronde vlek. Valt hij echter op een vettige ondergrond dan houdt hij veel meer aan de bolvorm vast. Men zegt dat een vettige ondergrond door water niet *bevochtigd* wordt, een schone glasplaat wordt *wél* bevochtigd.

Bij de bevochtiging is sprake van tenminste twee 'grensvlakkrachten': de reeds genoemde kracht in het oppervlak van de druppel - als we nog van een druppel mogen spreken - en de kracht in het grensvlak tussen de druppel en de ondergrond; het hangt er nu maar van af welke van deze krachten de beslissende rol speelt. Als de ondergrond schoon is, ziet het er naar uit alsof de druppel zijn bolvorm opoffert om maar een zo groot mogelijk contactvlak met de ondergrond te bereiken. Is de ondergrond vettig, dan voelt de regendruppel niets voor een groot contactvlak en handhaaft hij zoveel mogelijk de vorm die hij eertijds al had. Deze en dergelijke *bevochtigingsverschijnselen* zijn dus een iets ingewikkelder grensvlakprobleem dan de vorm van een vrije druppel. In paragraaf 3.6 zullen we dit wat uitvoeriger behandelen.

Terugkerend naar de regendruppel in zijn eerste stadium, kan ook hier een zelfde soort grensvlakverschijnsel geconstateerd worden. De in het grensvlak werkzame krachten verzetten zich tegen onregelmatigheden in het oppervlak, in het algemeen tegen plaatselijk enorm sterke krommingen (richels, rimpels en gaten). Nu is het oppervlak van een zeer kleine druppel, ook al is hij bolvormig, zeer sterk gekromd. Dit leidt er toe, dat zulke kleine druppeltjes minder stabiel zijn dan grote, hetgeen zich manifesteert in de oververzadiging, die nodig is om zuivere waterdamp tot condensatie te brengen. De oververzadiging is dus weer het gevolg van de eerder genoemde 'grensvlakkracht'.

Principieel belangrijk is nu, dat ook een oververzadiging nodig is om nieuwe *kristallen* te maken, bijvoorbeeld bij het uitkristalliseren. Hieruit blijkt namelijk, dat ook *bij vaste stoffen* sprake is van zo'n 'grensvlakkracht'; een conclusie die aan de vorm van de kristallen niet rechtstreeks was te ontleen, hoewel de specifieke kristalvorm van elke stof er natuurlijk wel wat over zegt. In het volgende hoofdstuk komen deze belangrijke kwesties meer in detail ter sprake.

Ondertussen zijn bevochtigingsproblemen van zeer groot belang voor de praktijk. Zo zal de huisvrouw gebaat zijn bij afwaswater dat vettige borden bevochtigd en de insectenbestrijder in de landbouw bij insecticiden die het blad van de planten kunnen bevochtigen. De kampeerder daarentegen heeft voordeel bij tentdoek dat door regenwater niet bevochtigd wordt en de fabrikant van regenjassen is in hetzelfde geïnteresseerd.

Ook op het gebied van biologie en techniek vindt men dergelijke voorbeelden; ze illustreren duidelijk het nut van de bestudering van grensvlakverschijnselen. En niet alleen de bovengenoemde bevochtigingsvraagstukken, maar ook vele voorbeelden uit andere vakgebieden met grensvlakchemische inslag, zoals: gasmaskers, het ontzouten van zeewater zonder destillatie, het verhinderen van de verdamping in tropische waterreservoirs, het opnemen van vreemde

stoffen of bacteriën door witte bloedlichaampjes en het katalytisch kraken in de petroleumindustrie, illustreren de veelomvattendheid van het vak. Als eerste taak voor de grensvlakchemie ligt hier het begrijpen van de eerder genoemde 'grensvlakkrachten', de beheersing ervan en het dienstbaar maken aan de praktijk. In dit boekje zal van al deze facetten een indruk gegeven worden.

Een enkele opmerking over de manier waarop grensvlakproblemen theoretisch kunnen worden aangepakt, is hier op zijn plaats. De fysische chemie maakt gebruik van twee verschillende manieren van redeneren: de *thermodynamische* en de *moleculair kinetische*. De thermodynamische beschouwingwijze is gebaseerd op algemene energetische overwegingen, zoals de wet tot behoud van energie, zonder dat een bepaald model gekozen wordt. De moleculair-kinetische behandeling baseert zich wél op een model. Hij tracht waargenomen verschijnselen te verklaren via bepaalde veronderstellingen ten aanzien van het gedrag van moleculen; in dit beeld bijvoorbeeld wordt de druk van een gas uitgelegd als een gevolg van de botsingen van moleculen tegen de wand van het vat waarin het gas zich bevindt.

Zonder op deze plaats de merites van beide behandelingswijzen tegen elkaar af te wegen, zij hier opgemerkt dat tussen hen nooit een conflict mag of kan ontstaan; zij vullen elkaar juist aan. (Een enigszins vergelijkbare situatie treft men aan bij de twee theorieën van het licht; de golftheorie en de corpusculaire theorie.) Ook in de grensvlakchemie krijgt men een zo volledig mogelijk beeld uit de samenwerking van de beide methoden. In het vervolg zal dan ook op beide een beroep gedaan worden.*

1.2 Adsorptie

Behalve de reeds genoemde krachten die in grensvlakken werkzaam zijn, bestaat er nog een ander, algemeen bekend grensvlakverschijnsel, namelijk *adsorptie*. Bij adsorptie hoopt een derde stof zich op in het grensvlak tussen twee fasen.

Een eenvoudige, klassieke adsorptieproef is de volgende.

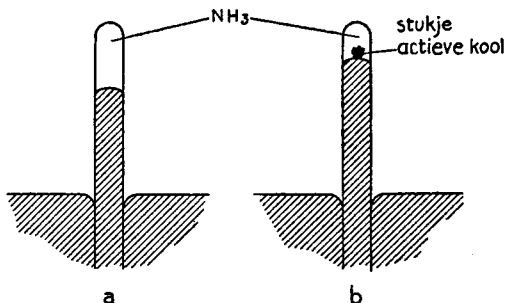


Fig. 1 Adsorptie van ammoniak aan kool.

* Men behoeft niet bijzonder onderlegd te zijn in de thermodynamica om het vervolg te kunnen lezen.

Een verticale glazen buis (zg. buis van Torricelli) is gedompeld in een bakje met kwik. De buis is van boven afgesloten en in de ruimte boven het kwik bevindt zich ammoniakgas. Deze situatie is getekend in figuur 1a. (Terloops zij nog opgemerkt dat het glas van de buis niet door het kwik wordt bevochtigd: het kwik in de buis staat 'bol'.)

In de ruimte waarin de ammoniak zich bevindt wordt nu een stukje actieve kool gebracht. Dat kan gemakkelijk door het met een pin-cet onder de buis te brengen en daarna los te laten, het stijgt dan op doordat zijn volumieke massa (vroeger soortelijk gewicht genoemd) veel lager is dan dat van kwik.

Zodra het stukje kool boven is aangekomen gaat het kwikniveau in de buis oplopen, om tenslotte een evenwichtstoestand te bereiken die duidelijk hoger is dan de oorspronkelijke (fig. 1b). Het stijgen van het kwikniveau duidt op een afname van de hoeveelheid ammoniak; voor deze afname is de kool verantwoordelijk.*

Aldus uitgevoerd, geeft de proef nog geen uitsluitsel ten aanzien van de vraag of de ammoniak inderdaad *geadsorbeerd* is (opgehoopt aan het oppervlak van de kool), dan wel opgenomen in het stukje kool (*geabsorbeerd*). Met andere woorden het is nog niet bewezen dat dit een *oppervlakteverschijnsel* is en geen *volumeverschijnsel*. Nu is het niet waarschijnlijk dat ammoniakmoleculen kans zouden zien *tussen* de koolstofatomen van de vaste stof in te schuiven, omdat ze daartoe het hele driedimensionale kristalrooster zouden moeten ontwrichten; dat zou veel energie kosten. Theoretische overwegingen pleiten dus tegen absorptie. Dat er sprake is van een grensvlakverschijnsel kan echter ook gemakkelijk experimenteel worden nagegaan door dezelfde proef te herhalen met eenzelfde hoeveelheid kool (hetzelfde gewicht) doch nu met een fijnere koolsoort, dat is een koolsoort die per gram een groter oppervlak heeft. Men vindt dan, dat in het tweede geval het kwikniveau sterker stijgt dan in het eerste geval, dus dat in het tweede geval meer ammoniak is *geadsorbeerd*. De adsorptie neemt dus toe met toenemend grensvlak (oppervlak); de hoeveelheid adsorbens speelt alleen in zoverre een rol dat 'meer adsorbens' tevens een 'groter oppervlak' impliceert.

Nadat aldus vastgesteld is, dat de adsorptie toeneemt met het oppervlak van het adsorbens, kan verklaard worden waarom de proef nu juist met actieve kool uitgevoerd wordt. Actieve kool is namelijk een soort koolstof dat door een speciale behandeling een buitengewoon groot oppervlak gekregen heeft. Er zijn actieve kolen van rond 1000 m² per gram bekend. De genoemde behandeling kan bijvoorbeeld bestaan uit chemische reacties waardoor hier en daar koolstofatomen uit het oppervlak worden verwijderd, zodat dit oppervlak ruw wordt. Men noemt het oppervlak per gram het '*specifiek oppervlak*'. Actieve kool heeft dus een groot specifiek oppervlak, in tegenstelling tot de andere wanden waaraan ammoniak zou kunnen

* Men noemt de stof waarop adsorptie plaatsvindt het *adsorbens*. In dit geval is de kool het adsorbens. De *geadsorbeerde* ammoniakmoleculen vormen samen het *adsorbaat*.

adsorberen: het gladde kwikoppervlak en het gladde glasoppervlak. De adsorptie aan glas en kwik is daarom verwaarloosbaar ten opzichte van die aan de kool. Het verschil in adsorptie aan een ruwer en aan een gladder adsorbens wordt geïllustreerd door figuur 2a en b.

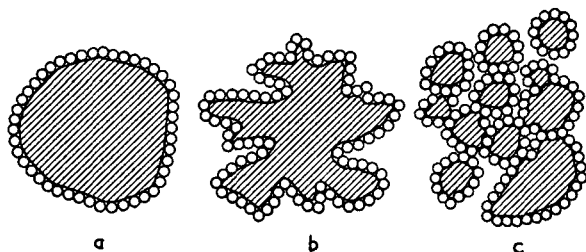


Fig. 2 De sterkte der adsorptie hangt af van de grootte van het oppervlak. De grootte van het oppervlak hangt af van de oppervlakteruwheid (vergelijk a met b) en van de deeltjesgrootte (vergelijk a met c).

De hoeveelheid koolstof is in alle drie gevallen hetzelfde; toch is de adsorptie in b en c sterker dan in a (zie aantal cirkeltjes).

Hierin zijn twee stukjes kool getekend, a en b, die beide even zwaar zijn. Stukje b heeft echter een veel ruwere oppervlaktestructuur, zodat op b veel meer ammoniakmoleculen een plaatsje kunnen vinden. De ammoniakmoleculen zijn hier voorgesteld door cirkeltjes; verder is in deze figuur verondersteld dat de adsorptie zó ver is voortgeschreden dat het kooloppervlak helemaal door ammoniakmoleculen is ingekapseld. Men spreekt in zo'n geval van een verzadigd oppervlak en van verzadigingsadsorptie. Een oppervlak dat slechts gedeeltelijk is gevuld heet onverzadigd.

Figuur 2c geeft nog een andere mogelijkheid van oppervlaktetoename bij constant gewicht, namelijk ten gevolge van een fijnere verdeling.

Het voorbeeld van de adsorptie van ammoniak aan kool is een erg eenvoudig voorbeeld, omdat slechts één gas kon adsorberen. In vele praktische gevallen is echter sprake van een *mengsel* van gassen. Wordt de ammoniak door lucht vervangen, dan heeft de koolstof de keuze tussen adsorptie van stikstof of van zuurstof (afgezien nog van geringe hoeveelheden van enkele andere gassen). Nu hangt het er maar van af welke van deze twee zich het meest thuisvoelt aan het oppervlak van de kool. Omdat stikstof- en zuurstofmoleculen nogal op elkaar lijken, mag men geen grote voorkeur voor één van de twee verwachten. In zo'n geval geeft het aanbod de doorslag: er wordt viermaal zoveel stikstof aangeboden als zuurstof, daarom wordt er ook meer stikstof dan zuurstof geadsorbeerd. Liggen de verhoudingen evenwel extremer - heeft het adsorbens bijvoorbeeld een sterke voorkeur voor zuurstof - dan kunnen situaties ontstaan

waarin de zuurstof voor, zeg, 90% geadsorbeerd is, terwijl de stikstof nauwelijks meedoet. In de praktijk maakt men gebruik van deze *voorkeursadsorptie* om uit een mengsel van gassen één component door adsorptie te verwijderen, bijvoorbeeld in *gasmaskers* waarin de gifgassen geadsorbeerd worden in het mondstuk terwijl de zuurstof en stikstof kunnen passeren. Gasmaskers kunnen slechts bepaalde tijd functioneren omdat het koolstofoppervlak verzadigd raakt, zoals in figuur 2 getekend. In de praktijk zal men natuurlijk het mondstuk reeds verversen vóórdat de verzadiging compleet is. Een industriële toepassing is die van *adsorptietorens*, waarin schadelijke en/of kwalijk riekende bijmengsels door adsorptie worden verwijderd voordat het gas via de schoorsteen in de atmosfeer terecht komt.

Ook aan het grensvlak tussen een vaste stof en een vloeistof kan men gemakkelijk proefondervindelijk adsorptie aantonen. Men brengt daartoe in een reageerbuisje een oplossing van een kleurstof (bijv. methyleenblauw) in water en voegt nu een schepje actieve kool toe. Na schudden van het mengsel en affiltreren van de kool blijkt de kleur van het filtraat veel minder intensief te zijn dan oorspronkelijk. Bij geschikte keuze van de proefomstandigheden kan de oplossing zelfs geheel ontkleurd worden, zodat dan blijkbaar alle kleurstof op de vaste stof is overgegaan.

In feite is de hier beschreven vorm van adsorptie weer een *voorkeursadsorptie*, omdat de kool de keuze heeft tussen adsorptie van de kleurstof en adsorptie van water. Adsorptie van de kleurstof heeft blijkbaar de voorkeur. Van deze omstandigheid maakt men o.a. gebruik bij *ontkleuren van de ruwe suiker* tijdens het raffinageproces. Een andere toepassing van deze voorkeursadsorptie vindt men in *het gebruik van medicinale norit* (een soort actieve kool) voor het verwijderen van schadelijke en giftige stoffen uit maag en darm. De ongewenste stoffen worden weer bij voorkeur geadsorbeerd aan de norit en in de geadsorbeerde toestand afgevoerd. Ze krijgen dus geen kans om zich naar de verschillende delen van het lichaam te verplaatsen en daar hun kwalijke werking uit te oefenen. Het nuttigen van norit lang nadat men vergiftige stoffen heeft geconsumeerd sorteert veel minder of geen effect.

Nog weer een andere toepassing is die van *het verven van kledingstukken*. Het kledingstuk fungeert nu als adsorbens voor de kleurstof. Dit voldoet alleen als de adsorptie zó volledig is dat de achterblijvende oplossing kleurloos is: het kledingstuk mag geen verf meer 'afgeven'.

1.3 Tussentijdse inventarisatie

Vat men de grensvlakverschijnselen zoals ze tot nu toe ter sprake gekomen zijn nog even samen, dan blijken de twee belangrijkste te zijn:

- 1 een - nog niet nader omschreven - kracht die in grensvlakken werkzaam is,

- 2 de adsorptie, dat is stofophoping in het grensvlak. (In principe is ook de situatie denkbaar dat in de grenslaag minder stof aanwezig is dan binnen in de fase; in dat geval spreekt men van

negatieve adsorptie.)

De 'grensvlakkracht' kwam in zijn werking het duidelijkst tot uiting in vloeistofgrensvlakken, die zich immers konden voegen naar die kracht; in vaste grensvlakken bleek deze kracht echter eveneens werkzaam te zijn. Adsorptie was het best te meten aan vaste stoffen, omdat er dan vrij grote zekerheid bestaat dat geen adsorberende moleculen in het adsorbens terechtkomen. De symmetrie is echter volledig, want ook in vloeistofgrensvlakken vindt adsorptie plaats. De 'grensvlakkracht' en adsorptie zijn algemene grensvlakverschijnselen.

Van buitengewoon belang voor de grensvlakchemie is nu dat 'oppervlaktekracht' en adsorptie geen onafhankelijke grootheden zijn. Hun verband is bekend (hoofdstuk 3), zodat in principe 'adsorptie' en 'grensvlakkracht' in elkaar om te rekenen zijn.

Bij de nu volgende meer systematische behandeling komen achtereenvolgens aan de beurt: een nadere analyse van de 'grensvlakkracht', het verband tussen deze kracht en adsorptie, en tenslotte de adsorptie zelf nog eens, nu in uitgebreidere vorm. Afgeleide onderwerpen, zoals de reeds genoemde bevochtigingsverschijnselen en iets over kolloïdchemie zullen worden ingelast te bestemder plaatse.

2 Grensvlakspanning en oppervlaktespanning

2.1 Uitingsvormen der grensvlakspanning en oppervlaktespanning

Reeds in de inleiding werd geconstateerd dat afgesloten porties vloeistof steeds ongeveer de bolvorm aannemen. De afgeronde vorm is ook waarneembaar aan zeepbellen of aan druppeltjes op een niet bevochtigde ondergrond: kwikdruppeltjes in een beker glas of dauwdruppels, 's morgens vroeg aan een spinneweb. In het algemeen kan men zeggen dat deze bolvorm des te beter tot uiting komt naarmate verstorende effecten (zwaartekracht, rotatie van de druppel, neiging tot bevochtiging van ondergrond) geringer zijn; in het ideale geval, bij afwezigheid van al deze uitwendige factoren, is de bolvorm volmaakt. Het essentiële van de bolvorm is nu, dat de bol het *kleinste oppervlak bezit bij een gegeven hoeveelheid stof*. Andere vormen hebben onvermijdelijk een groter oppervlak, bijvoorbeeld heeft een bolletje van 1 gram water een oppervlak van $4,8 \text{ cm}^2$ en een kubusje van 1 gram water heeft een oppervlak van 6 cm^2 . Voor een vloeistof is het blijkbaar voordelig een zodanige vorm aan te nemen dat het oppervlak zo klein mogelijk wordt (figuur 3). De betekenis hiervan blijkt zodra een der meest fundamentele regels uit de thermodynamica te hulp geroepen wordt: bij gegeven druk en temperatuur zal een aan zichzelf overgelaten systeem steeds *de toestand van zo laag mogelijke vrije energie opzoeken*. Een gloeiende naald koelt af, hij staat zijn overvloedige warmte af aan zijn omgeving en neemt de energetisch laagst mogelijke positie in en wel die waarbij hij dezelfde temperatuur heeft als zijn omgeving. Een regeldruppel valt naar beneden omdat op de aardbodem de potentiële energie het laagst is. De neiging van druppeltjes tot het aannemen van een zo gering mogelijk oppervlak betekent in de taal van deze regel, dat het grensvlak blijkbaar de zetel is van een bepaald soort vrije energie.* De toestand met de laagst mogelijke vrije energie is die met het kleinst mogelijke grensvlak. Men noemt deze vrije energie de *grensvlak vrije energie* of *oppervlakte vrije energie*. De kracht die deze vrije energie in het leven roept (dat is de in de inleiding genoemde kracht) heet de *grensvlakspanning* of *oppervlaktespanning*, aangeduid door de Griekse letter γ . We gebruiken het woord *grensvlak* als algemene aanduiding, het woord *oppervlak* speciaal als een der fasen gasvormig is of vacuüm. Bijvoorbeeld, we spreken van 'de oppervlaktespanning van water' als we doelen op het grensvlak tussen water en waterdamp, doch over de grensvlakspanning van het water/paraffineolie grensvlak. In de

* Het valt buiten het bestek van dit boekje om uit te leggen dat het hier niet om een potentiële energie maar om een vrije energie gaat, een grootheid waarin behalve de potentiële energie ook de entropie voorkomt. Thermodynamisch mag men zeggen dat de vrije energie dat deel van de energie is dat nog vrij is om arbeid te verrichten.

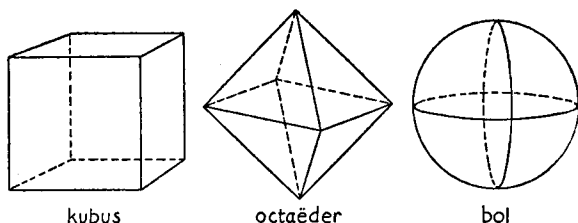


Fig. 3 Het volume van deze lichamen is gelijk. Het oppervlak neemt van links naar rechts af.

literatuur neemt men het met dit onderscheid niet zo nauw. Vooruitlopend op een preciezere definitie van de grensvlakspanning, zij alvast opgemerkt dat de dimensie hiervan een kracht per lengte-eenheid is, in het SI-stelsel dus Nm^{-1} . Daarmee is de grensvlakspanning nóch equivalent met een kracht (N) nóch met een druk of spanning (Nm^{-2}). Toch is de naam wel logisch omdat er zoiets blijkt te bestaan als een 'tweedimensionale druk', die dezelfde dimensie als de oppervlaktespanning bezit (zie blz. 49).

Het bestaan van een oppervlakte- of grensvlak vrije energie uit zich ook in de neiging van twee elkaar rakende druppeltjes om samen te vloeien tot één grote. De nieuw gevormde druppel heeft een kleiner oppervlak dan de samenstellende kleine druppeltjes. Bijvoorbeeld heeft een bolvormige waterdruppel van 1 gram een oppervlak van $4,8 \text{ cm}^2$, twee waterdruppels van $\frac{1}{2}$ gram elk hebben samen een oppervlak van $6,1 \text{ cm}^2$. Aan schone kwikdruppeltjes kan men het verschijnsel goed waarnemen. Men noemt dit samenvloeiingsverschijnsel *coalescentie*.

Het is niet moeilijk om voorbeelden uit het dagelijks leven aan te halen waarin coalescentie van belang is: *mistdruppeltjes* kunnen coalesceren tot dikkere druppeltjes en hetzelfde kan geschieden in *emulsies* (fijnere verdelingen van een vloeistof in een andere vloeistof waarmee hij niet mengt). Fabrikanten moeten voor emulsies die lange tijd bewaard moeten worden een oplossing vinden voor dit coalescentieprobleem. En passant vermelden we nog, dat emulsies tot de hydrofobe kolloïden behoren en dat het probleem ze tegen coalescentie te beschermen feitelijk een probleem van kolloïdale stabiliteit is. Iets soortgelijks kan men demonstreren aan zeepbellen in de opstelling van figuur 4. Aan een hol T-stuk bevinden zich

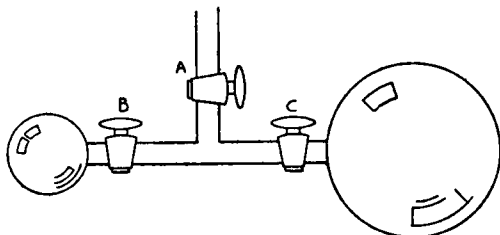


Fig. 4 De kleine zeepbel loopt leeg in de grote.

twee zeepbellen. (De rechterbel kan men blazen door kraan B te sluiten en bij A te blazen. De linkerbel analoog door C te sluiten.) Indien men beide zeepbellen met elkaar verbindt (A dicht, B en C open) vloeien ze samen tot één, doordat de grote aangroeit ten koste van de kleine. In de evenwichtstoestand is er één zeepbel, d.w.z. is het oppervlak minimaal en dus de oppervlakte vrije energie ook. Het feit dat steeds de grote zeepbel aangroeit ten koste van de kleine en niet omgekeerd, volgt allereerst uit het ervaringsfeit dat de ene zeepbel *überhaupt* leegloopt in de andere. Voorts volgt de richting waarin het proces zich voltrekt ook uit fysische overwegingen. Er heerst nl. binnenin de twee zeepbellen een kleine overdruk (Δp) en deze overdruk is in de kleine bel blijkbaar hoger dan in de grote, zodat de lucht van de kleine naar de grote stroomt zodra het contact tot stand gebracht is. Dat zo'n overdruk bestaat volgt ook uit verschillende andere waarnemingsfeiten, bijvoorbeeld dat een zeepbel nooit spontaan contraheert terwijl dat toch zou leiden tot een kleiner oppervlak, dus tot een energetisch voordeliger toestand. Er is blijkbaar een tegenwerkende factor, namelijk de overdruk binnenin, die des te groter wordt naarmate de zeepbel krimpt.

Het bestaan van een overdruk aan de holle (concave) kant van een gekromd grensvlak is een algemene en fundamentele wet uit de grensvlakchemie. De overdruk hangt als volgt af van de grensvlakspanning γ en de mate van kromming van het grensvlak, beschreven door de beide kromtestralen r_1 en r_2 :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

Meestal genoemd: de wet van Laplace.

Voor een bolvormig oppervlak is de kromming in alle richtingen hetzelfde: $r_1 = r_2 =$ de straal r van de bol. Dus:

$$\Delta p_{\text{bol}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (1a)$$

Deze formule beschrijft bijvoorbeeld de overdruk in waterdruppeltjes in lucht (mist) of in vetbolletjes in water (melk). Bij een zeepbel zijn twee gekromde grensvlakken met hun oppervlaktespanningen in het spel. Vooreerst is de druk in het vliesdunne vloeistofhuidje hoger dan de buitendruk, en voorts is de druk in de zeepbel weer groter dan in het vlies. Daar de kromtestraal van binnen- en buitenkant praktisch hetzelfde is, geldt dus:

$$\Delta p_{\text{zeepbel}} = \frac{4\gamma}{r} \quad (1b)$$

Deze formule is de basis voor een kwantitatieve beschrijving van het leeglopen van de kleine druppel (kleine straal, hoge druk) in de grote (grote straal, minder hoge druk). Daar de overdruk evenredig is met de oppervlaktespanning, leest men uit (1b) nog af dat men gemakkelijker bellen blaast uit een vloeistof met lage oppervlaktespanning dan uit een vloeistof met een hoge. Overigens zijn de zeepmoleculen ook nog nodig om het vlies als het er eenmaal is,

te stabiliseren; voor een deel is dit in te zien door te bedenken dat het uit een oogpunt van vrije energie minder ongunstig is om een groot grensvlak te hebben als de grensvlakspanning maar laag is. Er is echter meer aan de hand, waarop we hier niet in kunnen gaan.

De afleiding van de vergelijking van Laplace gaat voor het eenvoudige geval van een zeepbel (1b) als volgt: indien men de bel een heel klein beetje kleiner zou maken, bijvoorbeeld door de straal met dr te verminderen (dr is een oneindig kleine verandering in r), dan wint men een beetje oppervlakte vrije energie omdat het oppervlak kleiner wordt, doch dit moet juist gelijk zijn aan de arbeid die het kost om bij gegeven temperatuur en druk tegen de overdruk in het volume kleiner te maken. De winst in oppervlakte vrije energie is gelijk aan $2\gamma dA$ (waarin dA de oneindig kleine verandering van het oppervlak voorstelt; de 2 er voor omdat het over twee grensvlakken gaat) $= 2\gamma d(4\pi r^2) = 16\gamma\pi r dr$. De compressiearbeid = de overdruk Δp x de volumeverandering $= \Delta p dV = \Delta p d(4/3\pi r^3) = \Delta p 4\pi r^2 dr$. Door gelijkstelling vindt men (1b). Men merke nog op dat dimensioneel gezien γ een kracht per lengte-eenheid is. Het rechterlid van (1) vertegenwoordigt dus een kracht per oppervlakte-eenheid, dat is een druk.

Behalve via coalescentie heeft de natuur nog de beschikking over een ander mechanisme tot vorming van weinig grote druppels uit verscheidene kleine, namelijk door massatransport via het *dispersiemiddel*.* In emulsies: materiaal van de kleine druppeltjes lost op en wordt door de grotere druppeltjes opgenomen; in mist: kleine druppeltjes verdampen en de damp condenseert op de grotere druppels. In wezen is dit een soort destillatieproces, en het wordt ook meestal zo genoemd. Een andere naam is *Kelvin-effect*. Ook bij een suspensie van een vaste stof in een vloeistof kan zoiets optreden: de kleine kristalletjes lossen op en de grote groeien aan. Bij vaste stoffen kan het proces ook intern in een kristal plaatsvinden als door verplaatsing van moleculen langs het oppervlak oneffenheden worden weggewerkt, zodat het totale oppervlak hierdoor kleiner wordt. (Het kooldeeltje van figuur 2b zou door zulke herschikkingen kunnen overgaan in dat van figuur 2a; het vergroevingsproces neemt men nu waar als een afname van het specifieke oppervlak.) De algemene naam voor de verschillende processen die zich afspelen bij het bewaren van suspensies en die zich uiten in vergroving en afnemend adsorptievermogen is *veroudering*.

De veroudering van suspensies is meestal een langdurige geschiedenis. Men moet bijvoorbeeld een half jaar wachten voor het oppervlak van een pasbereide zilverjodide-suspensie tot de helft is teruggelopen. Door temperatuursverhoging gaat de veroudering veel

* Dat is de *continue*, niet verdeelde fase. In mist is het de lucht, in een emulsie van oliedruppeltjes in water het water. De verdeelde fase (nl. de mist, resp. de oliedruppeltjes) wordt de *gedispergeerde fase* genoemd. Deze namen worden ook gebruikt voor suspensies enz.

sneller, alleen al door de grotere oplosbaarheid. De analytische scheikunde maakt van de tendens tot vergroving gebruik bij het zg. *digereren*: precipitaten worden beter filtreerbaar gemaakt door ze enige tijd bij verhoogde temperatuur in contact te houden met de evenwichtoplossing.

Uit het bovenstaande kunnen een tweetal principiële gevolgtrekkingen gemaakt worden:

a Het feit dat de verschillende rijpingsprocessen inderdaad experimenteel zijn waargenomen en dat deze processen bij gegeven druk en temperatuur altijd leiden in de richting van het kleinere oppervlak per gegeven hoeveelheid stof, bewijst nogmaals dat ook in het grensvlak van vaste stoffen sprake is van een grensvlak vrije energie.

b Een proces zoals het transport van waterdamp uit de directe omgeving van een klein waterdruppeltje in mist naar een groter, of van opgelost materiaal uit de naaste omgeving van een klein kristal naar een groter, kan alleen plaatsvinden *als er een drijvende kracht is* die dit proces gaande houdt. De warmtebeweging van de moleculen (voor grovere deeltjes dan moleculen, zoals anorganische kolloïden, leidt dit tot de Brown-beweging) is niet in staat om een netto massatransport teweeg te brengen in een in evenwicht verkerend systeem. Slechts als er sprake is van concentratieverschillen kan een netto materiaaltransport gegenereerd worden (diffusie). In het hier aan de orde zijnde systeem betekent dit dat rond een klein kristal meer materiaal opgelost is dan rond een groot, oftewel: *de oplosbaarheid van kleine kristalletjes is groter dan die van grote kristallen en: de verzadigde dampspanning van kleine druppeltjes is groter dan die van grote druppels* (figuur 5).



Fig. 5 De verzadigde dampspanning daalt van links naar rechts tengevolge van de afnemende kroming van het oppervlak. De literatuurwaarde is die in het meest rechtse geval.

De tweede regel verklaart direct waarom een grote oververzadiging nodig was om de eerste regendruppeltjes te maken uit waterdamp (blz. 2).

De kwantitatieve behandeling van dit effect werd voor het eerst gegeven door Kelvin. Voor een ideaal gas hangt de dampspanning (p) van een bolvormige druppel als volgt af van de oppervlaktespanning van de druppel γ en de grootte (straal = r).

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2M\gamma}{rd} \quad (2)$$

waarin R de constante uit de ideale gaswet ($pV = RT$), p_0 de dampspanning van een vlak oppervlak, M de moleculaire massa der stof

en d de dichtheid (preciezer: dichtheid minus dichtheid der omringende lucht) der beschouwende stof is.*

Tabel 1 Dampspanning voor waterdruppels van verschillende grootten.

r	p/p_0
$1\ \mu\text{m} = 10^{-6}\ \text{m}$	1,001
$0,1\ \mu\text{m}$	1,0111
$0,01\ \mu\text{m}$	1,114
$0,001\ \mu\text{m} = 1\ \text{nm}$	2,95

In tabel 1 is weergegeven hoe de verzadigde waterdampspanning toeneemt met afnemende druppelstraal. Het blijkt dat voor normale regendruppels de dampspanning verwaarloosbaar weinig verschilt van die van een vlak wateroppervlak. Voor zeer kleine druppels (ca 1 nm) is de dampdruk echter driemaal zo groot. Analoge relaties gelden voor de oplosbaarheid van kristallen.

Zoals gezegd is de algemeen in de natuur waarneembare aarzeling tot het vormen van nieuwe fasen een rechtstreeks gevolg van dit alles. Voor condensatie van waterdamp in een afgesloten ruimte is een oververzadiging van bijvoorbeeld 10% onvoldoende, omdat de verzadigde dampspanning van de allerkleinste druppeltjes waar de condensatie noodzakelijkerwijs mee moet beginnen dan nog lang niet bereikt is. Condensatie van waterdamp geschiedt echter wel snel als de ruimte sporen stof of verontreinigingen bevat, die als condensatiekiemen kunnen fungeren. Zuivere vloeistoffen vertonen om dezelfde reden kookvertraging, een voor de analytische en organische scheikunde dagelijks weerkerend praktijkprobleem, dat opgelost kan worden door het gebruik van zg. kooksteentjes. Bij de kristallisatie van moeilijk kristalliseerbare stoffen kan men om dezelfde reden entkristalletjes gebruiken. Wilson- of nevelkamers berusten op hetzelfde beginsel. Hier wordt de condensatie geïnitieerd door geladen deeltjes, ontstaan ten gevolge van radioactieve straling. Aldus worden de banen van die straling zichtbaar als sporen gecondenseerd water.

2.2 Moleculaire interpretatie van de oppervlaktespanning

In de vorige paragraaf werd geconstateerd, dat de oppervlaktespanning een in het grensvlak werkzame kracht was, die zich verzette tegen het groter maken van het oppervlak, omdat mét de vorming van nieuw oppervlak ook nieuwe oppervlakte vrije energie geproduceerd moest worden. Wat nog verklaard moet worden is, wat er met dat krachtenspel aan het oppervlak van een fase aan de hand is. Hét verschil tussen een vloeistofmolecule aan de rand en een vloeistof-

* $\ln$ is het symbool voor de natuurlijke logaritmen, gebaseerd op het grondgetal $e = 2,71828...$

stofmolecule ergens binnenin is dat de moleculen binnenin aan alle kanten door andere vloeistofmoleculen zijn omringd, terwijl de oppervlaktmoleculen aan één kant geen burens hebben. Nu oefenen de moleculen in een vloeistof een onderlinge aantrekkingskracht op elkaar uit. Dit volgt onmiddellijk uit de overweging, dat de vloeibare fase niet zou kunnen bestaan als deze aantrekking er niet zou zijn: de moleculen zouden dan onbelemmerd kunnen verdampen. Een molecule ergens binnenin de vloeistof, dat aan alle kanten door andere moleculen is omringd, ondervindt in alle richtingen een even sterke aantrekkingskracht, zodat de resulterende kracht op zo'n molecule nul is. Doch als we nu eens een vloeistof zouden doorsnijden zonder de moleculen van plaats te laten veranderen, zou een situatie ontstaan waarin een grensvlakmolecule ten gevolge van de afwezigheid van een naar buiten gerichte aantrekking een netto kracht naar binnen zou ondervinden. Ten gevolge van deze kracht zou er in het oppervlak een potentiële energie heersen, die niet in het hart van de vloeistof gevonden wordt. Figuur 6 illustreert dit nog eens. Deze situatie is kennelijk nog niet de

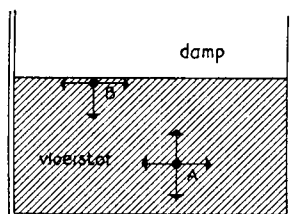


Fig. 6 Indien de verdeling en dichtheid van de moleculen overal hetzelfde zou zijn, zou op het centrale molecule A geen netto kracht werken doch molecule B zou een binnenwaarts gerichte kracht ondervinden.

evenwichtssituatie. Immers, in evenwicht moet de som der krachten nul zijn. Het gevolg is dan ook, dat er een verandering gaat plaatsvinden in de verdeling van de moleculen in de oppervlakte-laag: deze laag is ijler dan het hart van de vloeistof. Een lagere dichtheid betekent per molecule meer ruimte; thermodynamisch gezegd: een hogere entropie. Het doet enigszins denken aan de situatie in de aardatmosfeer, waar de moleculen een hogere entropie én een hogere potentiële energie hebben dan wanneer ze allemaal naar beneden gezakt zouden zijn. Een gedetailleerde beschrijving is erg ingewikkeld. We constateren dat het grensvlak in evenwicht is met de rest van de vloeistof. Desondanks is het de zetel van een extra vrije energie en dat ervaren we als een *langs het oppervlak (tangentieel) werkzame kracht*, waar men tegenin moet werken bij vergroting van het oppervlak. De oppervlaktespanning is dus, moleculair gezien, het gevolg van een veranderde verdeling van de moleculen tengevolge van een zekere asymmetrie in de wisselwerkingskrachten. Hij *uit zich* macroscopisch als een kracht langs het oppervlak. In het vervolg zullen wij geregeld van deze tweede

voorstelling gebruik maken en de oppervlaktespanning (γ) voorstellen door een pijltje, rakend aan het oppervlak (zie bijv. figuur 23). Men kan hierover nog opmerken, dat de oppervlaktespanning steeds blijkt te werken, in de richting waarin men het oppervlak vergroot, waaruit het betrekkelijk formele karakter van de macroscopische γ nogmaals blijkt. De schakel tussen beide zienswijzen is steeds de oppervlakte vrije energie: bij oppervlaktevergroting moet deze oppervlakte vrije energie geproduceerd worden. Zowel de oppervlaktespanning als de oppervlakte vrije energie worden met de letter γ aangegeven. De dimensie van de oppervlakte vrije energie (in het SI-stelsel Jm^{-2}) is equivalent aan die van de oppervlaktespanning (Nm^{-1}) want $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \times 1 \text{ m}$. Doch niet alleen zijn de dimensies equivalent, ook de getalwaarden zijn gelijk, zoals aan de hand van figuur 7 kan worden aangetoond. In figuur 7

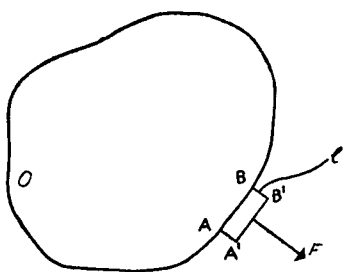


Fig. 7 De relatie tussen oppervlaktespanning en oppervlakte vrije energie.

stelt O een willekeurig vloeistofoppervlak voor dat in evenwicht is. Vorm en grootte doen er niet toe, mógen er ook niet toe doen. In de grens wordt een elementje AB gekozen, dat zó klein is, dat de kromming ervan verwaarloosd mag worden. Deze grens wordt nu bij constante temperatuur en druk naar buiten verplaatst over een korte afstand l en in de positie $A'B'$ gebracht. Er wordt dan nieuw oppervlak bijgemaakt ter grootte $ABB'A'$. De oppervlakte vrije energie stijgt daardoor met een bedrag $AB \times l \times \gamma$ als γ de oppervlakte vrije energie per m^2 voorstelt.

Deze oppervlakte vrije energie is ontstaan door het oppervlak te *geng* de oppervlaktespanning in te vergroten. Noemen we de hiervoor benodigde kracht F , dan is F gelijk aan de oppervlaktespanning $\times$ de lengte van het grensvlakelement. Hierdoor kunnen we $\gamma \times AB$ schrijven als we voorlopig de grensvlakspanning γ' noemen, ter onderscheid van de grensvlak vrije energie*. Immers de oppervlaktespanning is een kracht per lengte-eenheid. De door ons verrichte arbeid, $F \times$ weg bedraagt $AB \times \gamma' \times l$, en dit is juist gelijk aan

* Om precies te zijn moet F een oneindig klein bedrag groter zijn dan $\gamma'AB$, anders zou het elementje net niet van zijn plaats komen.

de toename van de oppervlakte vrije energie als $\gamma = \gamma'$, m.a.w. als de oppervlakte vrije energie en de oppervlaktespanning in getalwaarde aan elkaar gelijk zijn. Men kan nog opmerken, dat als O een evenwichtstoestand weergeeft, iedere variatie erin leidt tot een toestand van hogere energie.

2.3 Meting van de oppervlaktespanning; voorbeelden

Er is een tiental methoden in de literatuur bekend ter meting van de oppervlaktespanning. Enkele hiervan zijn zeer eenvoudig en behoren tot de standaardmanipulaties van het fysisch-chemische laboratorium.

Een aantal van deze methoden berust op eerder vermelde waarnemingen. Zo tracht de oppervlaktespanning een liggende druppel in de bolvorm te dwingen. Ten gevolge van zijn gewicht tracht deze druppel zo plat mogelijk te worden. Wat men waarneemt is een compromis, waarin de invloed van de oppervlaktespanning juist gecompenseerd wordt door de (bekende) invloed der zwaartekracht. Dit maakt het mogelijk uit de vorm van een liggende druppel de oppervlaktespanning te berekenen. Dit is een voorbeeld van een statische methode. Andere methoden zijn gebaseerd op de omstandigheid, dat de oppervlakte vrije energie zich verzet tegen het uitrekken van een oppervlak (methode van de *oscillerende straal*; *rimpels op een oppervlak*) of op de relatie tussen oppervlaktespanning, kromming van het oppervlak en axtra druk, zoals in formules (1) en (2) (bijv. methode van de *maximale gasbeldruk*). Eenvoudige methoden zijn o.a. de *capillaire stijging* en de *druppelgewicht-methode*.

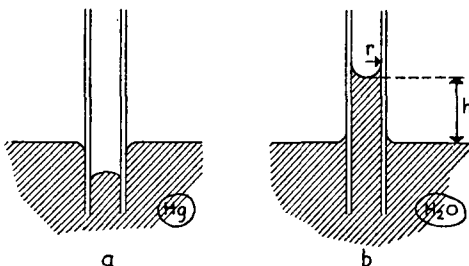


Fig. 8 Capillaire daling van kwik; capillaire stijging van water

Bij de capillaire stijging maakt men gebruik van de omstandigheid, dat in smalle capillairen de vloeistofmeniscus hoger of lager staat dan in een zeer wijde buis. In figuur 8a is de capillaire daling van kwik getekend; in figuur 8b de capillaire stijging van water, beide in een glazen capillair dat verticaal is opgesteld in een grote bak met de vloeistof in kwestie.

Water bevochtigt het glas, terwijl kwik juist probeert een zo klein mogelijk grensvlak met glas te hebben (blijkbaar is de grensvlak vrije energie kwik/glas relatief hoog). Een aantal aspecten van deze bevochtigingsverschijnselen komt nog ter sprake (hoofdstuk 3).

Een formule ter berekening van de oppervlaktespanning uit de capillaire opstijging h kan afgeleid worden uit vergelijking (1). Voor het geval het meniscusoppervlak zuiver bolvormig is (de vloeistof staat dan juist verticaal in het contactpunt met het glas) mag formule (1a) toegepast worden, waarin r nu de straal van het capillair voorstelt:

$$\frac{2\gamma}{r} = \Delta p. \text{ Het drukverschil tussen een holle meniscus en een vlak}$$

oppervlak is de oorzaak van het opzuigen van de vloeistof, die daarom in de evenwichtstoestand gelijk moet zijn aan de hydrostatische druk in de vloeistofkolom, hdg als d weer de dichtheid en g de valversnelling voorstelt, dus

$$\frac{2\gamma}{r} = hdg$$

waaruit

$$\gamma = \frac{1}{2} h d g r \quad (3)$$

Het rechterlid van vergelijking (3) bevat eenvoudig te meten grootheden. Deze vergelijking is ook nog in dit opzicht interessant, dat men bij een vloeistof met bekende oppervlaktespanning omgekeerd de stijging van de vloeistof in nauwe poriën of spleten kan voorspellen. Zulke poriën treft men in de natuur vaak aan, bijvoorbeeld tussen de kleideeltjes in de grond.

Voor een klei met poriën tussen de deeltjes van gemiddeld $10 \mu\text{m}$ (d.i. 10^{-6} m) berekent men aldus een opstijging van het grondwater van bijna $1\frac{1}{2}$ meter.

De methode van het maximale druppelgewicht berust op een soortgelijk principe. De grondgedachte is, dat een vloeistofdruppel, die uit een holle buis valt, zich losmaakt zodra het gewicht (W) net niet meer opgehouden kan worden door de oppervlaktekracht $2\pi r\gamma$ ($2\pi r$ is de omtrek van de druppel op de plaats waar hij afbreekt). De precieze vorm van de druppel is echter een lastig te benaderen grootheid. Algemeen zal echter gelden dat r zal samenhangen met de buitenstraal R van de buis waaraan de druppel hangt, zodat men mag schrijven $W = 2\pi\gamma R f$, waarin f een soort geometrische factor is. Ervaring heeft uitgewezen dat f alleen afhangt van het druppelvolumen en van de straal van de buis.

Een verdere vereenvoudiging kan men krijgen door te stellen $W = Vd$, als V het volume van een druppel is. Het gemiddelde druppelvolumen kan men dan vinden door te tellen hoeveel druppels uit een afgepaste hoeveelheid vloeistof ontstaan, bijvoorbeeld in het instrumentje van figuur 9, de *stalagmometer* (druppelteller). Het volume van een druppel is omgekeerd evenredig met het aantal druppels (N), dat uit de afgepaste hoeveelheid vloeistof gaat, zodat een *hoge oppervlaktespanning* correspondeert met *weinig druppels*. Omdat f weinig van het soort vloeistof afhangt kan men die factor elimineren door twee vloeistoffen met elkaar in dezelfde stalagmometer te vergelijken. Dan is eenvoudig



Fig. 9 Stalagmometer

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{d_1 N_2}{d_2 N_1} \quad (4)$$

en men vindt de oppervlaktespanning van de ene vloeistof als die van de andere bekend is.

De methode met de stalagmometer leent zich ook uitstekend voor het meten van grensvlakspanningen. Men kan bijvoorbeeld de grensvlakspanning voor het benzeen/water grensvlak vinden door waterdruppels uit de stalagmometer te laten lopen in een grote hoeveelheid benzeen, waarin de onderkant van de stalagmometer is gedompeld. In dit geval moet men wegens de niet langer verwaarloosbare opwaartse druk d_{water} vervangen door $(d_{\text{water}} - d_{\text{benzeen}})$. De methode

van de stalagmometer is een dynamischer oppervlaktespanningsmeting dan de capillaire opstijging.

In enkele in de handel verkrijgbare oppervlaktespanningsmeettoestellen (tensiometers) wordt de kracht gemeten, die nodig is om bevochtigde plaatsjes of ringetjes uit de vloeistof te trekken. Als er sprake is van volledige bevochtiging, is deze kracht vlak voor het ringetje loslaat juist in balans met het gewicht van het ringetje plus de neerwaarts gerichte oppervlaktekracht; uit deze laatste is weer de oppervlaktespanning te berekenen.

Een aantal getalvoorbeelden van oppervlaktespanningen is in tabel 2 gegeven. (Enkele grensvlakspanningen zijn in tabel 3 op blz. 24

Tabel 2 *Oppervlaktespanningen van enkele vloeistoffen (in lucht)**

vloeistof	temperatuur/°C	$\gamma/\text{mN m}^{-1}$
helium	-269,6	0,16
stikstof	-196	8,7
zuurstof	-202	18,0
ether	20	17,0
n-hexaan	20	18,4
n-heptaan	20	20,1
petroleum	20	24
paraffineolie	20	30
methylchloride	20	16,2
methylalcohol	20	22,5
ethylalcohol	20	22,7
n-octanol	20	27,5
tetrachloorkoolstof	20	26,9
zwavelkoolstof	20	32,3
tolueen	20	28,5
benzeen	20	28,9
n-valeriaanzuur	20	27,1
n-boterzuur	20	26,5
n-propionzuur	20	26,7
n-azijnzuur	20	27,6
mierezuur	20	37,7
water	20	72,8
keukenzout	800	114
kwik	20	486
zilver	970	800

* Vroeger werd de oppervlaktespanning in het c.g.s.-stelsel uitgedrukt. De eenheid in dat stelsel 1 dyne cm^{-1} , is juist gelijk aan 1 mN m^{-1}

verzameld.)

Het blijkt dat de waarden voor γ zeer sterk uiteenlopen. Aangezien de oppervlaktespanning een afspiegeling is van de intramoleculaire wisselwerking ligt het voor de hand deze verschillen te analyseren op basis van de tussen de atomen en moleculen werkzame krachten. Dit zal in de volgende paragraaf gedaan worden.

2.4 Moleculaire interactie en oppervlaktespanning

In het licht van de in paragraaf 2.2 gegeven voorstelling van de oorsprong der oppervlaktespanning, is een hoge oppervlaktespanning een indirect gevolg van een sterke onderlinge attractie der moleculen. Zo suggereert tabel 2, dat de moleculen in vloeibaar zilver elkaar veel sterker aantrekken dan die in water, terwijl watermoleculen het weer ruimschoots winnen van heliumatomen. Een andere grootheid, die ook direct verband houdt met de onderlinge aantrekking der vloeistofmoleculen is het kookpunt: des te sterker de attractie, des te hoger het kookpunt. Er bestaat dan ook een

zeker parallellisme tussen oppervlaktespanning en kookpunt. Een andere vraag is, *waarom* metalen een zeer hoge, water en organische vloeistoffen een middelmatige en helium een lage oppervlaktespanning hebben. Het antwoord is dat dit nauw samenhangt met het type van wisselwerking, d.w.z. met het soort van aantrekkingskracht tussen atomen of moleculen.

In metalen heerst een *metaalbinding*, dat is een bindingstype waarbij een deel der elektronen zich vrijelijk door het gehele metaal kan bewegen. Uit het hoge kookpunt van metalen blijkt al, dat dit een sterke binding moet zijn; vandaar ook de hoge oppervlakte vrije energie.

Een andere soort kracht is de *coulombkracht* tussen positieve en negatieve ionen. Coulombkrachten zijn relatief zeer sterk. Zij spelen een beslissende rol in bijv. vloeibaar keukenzout, en zijn de oorzaak van de hoge oppervlakte-energie van dergelijke ionkristallen. Een zeer zwakke kracht is de *vanderwaalskracht*, dat is een aantrekkingskracht die *altijd* bestaat tussen atomen en moleculen, doch die pas merkbaar wordt als de moleculen elkaar op zeer korte afstand zijn genaderd. De vanderwaalskrachten nemen nl. af met de 7e macht van de afstand; de coulombkrachten daarentegen met de 2e macht, zodat op wat grotere afstand de laatste domineren. In NaCl zijn dus ook wel vanderwaalskrachten aanwezig, doch hun bijdrage tot de attractie is klein vergeleken met de elektrostatistische aantrekking en afstoting. Pas in materialen als helium, waarin helemaal geen coulombwisselwerking bestaat, worden de vanderwaalskrachten de enige bepalende factor.

Een andere eigenschap van vanderwaalskrachten is nog dat ze recht evenredig zijn met de grootte van het molecule. (Dit in afwijking van de coulombkrachten, die niet van de grootte der ionen afhangen doch alleen van de grootte en het teken der ladingen.) Tussen grotere moleculen heerst dus een sterkere vanderwaalsattractie. Daarom stijgt de oppervlakte vrije energie van helium via zuurstof en tetrachloorkoolstof naar paraffine, allemaal stoffen waarin vanderwaalskrachten prevaleren.

Water is in deze reeks echter een zeer exceptioneel geval. Watermoleculen zijn geen ionen, dus men mag geen oppervlaktespanning in de buurt van die van vloeibaar keukenzout verwachten. Doch als de vanderwaalskrachten het zouden moeten doen, zou de oppervlaktespanning van water, gezien de grootte van het watermolecule, ergens tussen die van zuurstof en helium in moeten liggen. In werkelijkheid is hij veel hoger.

De reden van de onverwacht sterke samenhang in water moet gezocht worden in de structuur van en de ladingsverdeling in het watermolecule. In zo'n molecule is de elektronenlading ongelijk over het molecule verdeeld, en wel zodanig, dat het zuurstofatoom een beetje negatief is en de waterstofatomen een beetje positief. Als geheel is het watermolecule natuurlijk wel neutraal. Het bijvoegsel 'een beetje' betekent, dat het hier niet om een zo extreem geval als de gewone ionbinding (NaCl) gaat, waarbij het ene atoom een heel elektron te veel heeft en het andere een heel elektron tekort komt. In figuur 10a is de plattegrond van een watermolecule getekend. Het zuurstofatoom is vele malen groter dan de waterstofatomen. De straal van het watermolecule wordt dan ook vrijwel alleen door de

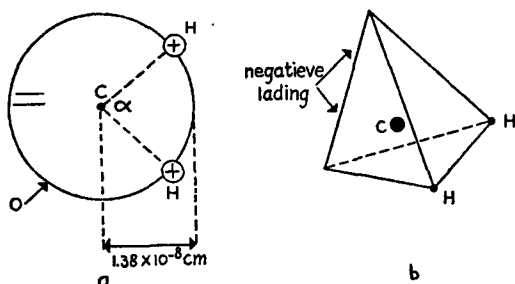


Fig. 10 Het watermolecule

zuurstof bepaald. De hoek $HCH = \alpha = 106^\circ$ in de figuur is iets kleiner dan de tetraëderhoek ($109^\circ 28'$). Men krijgt een aardig ruimtelijk beeld van het watermolecule door het centrum (C) in het zwaartepunt van een tetraëder te plaatsen; twee H's komen dan op twee hoekpunten en de negatieve lading concentreert zich rond de verbindingsribbe van de overige twee hoekpunten (figuur 10b). Een stof zoals water, waarin de lading niet gelijkmatig over het molecule verdeeld is, noemt men *polair*. Andere voorbeelden van polaire stoffen zijn ammoniak, alcohol en blauwzuur. Stoffen waarin de lading volkomen gelijkmatig over het hele molecule verdeeld is noemt men *apolair*. Hiervan zijn de edelgassen, zuurstof, tetrachloorkoolstof en paraffine goede voorbeelden. Er bestaat een heel scala van overgangen tussen de volkomen apolaire moleculen via de polaire naar de totaal geïoniseerde. Water is een voorbeeld van een sterk polaire stof. Een alcohol molecule bevat een polair ($-OH$) en een apolair ($-C_2H_5$) gedeelte.

De ongewoon sterke onderlinge attractie der moleculen in een polaire vloeistof vindt nu zijn oorzaak in het feit, dat deze moleculen elkaar door middel van coulombkrachten kunnen aantrekken, terwijl ze toch ongeïoniseerd zijn. Voor water in het bijzonder komt daar nog een semitetraëdische stapeling bij; hierbij wijzen de twee H's van een bepaald molecule elk naar de negatieve kanten van een buurmolecule, terwijl twee andere buurlieden op hun beurt met hun positieve H's naar de negatieve kant van het beschouwde molecule kijken (zg. *waterstofbruggen*). Ieder molecule is dus door vier burens omringd. Voor ijs geldt dit exact; voor vloeibaar water bij benadering.

De consequentie van het een en ander is, dat water niet alleen qua oppervlaktespanning doch ook wat vele andere fysische grootheden betreft echt iets bijzonders is, hetgeen zich door enkele voorbeelden gemakkelijk laat illustreren.

Natuurlijk valt direct het hoge kookpunt van water op. Er is geen eenvoudige stof met ongeveer hetzelfde moleculairgewicht, doch met een hoger kookpunt, te bedenken. Blauwzuur, dat een iets hoger moleculairgewicht dan water heeft, en ook polair is, kookt bijvoorbeeld reeds bij $25^\circ C$. Het apolaire edelgas neon, eveneens met een moleculairgewicht boven dat van water kookt echter reeds bij $-246^\circ C$. Nu blijkt ook dat juist de veelvuldigheid, waarmee water

op aarde voorkomt en het feit dat dat water voor het grootste deel als vloeistof aanwezig is, de aarde tot een uiterst geschikt oord maken voor de vorm van leven zoals wij die kennen. (De meeste levensprocessen spelen zich af in de vloeibare fase.) Bij afwezigheid van water zou zoiets bij de temperaturen zoals die op aarde gevonden worden praktisch een onmogelijkheid zijn. Een andere eigenschap van water is zijn opvallend hoge soortelijke warmte. Er zijn weinig stoffen, die het hierin van water winnen. Ook dit is een directe consequentie van de sterke onderlinge samenhang. Bijgevolg werkt de zee als een soort temperatuurbuffer. Dat zou een van de redenen kunnen zijn, dat een belangrijk deel van de ontwikkeling van het leven zich in het water heeft afgespeeld. De eveneens uitzonderlijke hoge verdampingswarmte wordt door de natuur gebruikt bij het transpireren als middel tot afkoeling.

De gegeven uitweiding over de 'ongewone' stof water illustreert de correlatie tussen moleculaire bouw en macroscopische fysische eigenschappen. Op deze basis voortbouwend zal men trachten ook de grensvlakverschijnselen via het moleculaire beeld te interpreteren. Daarvoor is echter meestal een gedetailleerde kennis van de moleculaire structuur en intermoleculaire samenhang vereist, dan hier (voor water) gegeven, maar reeds het onderscheid tussen 'polair' en 'apolair' leidt in de grensvlakchemie tot een duidelijk beeld van de vele fysische gebeurtenissen. Deze factoren worden o.a. relevant bij de bestudering van het grensvlak tussen twee niet met elkaar mengbare vloeistoffen. Sprekende voorbeelden vindt men ook in de adsorptie van zeep aan vloeistofgrensvlakken (hoofdstuk 3 blz. 28).

2.5 *Het grensvlak tussen twee vloeistoffen*

Een grensvlak tussen twee vloeistoffen is alleen maar bestaanbaar als deze vloeistoffen niet in merkbare hoeveelheden in elkaar oplossen. Als dat wel zo is, zal de natuurlijke drang tot diffusie ervoor zorgen dat na enige tijd de beide vloeistoffen een homogeen mengsel vormen, net als bij gassen. Alleen als er krachten zijn die deze diffusieneiging tegenwerken, of een bepaalde verdeling van de moleculen juist heel sterk bevoordelen, kan de scheiding der fasen gehandhaafd blijven.*

* Of bij een zekere temperatuur en druk een stof A in een stof B oplost hangt ervan af of de vrije energieinhoud van de oplossingen lager is dan die van A en B afzonderlijk. Dit betekent bijvoorbeeld dat als A een vaste stof is, de wisselwerkingsenergie tussen A en B afgewogen moet worden tegen de roosterenergie van A zelf, de wisselwerkingsenergie van zuiver B, en dat bij dit alles nog een entropiebijdrage komt. Is de roosterenergie een sterk negatief bedrag, dan moet daar ook een veel sterkere wisselwerkingsenergie tussen A en B tegenover staan, wil A toch oplossen. Dit voorbeeld moge illustreren dat de wisselwerkingsenergie een zeer belangrijke, doch niet de enige bepalende grootte is.

Een voorbeeld van dit laatste vormt het systeem water/benzeen. Benzeen is een apolaire stof; de moleculen worden niet door sterke coulombkrachten bijengehouden. Zou het mogelijk zijn een homogeen mengsel van water- en benzeenmoleculen te maken, dan zouden in dit systeem de watermoleculen elkaar direct opzoeken, onder vorming van waterstofbruggen, omdat juist tussen hen de attractie zo sterk is. De onderlinge aantrekking der watermoleculen wint het zowel van de onderlinge aantrekking der benzeenmoleculen als van de aantrekking tussen benzeen- en watermoleculen. Een en ander leidt tot een fasescheiding: benzeen en water zijn onmengbaar en vormen een vloeistof/vloeistof grensvlak. Hun onderlinge oplosbaarheid is klein.

De redenering voor benzeen gaat op voor alle in hoofdzaak apolaire stoffen. Vaak zijn dit oliën of gesmolten vetten, meestal organische stoffen. Dikwijls duidt men zulke stoffen dan ook kortweg aan als 'olie'. Zeer in het algemeen kan men zeggen, dat polaire stoffen slecht mengbaar zijn met apolaire, doch dat polaire stoffen onderling en apolaire stoffen onderling wel goed mengen (vuistregel soort zoekt soort). Men kan dus in het algemeen vloeistof/vloeistof grensvlakken verwachten tussen een polaire en een apolaire vloeistof, dus tussen 'water' en 'olie'. Met talloze voorbeelden laten deze algemene regels zich illustreren. Ethylalcohol mengt goed met water. Dit heeft het te danken aan de polaire OH-groep, want de apolaire C_2H_5 -groep is in water onoplosbaar. In butylalcohol C_4H_9OH , is het apolaire deel wat sterker vertegenwoordigd dan in ethylalcohol; hoewel de invloed van de OH-groep nog dominant is, is toch de oplosbaarheid van butylalcohol minder dan die van ethylalcohol. Van hexylalcohol lost nog weer minder in water op; hoe hoger in de homologe reeks, des te geringer de oplosbaarheid van de stof in water, en dus des te groter het vermogen om een grensvlak met water te vormen.

In dit verband kunnen de *emulsies* nogmaals genoemd worden. In het algemeen zal een emulsie bestaan uit een verdeling van apolaire druppeltjes in een polair medium of uit het omgekeerde. Men duidt zulke typen van emulsies aan als 'olie in water' resp. 'water in olie' emulsies (geschreven O/W resp. W/O), waarbij 'olie' en 'water' weer een substituut voor 'apolair' en 'polair' zijn. De industrie zal bijvoorbeeld geïnteresseerd zijn in W/O emulsies, als in een technisch procédé een hoeveelheid water (of een in water goed oplosbare stof) geïntroduceerd moet worden in een olieachtig reactiemengsel. Ook de natuur kampt met een soortgelijk probleem: het menselijk lichaam is geheel op 'waterbasis' opgebouwd, en toch moeten oliën en vetten aan dit lichaam worden toegevoerd. Dit geschiedt op elegante wijze door deze vetten te emulgeren. Na bovenstaande analyse is het niet moeilijk meer om te verklaren waarom het verbruik van alcohol veel hoger ligt dan dat van wonderolie.

Het grensvlak tussen twee vloeistoffen is door een *grensvlakspanning* gekarakteriseerd. De verklaring hiervan op moleculaire basis loopt analoog aan die voor de oppervlaktespanning (figuur 6), doch is op twee punten een beetje ingewikkelder (zie figuur 11).

a Doordat zich aan de andere zijde van het grensvlak geen vacuüm

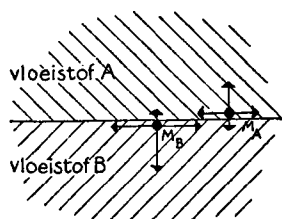


Fig. 11 Grensvlakspanning

doch een vloeistof bevindt worden door beide fasen krachten uitgeoefend op de moleculen in de grenslaag.

b De entropie van de grenslaag is de entropie van een *mengsel*: er zal op moleculaire schaal een min of meer geleidelijke overgang van A naar B plaatsvinden.

Grenslagen zijn niet mathematisch dun. Ze zijn in feite zo dik als de moleculaire krachten reiken en kunnen zo vele moleculairlagen dik zijn.

Verschillende methoden ter meting van de oppervlaktespanning laten zich gemakkelijk omvormen tot grensvlakspanning-metmethoden. In tabel 3 is een aantal getalvoorbeelden van grensvlakspanningen gegeven

Tabel 3 Grensvlakspanningen ($T = 20^{\circ}\text{C}$)

vloeistoffen	$\gamma/\text{mN m}^{-1}$
water / ethylacetaat	2,7
water / ether	8,5
water / n-octanol	10,7
water / benzeen	35,0
water / tetrachloorkoolstof	45,0
water / heptaan	50,2
water / hexaan	51,0
water / paraffineolie	51
kwik / benzeen	363
kwik / ethylalcohol	372
kwik / hexaan	378
kwik / ether	384
kwik / water	427

Het valt op dat grensvlakspanningen tussen twee vloeistoffen altijd lager zijn dan de som van de oppervlaktespanningen van deze vloeistoffen tegen hun damp. Evenmin is er een eenvoudige relatie met het verschil tussen de twee oppervlaktespanningen. Dit benadrukt het eigen karakter van de structuur van grenslagen.

De grootte van de grensvlakspanning is een hoogstbelangrijke factor in de stabiliteit van emulsies. Uit twee vloeistoffen die een

hoge grensvlakspanning hebben, kan nauwelijks een stabiele emulsie gevormd worden, omdat dit, gezien het grote grensvlak, een ophoping van grensvlak vrije energie zou betekenen. Bij lagere grensvlakspanningen (hoogstens enkele tientallen mN m^{-1}) kunnen redelijk stabiele emulsies gemaakt worden, mits men de beschikking heeft over de juiste stabilisatoren. Is de grensvlakspanning buitengewoon laag (fracties van 1 mN m^{-1}) dan kan onder invloed van de warmtebeweging zelfs spontane emulgering plaatsvinden.

Biologische systemen zoals witte bloedlichaampjes of amoeben zijn weliswaar geen emulsies (beide fasen bestaan voornamelijk uit water) doch in zoverre vormen zij een illustratie van het bovenstaande, dat hun grensvlakspanning gering is (van de orde van 1 mN m^{-1}) met als gevolg dat er geen grote weerstand tegen vormveranderingen bestaat. Zulke deeltjes ziet men dan ook van moment tot moment in een andere gedaante, hetgeen tevens een voortbewegingsmechanisme impliceert.

De lage grensvlakspanning speelt ook een rol van betekenis bij de fagocytose, het proces, waarbij vreemde lichamen zoals ziektekiemen door de witte bloedlichaampjes worden opgenomen; dit probleem is in feite een bevochtigingsverschijnsel, omdat drie fasen een rol spelen.

2.6 *Vloeistof/vloeistof grensvlakken bij aanwezigheid van een opgeloste component*

In een systeem bestaande uit twee aan elkaar grenzende vloeistoffen zijn, bij aanwezigheid van nog een derde stof, twee verschijnselen van groot praktisch en theoretisch belang: de adsorptie van de derde stof in de grenslaag en de verdeling ervan over de beide vloeistoffen. Ten gevolge van het eerste proces, grensvlakchemie in optima forma, verandert de grensvlakspanning; de consequenties hiervan zijn dermate belangrijk, dat hieraan een apart hoofdstuk (3) gewijd zal worden. De *verdeling* van de derde component over de beide vloeistoffen is weliswaar geen typisch grensvlakverschijnsel, maar de beschrijving ervan sluit goed aan bij het eerder behandelde; reden waarom er hier enige aandacht aan zal worden besteed.

Als de derde stof in beide vloeistoffen opgelost is, zal zijn concentratie in deze vloeistoffen in het algemeen ongelijk zijn.

Keukenzout, in een water/benzeen systeem gebracht, lost bijna kwantitatief in de waterige fase op en praktisch niet in benzeen. Jodium, aanwezig in een water/zwavelkoolstof systeem vindt men voornamelijk in de apolaire fase. De voorkeuren voor keukenzout en jodium vormen een nieuwe illustratie van de eerder gegeven analyse der wisselwerkingskrachten.

De verdeling van de derde stof over de beide vloeistoffen voldoet aan een zeer eenvoudige wet, de *verdelingswet van Nernst*, die zegt dat de verhouding der beide concentraties constant is, d.w.z. onafhankelijk van de totale hoeveelheid der derde stof.

In formule:

$$\frac{c^{\text{I}}}{c^{\text{II}}} = K \quad (5)$$

als c^I de concentratie in de eerste vloeistof en c^{II} die in de tweede voorstelt. K heet de *verdelingscoëfficiënt*. In een geval als de verdeling van keukenzout over water (I) en benzeen (II) is K een groot getal (vele honderdtallen). De verdelingscoëfficiënt van barnsteenzuur over water (I) en ether (II) ligt veel minder extreem, namelijk bij 5,3 : barnsteenzuur lost in beide vloeistoffen redelijk op (oplosbaarheid van de orde van enkele grammen per 100 gram water).

Belangwekkend is nog, dat de verdelingswet ook opgaat als een der fasen (II) vacuüm of een gas is, waarin een deel van de derde component in dampvorm aanwezig is. Vervangt men c^{II} door p , de druk van de derde component, dan gaat (5) over in

$$c = Kp \quad (5a),$$

aangevend dat de oplosbaarheid van een gas in een vloeistof evenredig is met zijn druk (*wet van Henry*). Toepassing: handhaving van een hoog kooldioxide gehalte in limonadegazeuse enz. onder overdruk; bij openen van het flesje val de overdruk weg en de kool-dioxide ontwijkt in de vorm van gasbelletjes.

De verdelingswet van Nernst laat zich op een aantal manieren gemakkelijk afleiden. Men kan bijvoorbeeld uitgaan van het kinetische evenwicht aan de fasegrens. Als evenwicht bereikt is, betekent dit niet dat alle opgeloste moleculen in I nu ook in I blijven. Er is een geregeld transport van moleculen der derde component van I naar II en omgekeerd, een va-et-vient, maar dan zo dat 'va' en 'vient' precies aan elkaar gelijk zijn. De kans dat een molecule van I naar II gaat is natuurlijk evenredig met het totaal aantal moleculen in I, dus met c^I . Deze kans is precies gelijk aan de kans, dat een molecule van II naar I gaat en dit is weer evenredig met c^{II} . Derhalve is c^I evenredig met c^{II} .

De toepassing van de verdelingswet ligt onder andere op het terrein der analytische scheikunde. Kwalitatief kan men bijvoorbeeld bij een reactie gevormd jodium in waterig milieu aantonen door uitschudden met wat tetra, waarin de jodium met violette kleur oplost. Door herhaalde malen schudden kan men tenslotte alle jodium uit het water verwijderen. In de preparatieve organische chemie wordt deze methode veelvuldig toegepast, om een stof van ongewenste bijprodukten te ontdoen of om hem in een ander oplosmiddel over te brengen. De bewerking wordt in een scheitrechter uitgevoerd. Bij de mathematische uitwerking van de extractie door uitschudden blijkt dat het meer effect sorteert om twee maal met een halve portie uit te schudden dan eenmaal met de hele. Een getallenvoorbeeld kan dit duidelijk maken. Stel, men wil zoveel mogelijk barnsteenzuur uit 100 cm³ van een 6 gewichtsprocent oplossing in water verwijderen door extractie met 100 cm³ ether. De verdelingscoëfficiënt zij 5. Schudt men éénmaal met 100 cm³ ether dan bevindt zich bij evenwichtsinstelling 5 gram zuur in de ether en is 1 gram in het water achtergebleven. Schudt men met 50 cm³ ether, dan blijft 1,7 gram in het water achter; 4,3 gram lost op.

Voert men deze etherische oplossing af en schudt men de overblijvende waterige oplossing met de overblijvende 50 cm³ ether, dan wordt nog eens 1,2 gram onttrokken, zodat slechts 0,5 gram overblijft.

Nog voordeliger is het om driemaal met eenderde deel van de portie uit te schudden en het meest efficiënt zou zijn om ∞ vaak met ∞ kleine porties uit te schudden. Een soort continu extractieproces dus. Gebaseerd op deze overwegingen is de *verdelingschromatografie* tot ontwikkeling gekomen. Hierbij laat men de ene vloeistof langs de andere stromen. Een gebruikelijke manier om dit te realiseren in het laboratorium is de zg. *papierchromatografie*, waarbij men één van de vloeistoffen (water) opzuigt in een verticale strook filtreerpapier. Het papier fungeert als een geraamte waaraan het water zich kan vasthechten. De andere vloeistof (bijv. butanol) fungeert als de beweeglijke fase. Veronderstel, dat men nu bovenaan de strook een mengsel van een aantal stoffen brengt en vervolgens van boven naar beneden met butanol spoelt ('ontwikkelt'), dan kan men constateren dat:

a iedere component van het mengsel zich naar beneden verplaatst. Een deel ervan lost immers op in de butanol, en wordt naar beneden verplaatst, tot het even verder op een plaats komt waar de concentratie in de waterfase klein of nul is, zodat daar weer een deel uit de butanol teruggaat naar het water. Omdat zowel het proces naar het oplossen van de stof in de butanol als wel het weer teruggaan naar het water op een lagerliggende plaats voortdurend plaatsvindt komt dit tenslotte neer op een transport van de stof van boven naar beneden;

b de verplaatsing van een bepaalde component des te sneller gaat, naarmate de verdelingscoëfficiënt gunstiger ligt t.o.v. butanol.

Op dit laatste berust nu het principe van de scheiding der componenten: in het algemeen zullen verschillende stoffen een verschillende verdelingscoëfficiënt hebben, en dus met het voortschrijden van het proces steeds verder uit elkaar komen te liggen.

Deze scheidingsmethode is met name in het onderzoek van de aminozuren uit eiwitten bijzonder populair geworden. Hij vraagt slechts een minieme hoeveelheid stof en geen ingewikkelde apparatuur.

3 Oppervlakteactiviteit

3.1 Het verband tussen grensvlakspanning en adsorptie

De beide hoofdkenmerken van grensvlakken, de aanwezigheid van een grensvlakspanning en de tendens tot adsorptie, zijn geen onafhankelijke grootheden: de grensvlakspanning wordt sterk beïnvloed door in het grensvlak opgehoopte 'vreemde' moleculen. Kwalitatief is dit ook wel in te zien omdat vreemde moleculen de organisatie van de grenslaag en daarmee het krachterspel en de entropie zullen beïnvloeden. De kwantitatieve thermodynamische beschrijving werd gegeven door Gibbs. Het komt er op neer, dat de *grensvlakspanning daalt ten gevolge van het zich ophopen van een derde stof in het grensvlak (adsorptie)*, terwijl *de grensvlakspanning stijgt als de derde stof uit het grensvlak vertrekt (desorptie)*. Natuurlijk geldt dit zowel voor grensvlakken als voor oppervlakken. Vooruitlopend op de verdere besprekingen kan hier reeds gewezen worden op de uiterst belangrijke toepassing: beïnvloeding van de grensvlak- of oppervlaktespanning in al die gevallen waarin hij een bepalende factor is, zoals bij de vorming en handhaving van emulsies en schuimen of in bevochtigingsprocessen. Bij een meer gedetailleerde analyse van deze adsorptiewet moet ook de concentratie van de opgeloste component betrokken worden. Ook dit ligt voor de hand, omdat de hoeveelheid materiaal die kan worden geadsorbeerd, afhangt van de totale hoeveelheid die aanwezig is. Voor adsorptie vanuit een verdunde oplossing luidt de mathematische formulering van de *adsorptiewet van Gibbs* bij goede benadering:

$$\Gamma_i = - \frac{d\gamma}{RT d \ln c_i} \quad (6)$$

Waarin Γ_i de geadsorbeerde hoeveelheid van de opgeloste stof i in mol/m^2 voorstelt (dit is dus een 'oppervlakteconcentratie'); $d\gamma$ is de verandering van de grensvlakspanning ten gevolge van een verandering in de natuurlijke logaritme* van de concentratie $d \ln c_i$; R is weer de gasconstante en T de thermodynamische temperatuur. De adsorptiewet zegt in woorden, dat er geen sprake is van positieve adsorptie Γ_i , als de oppervlaktespanning daalt bij toenemende concentratie (het differentiaalquotiënt in het rechterlid is dan negatief, dus het hele rechterlid positief) en omgekeerd voor negatieve adsorptie. Dit is een nauwkeuriger omschrijving dan de eerder in deze paragraaf gegeven formulering. De negatieve adsorptie is als regel niet zo'n frequent voorkomend verschijnsel als de positieve adsorptie, omdat ten gevolge van de verlaging der grensvlak vrije energie bij positieve adsorptie het systeem in een voordeliger positie komt. Dit geldt ook voor

* $d \ln c_i = dc_i/c_i$ is dus de *relatieve* verandering van de concentratie.

vaste grensvlakken. Bij negatieve adsorptie kan de grensvlakspanning nooit verder oplopen dan tot die van het zuivere tweefasensysteem, namelijk wanneer alle stof i uit het grensvlak verdwenen is. Bij positieve adsorptie kan de daling doorgaan tot het grensvlak volgt met de stof i; deze daling kan aanzienlijk zijn als i door zijn moleculaire structuur de neiging heeft zich in buitengewoon sterke mate in de grenslaag op te hopen. Dergelijke stoffen noemt men *grensvlak- of oppervlakteactieve stoffen*. Omdat zeep de meest algemene representanten zijn van deze groep, veralgemeniseerd men tegenwoordig het woord zeep wel tot alle oppervlakteactieve materialen* hetgeen ook hier geregeld gedaan zal worden.

In een systeem bestaande uit twee niet mengbare vloeistoffen, waar in beide fasen component i is opgelost, en deze component ook nog in de grenslaag adsorbeert, kan men de wet van Gibbs toepassen op het verband tussen de adsorptie en de concentratie in de ene fase c_i^I en de concentratie in de andere fase c_i^{II} :

$$\Gamma_i = - \frac{d\gamma}{RT d \ln c_i^I} = - \frac{d\gamma}{RT d \ln c_i^{II}}$$

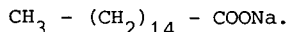
waaruit volgt: $d \ln c_i^I = d \ln c_i^{II}$ of $c_i^I = \text{constante} \times c_i^{II}$.

Het blijkt dus, dat de verdelingswet van Nernst (5) opgaat, ook als adsorptie plaatsvindt. Op algemene overwegingen was dit ook wel te verwachten: de aanwezigheid van een geadsorbeerde hoeveelheid stof maakt de voor de afleiding van (5) gegeven dynamische evenwichtsbeschouwing niet ongeldig. Overigens beïnvloeden oppervlakteactieve stoffen wél de doorgangssnelheid van stof i door het grensvlak zodat ze de snelheid van de evenwichtsinstelling eveneens beïnvloeden.

3.2 Zeep en zeepmicellen

Alvorens het gedrag van zeep als grensvlakactieve stoffen aan de beurt komt moeten enkele eigenaardigheden van zeepoplossingen vermeld worden, omdat de relaties tussen grensvlakeigenschappen en volume-eigenschappen op verschillende punten zeer nauw zijn.

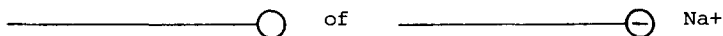
De klassieke zeep in de huishouding zijn (waren?) de Na- of K-zouten van palmitine- en stearinezuur. Het natriumpalmitaatmolecule, als voorbeeld gekozen, heeft de volgende structuur:



Het bestaat dus uit een lange, flexibele koolwaterstofketen en

* Het Engelse woord *detergent* of *surfactant*; het eerste wordt ook wel in het Nederlands gebruikt. In het Duitse taalgebied gebruikt men vaak het woord *Tenside*.

een ioniseerbare COONa-groep, meestal oneerbiedig, resp. de staart en de kop genoemd. Schematisch kan men het molecule voorstellen door



waarin de tweede schrijfwijze gebruikt wordt indien men wil aangeven, dat de zeep is gedissocieerd, bijvoorbeeld in waterig milieu. Het meest essentiële kenmerk van dit zeepmolecule - en van alle andere die nog ter sprake zullen komen - is: *het molecule bestaat uit een sterk polair en een sterk apolair gedeelte*. Het bijvoegsel 'sterk' kan hier niet gemist worden, omdat bijvoorbeeld alcohol en oliezuur ook een polair en een apolair deel in het molecule bezitten, doch zeker niet tot de zepen gerekend worden, ofschoon ze in een bijzonder geval wel eens grensvlakactief zijn. Een gebruikelijke naam voor zulke, uit een sterk polair en een sterk apolair gedeelte opgebouwde moleculen is 'amfipolair'. De oplosbaarheid van vetzuren zeppen in water wordt natuurlijk weer voor een belangrijk deel bepaald door de concurrentie tussen de apolaire staart en de polaire kop.* Na-palmitaat is vrij slecht in water oplosbaar; Na-lauraat echter veel beter wegens de kortere koolwaterstofketen. De gedissocieerde COONa-groep is sterker polair dan de vrijwel ongedissocieerde COOH-groep; diens gevolg zijn de vetzuren zouten in het algemeen beter oplosbaar dan de corresponderende zuren. Om tegemoet te komen aan de sterke concurrentie tussen de kop en de staart, hebben verscheidene zeppen de volgende uitweg gevonden: in oplossingen van voldoende concentratie vormen ze *micellen*, dat zijn aggregaten van (meestal enkele tientallen) zeepmoleculen, zodanig gegroepeerd, dat de apolaire koolwaterstofgedeelten naar binnen gericht zijn, en de polaire, geïoniseerde koppen naar buiten, dat is: naar de waterfase (figuur 12). Deze oplossing van het concurrentieprobleem is een ideaal compromis, omdat beide gedeelten uit het molecule zich nu in het milieu bevinden waarin ze zich thuis voelen. De kern van zo'n micel is als het ware een klein apolair eilandje in een grote polaire zee. In de verte zijn micellen vergelijkbaar met emulsies (hoewel de stabilisatie-mechanismen van emulsies en micellen principieel verschillen).

In figuur 12 zijn de Na-ionen niet dicht tegen het micel aan getekend. De reden is, dat ze weliswaar door het negatieve micel worden aangetrokken, doch aan de andere kant een natuurlijke tendens tot diffusie hebben. Het resultaat is weer een compromisverdeling, waarbij men des te minder Na-ionen aantreft, naarmate men

* Volledigheidshalve zij er hier nogmaals op gewezen, dat de wisselwerkingsenergie tussen het opgeloste molecule en het water niet de enige relevante factor is: een andere bepalende factor is de roosterenergie van het zeepkristal (zie noot op blz. 22). Dit is o.a. van belang bij de vergelijking van bijv. Na- en K-zeppen. Verder spelen entropische factoren een grote rol.

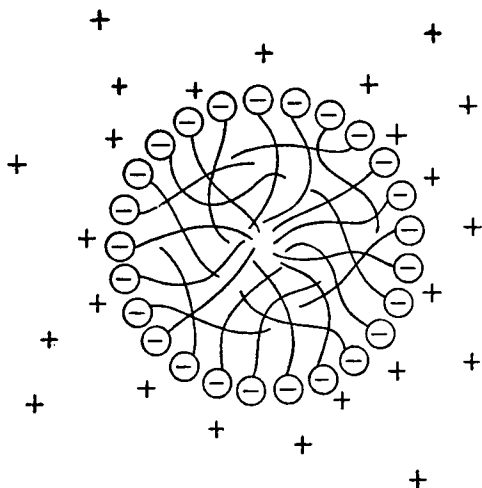


Fig. 12 Een zeepmicel in waterige oplossing.

verder van het micel afkomt. Zo'n verdeling is vergelijkbaar met de verdeling van de luchtmoleculen in het zwaartekrachtveld van de aarde. Men spreekt van een *diffuse dubbellaag*. Het woord *dubbellaag* is ontstaan omdat er een dubbele laag van ladingen is: een negatieve (in dit geval in het grensvlak geconcentreerd) en een positieve (in dit geval diffuus uitgesmeerd). Om micellen te kunnen vormen moet de concentratie een zekere minimale waarde hebben. Deze concentratie, waarboven de micellen zich vormen en waar beneden alleen maar ongeassocieerde zepen aanwezig zijn, is een zeer scherp waarneembaar punt, en wordt *kritieke micelvormingsconcentratie* genoemd, meestal afgekort tot KMC.

In Tabel 4 zijn enkele voorbeelden van KMC's gegeven. Het blijkt, dat de KMC afneemt met toenemende ketenlengte. De afnemende oplosbaarheid van het ongeassocieerde zeepmolecule moet voor deze tendens verantwoordelijk worden gesteld.

Tabel 4 Kritieke micelvormingsconcentraties voor de Na-zouten van enkele vetzuren met verschillende ketenlengten.

aantal C-atomen in de keten	KMC/mol dm^3
5	2,35
8	0,36
9	0,22
10	0,124
12	0,023
14	0,006
16	0,0015
18	0,0004

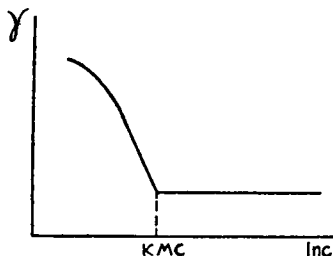


Fig. 13 Verband tussen de oppervlaktespanning en de logaritme van de concentratie voor zeepoplossingen.

Van groot belang voor de grensvlakchemie is het verband tussen de oppervlakte-(grensvlak-)spanning en de concentratie van een zeepoplossing gemeten bij constante temperatuur en druk. Hoewel deze afhankelijkheid voor de individuele zepen wat verschilt, kan het verloop van de curve in figuur 13 toch als een 'gemiddeld' gedrag opgevat worden.

In het begin daalt de oppervlaktespanning met de (logaritme der) concentratie. Boven de KMC kan men de totale zeepconcentratie (het aantal molen zeep per dm^3) wel opvoeren, doch de concentratie van de ongeassocieerde zeep verandert niet of nauwelijks, daar alle nieuw toegevoegde zeep prompt tot micellen associeert. Boven de KMC neemt de concentratie der micellen dus wel toe. Omdat echter de monomeerconcentratie vrijwel constant blijft, geldt hetzelfde voor de adsorptie en dus voor de oppervlaktespanning. Vandaar dat de dalende tak na de KMC overgaat in een (vrijwel) horizontale lijn. Figuren van het type van figuur 13 kunnen dienen om de KMC te bepalen. Dit kan ook met behulp van andere fysisch-chemische grootheden, die een discontinuïteit vertonen ter plaatse van de KMC indien men ze uitzet tegen de concentratie, zoals het geleidingsvermogen, de dichtheid en de lichtverstrooiing. Ondertussen zijn figuren van het type van figuur 13 nog om een andere reden van groot praktisch en theoretisch belang. In het traject links van de KMC wordt de helling van de lijn in elk punt gegeven door $d\gamma/d\ln c$, en blijkens formule (6) is dit juist gelijk aan $-RT\Gamma$, d.w.z. de helling is behoudens een bekende constante gelijk aan de adsorptie.* Het toenemen van de helling in het eerste traject betekent een toename van de adsorptie. Men mag echter uit het horizontaal lopen van de lijn boven de KMC niet besluiten tot een adsorptie = 0 omdat de concentratie c in de wet van Gibbs op de ongeassocieerde zeep slaat, wat iets anders is dan de op de abscis in figuur 13 uitgezette grootheid.

Onder geschikte omstandigheden kunnen zepen ook in apolaire oplosmiddelen tot associatie overgaan. Nu zijn het juist de polaire

* Daar γ daalt met toenemende concentratie is $d\gamma/d\ln c$ negatief; derhalve is er sprake van *positieve* adsorptie.

koppen die zich in het medium niet thuisvoelen en zich daarvan af trachten te keren. De vorm van deze micellen wijkt echter sterk van die in water af: micellen in water zijn bolvormig (figuur 12) doch micellen in olie zijn meestal langwerpig. Indien het systeem op de juiste wijze bereid wordt kunnen deze micellen buitengewoon lang worden, bijvoorbeeld zoals in figuur 14, zo lang dat de oplossing er uit gaat zien als een soort driedimensionaal zeepnetwerk met de olie gevangen in de mazen. Het is dan geen echte oplossing meer maar een *gel*, zich voordoeend als een vastgeworden olie. Zulke systemen zijn o.a. van belang voor de *smeervetindustrie*. Hier is men geïnteresseerd in vastgeworden smeeroïlen en inderdaad zijn de langwerpige zeepmicellen een van de belangrijkste geleringsmiddelen. Het spreekt vanzelf dat de vorm en grootte der micellen - en derhalve hun manier van kiemen en groeien - een belangrijke factor is voor de consistentie van het vet.

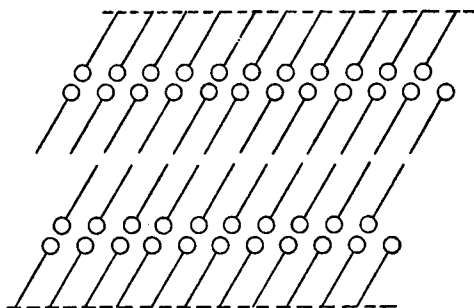


Fig. 14 Deel van een lang micel in apolair milieu

Behalve de 'klassieke' zepen kent men tegenwoordig vele tientallen andere stoffen, die voldoen aan de eis dat in het molecuule een sterk apolair en een sterk polair gedeelte voorkomt. De zepen kunnen in drie grote groepen onderverdeeld worden: *anionactieve*, *kationactieve* en *niet-ionogene zepen*.

Anionactieve zepen geven bij dissociatie een klein kation, bijv. Na^+ en een negatief zeepion. Na-steeraat behoort dus tot deze groep. Door variatie in de kop en/of in de staart komt men tot andere anionactieve zepen. Vervanging van de zwakke carboxylgroep ($-\text{COOH}$) door de sterke sulfaat ($-\text{OSO}_3\text{H}$) of sulfaatgroep ($-\text{SO}_3^-$) heeft o.a. het voordeel dat deze zepen minder of geen neiging tot hydrolyse hebben. Een aantal van deze produkten is echter irriterend voor de huid en kan daarom niet in wasmiddelen gebruikt worden; een zowel in wasmiddelen als in het laboratorium veelvuldig toegepaste zeep is het natriumlaurylsulfaat, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$. Van deze (synthetische) zepen zijn de Ca- en Mg-zouten tamelijk oplosbaar, hetgeen betekent dat geen zeep teloorgaat ten gevolge van de natuurlijke hardheid van water, hetgeen een voordeel betekent boven de 'klassieke' zepen. Behalve variatie in de kop kan variatie in de apolaire staart leiden tot een grote verscheidenheid van zepen voor speciale doeleinden. Variaties zijn bijvoor-

beeld: vertakte ketens, introductie van cyclische groepen, bijv. Na-dodecylbenzeensulfonaat ($C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$) of van onverzadigde verbindingen, bijv. Na-oleaat. Vervanging van het metaalion door andere ionen van de alkalireeks is meestal uit praktisch oogpunt onaantrekkelijk wegens de prijs; een praktijkvoorbeeld van deze variatie vindt men in de lithiümsmeervetten.

Kationactieve zepen geven bij dissociatie een positief zeepion en een klein anorganisch anion. Voorbeelden zijn de lange keten quaternaire ammoniumzouten, bijvoorbeeld dodecyltrimethylammonium-chloride ($C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Cl^-$) of dodecylpyridiniumbromide

($C_{12}H_{25}NC_5H_5^+Br^-$). Sommige zepen van deze groep zijn farmacologisch interessant wegens hun bacteriostatische werking.

Niet-ionogene zepen zijn geen elektrolyten. In plaats van dissocierbare groepen bezitten zij meestal meerdere polaire groepen. Voorbeelden zijn polyetheresters en polyetheralcoholen, of parafineketens met een meerwaardige alcohol zoals inositol. Het gebruik van niet-ionogene zepen is de laatste tijd sterk toegenomen. Ook niet-ionogene zepen kunnen micellen vormen. Interessant is, dat de KMC veel lager is dan die van de corresponderende (even lange) ionogene zepen. De verklaring van de geringere tendens tot micelvorming voor ionogene zepen moet gezocht worden in de elektrische afstoting tussen de gelijkgeladen koppen: bij de niet-ionogene zepen is deze afstoting veel kleiner, of vrijwel afwezig. Met andere woorden: om micellen te vormen hoeven niet-ionogene zepen geen dubbellaag op te bouwen.

3.3 Zepen als oppervlakteactieve stof

Het wezenskenmerk van elke zeep, de aanwezigheid van een sterk apolair en een sterk polair gedeelte in het molecuul, maakt deze stoffen buitengewoon geschikt voor adsorptie in een olie/water grensvlak (waarbij 'olie' en 'water' weer in de ruime zin moeten worden opgevat). Immers zal het apolaire deel van het zeepmolecuul trachten in de oliefase op te lossen; de polaire koppen zullen zich juist naar het water willen keren. Geen plaats voldoet beter aan deze beide tendensen dan juist het grensvlak. Om deze reden zijn juist de *zepen grensvlakactieve stoffen in optima forma*. De oriëntatie van zeepmoleculen aan een O/W grensvlak wordt dus bepaald door de moleculaire structuur. In figuur 15 is deze getekend voor lage en hoge bezettingsgraad van het grensvlak. Zolang er nog maar enkele zeepmoleculen in het grensvlak aanwezig

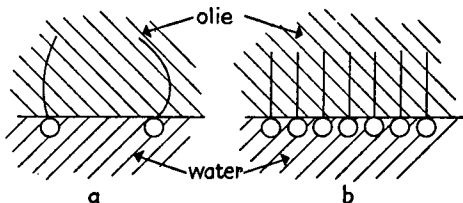


Fig. 15 Zeepmoleculen vertonen neiging tot oriëntatie aan het olie/water grensvlak.

zijn (figuur 15a), kunnen de paraffinestaarten onder invloed van de warmtebeweging fluctueren en alle mogelijke oriëntaties doorlopen; is de laag echter vol (figuur 15b) dan hebben de zeepmoleculen geen andere keus dan een parallelle pakking, hoewel ook dan de staarten nog beweeglijk zijn. Zulke laagjes van een geadsorbeerde component, één molecule dik en zich over een groot oppervlak uitstrekkend, noemt men *monolagen*. Figuur 15b is het voorbeeld van een *verzadigde monolaag*.

Ook aan het water/lucht grensvlak kan men een dergelijke oriëntatiewijze verwachten, alleen is de reden nu wat negatiever dan in het geval water/olie. Immers is lucht geen goed oplosmiddel voor de koolwaterstofstaart en dat deze staart zich in de lucht ophoudt is alleen maar het gevolg van zijn watervrees. Doordat echter de waterfase als geheel een aantrekkende kracht (vanderwaalskracht) uitoefent op het zich in de lucht bevindende apolaire deel van het molecule, zal het zeepmolecule wellicht platter op het oppervlak liggen dan in het geval water/olie (figuur 15a). Is de monolaag verzadigd, dan staan de zeepmoleculen weer mannetje aan mannetje, als in figuur 15b. Dat ook niet-ionogene zepen georiënteerd zijn in het O/W grensvlak ligt voor de hand. De positie van ieder zeepmolecule wordt weer bepaald door zijn configuratie (aantal, soort en onderlinge positie van de in het molecule aanwezige polaire en apolaire groepen).

Er zijn verschillende manieren om experimenteel de verzadiging van een monolaag aan te tonen. Een methode, met behulp van spreidingsproeven in de trog van Langmuir komt later ter sprake. Een andere aanwijzing kan men ontleenen aan de helling van de γ -lnc lijn van figuur 13. Dikwijls heeft het laatste gedeelte voor de KMC een constante helling (zo is het ook in figuur 13 getekend). Volgens Gibbs (6) betekent dit een constante adsorptie. Maar waarom zou de adsorptie constant blijven bij verder toevoegen van zeep, terwijl bij zeer lage concentraties de zeep juist buitengewoon grensvlakactief bleek? Voor de hand ligt het antwoord, dat het grensvlak vol is; er kan eenvoudig geen molecule meer bij en de monolaag is verzadigd.

De sterke adsorptie van zepen in O/W grensvlakken en in het oppervlak van waterige oplossingen en de daarmee gepaard gaande sterke verlaging der grensvlak (oppervlakte) vrije energie maakt dat deze grensvlakken nu gemakkelijker vergroot kunnen worden. Bovendien blijkt dat het eenmaal vergrote grensvlak door geadsorbeerde zeepmoleculen gestabiliseerd wordt tegen verkleining. In praktische termen: toevoeging van zeep *verhoogt de mogelijkheden tot vorming van emulsies of schuim*. Voorts vertonen zepen door hun neiging om zich aan het grensvlak tussen een vetachtige stof en een waterige oplossing op te hopen een *reinigende werking*. Hoewel de grensvlak vrije energieverlaging t.g.v. de aanwezigheid van zeep in de genoemde gevallen meestal niet de enige bepalende factor is, is zijn rol toch zeer illustratief voor de verklaring van vele ervaringsfeiten. Deze en aanverwante onderwerpen, kunnen opgevat worden als praktische toepassingen der grensvlakchemie; in de volgende paragrafen worden ze kort besproken.

3.4 Emulsies

Emulsies zijn verdelingen van vloeistofdruppeltjes (de gedispergeerde fase) in een andere vloeistof (het dispersiemiddel). Een van deze vloeistoffen is polair (meestal waterig), de andere is apolair. Men onderscheidt olie in water emulsies (verdeling van apolaire druppeltjes in een polair dispersiemiddel) en water in olie emulsies (polaire vloeistof gedispergeerd in een apolair medium), afgekort tot O/W resp. W/O emulsies. De grootte der druppeltjes varieert vanaf minder dan enkele tienden μm (onzichtbaar onder het microscoop) tot met het blote oog zichtbare afmetingen. Er zijn verschillende methoden bekend om van een gegeven emulsie het type vast te stellen. Zo mengt een W/O emulsie wel met wat toegevoegde olie, doch niet met water. Een W/O emulsie wordt gekleurd door een in olie oplosbare kleurstof, doch niet door een in water oplosbare. Ook het geleidingsvermogen verschaft de nodige informatie; dit is nl. veel hoger als water de continue fase is dan wanneer de olie de continue fase vormt, omdat in water door dissociatie van altijd wel wat aanwezige elektrolyten (zouten, zeep) ladingsdragers gevormd kunnen worden; in olie is de dissociatie zeer gering. Al deze methoden trachten op te sporen welke van de fasen de continue is: de proef komt dan feitelijk neer op de constatering dat deze vloeistof polair dan wel apolair is.

Het levensgrote probleem van de emulsietechnologie is dat emulsies ten gevolge van hun grote vloeistof/vloeistof grensvlak een ophoping van grensvlak vrije energie representeren en derhalve uit energetische overwegingen instabiel zijn. Bij de bereiding wordt deze extra vrije energie aan het systeem toegevoerd, meestal in de vorm van mechanische energie; de emulsie vormt zich door krachtig roeren van de beide vloeistoffen (plus de emulgator). Is de emulsie eenmaal gevormd dan moet men verhinderen dat het systeem zijn vrije energieinhoud verlaagt door grensvlakverkleining (*coalescentie*).

Het proces waarbij een emulsie breekt geschiedt in twee stadia. Eerst zakken de vloeistofdruppeltjes uit (of romen ze op wanneer hun dichtheid lager is dan die van het dispersiemiddel) en vormen ze een aggregaat van druppeltjes; daarna vloeien de individuele druppeltjes samen tot grotere, waarbij het vloeistofhuidje dat ze nog scheidde moet breken. Het eerste proces noemt men *vlokkings*, in analogie met het samenklonteren van instabiele kolloïdale deeltjes of suspensiedeeltjes. Het tweede stadium representeert de reeds eerder besproken *coalescentie*. Vlokkings en coalescentie samen bepalen de stabiliteit van emulsies.

De rol van zeep in het stabilisatieproces is nu tweeledig. In de eerste plaats betekent de grensvlakspanningsverlaging dat de gewenste kleine druppeltjes zich gemakkelijker vormen bij het emulgeren en dat de vrije energieinhoud van het aldus gemaakte systeem minder ongunstig is. In de tweede plaats kunnen zeep als *stabilisator* fungeren. Het stabilisatiemechanisme kan aan de hand van figuur 16 worden toegelicht.

Dit soort emulsiedruppels krijgt ten gevolge van de dissociatie der zeepmoleculen een negatieve lading ten opzichte van de oplos-

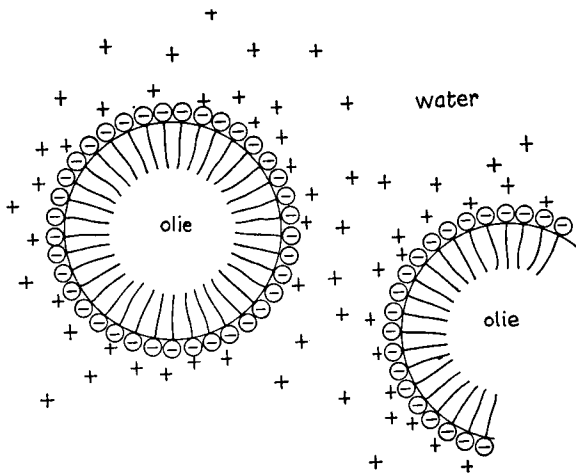


Fig. 16 Door zeep gestabiliseerde emulsiedruppels. (Deze figuur is niet op schaal.)

sing, net als micellen (figuur 12). Omdat alle emulsiedruppeltjes deze negatieve lading bezitten stoten ze elkaar onderling af. In figuur 16 is dus sprake van een elektrostatisch stabilisatiemechanisme; men spreekt van *elektrostatische repulsie* tussen de druppeltjes.

Men kan zich afvragen of de totale interactie tussen geladen emulsiedruppels *plus* hun tegenionen, dus tussen twee als geheel genomen ongeladen deeltjes nog wel tot een afstoting leidt. Het antwoord is, dat juist de *verdeling* van de lading zoals in figuur 16 getekend, met de tegenionen in een diffuse dubbellaag (zie blz. 31) leidt tot een netto repulsie. De afstoting tussen de positieve lagen (wegens de uitgestrektheid van de diffuse dubbellaag reeds merkbaar als de druppeltjes nog ver van elkaar verwijderd zijn) *plus* die tussen de negatieve lagen op het druppeloppervlak wint het van de aantrekking tussen de oppervlaktelading van de ene en de tegenionen van de andere druppel.

Naast de stabilisatie door elektrostatische repulsie spelen ook meer mechanische stabilisatiefactoren een rol, Om te kunnen coalesceren moeten immers twee druppeltjes elkaar naderen en vervolgens moeten de geadsorbeerde grensvlakactieve moleculen opzij schuiven om plaats te maken voor de naakte oppervlakken, die dan kunnen samenvloeien. De kans op groei van spontane diktefluctuaties van het dunne vloeistofhuidje dat de twee druppels scheidt en de oppervlakteviscositeit zijn nu belangrijke factoren geworden. Zeer in het algemeen kan men zeggen dat elektrostatische factoren over lange afstand werkzaam zijn en dus vooral belangrijk zijn in verdunde emulsies (deeltjes ver van elkaar). De meer mechanische fac-

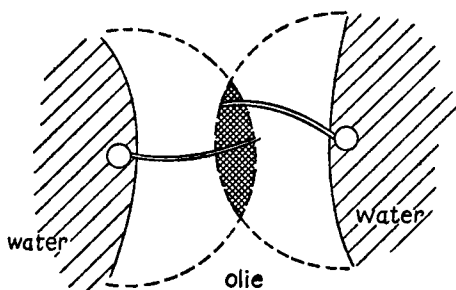


Fig. 17 Sterische hindering door paraffinestaarten.

toren worden dominant zodra de druppeltjes dicht bij elkaar komen, zoals in geconcentreerde emulsies of in opgeroomde verdunde emulsies. Dat niet-elektrostatistische factoren van invloed kunnen zijn op de emulsiestabiliteit blijkt overigens overduidelijk uit het ervaringsfeit dat de stabiliteit beïnvloed kan worden door ongeladen, niet-dissocieerbare stoffen. Twee andere niet-elektrostatistische stabilisatiemechanismen moeten genoemd worden, nl. *sterische hindering* en *stabilisatie door poeders*. Sterische hindering treedt bijvoorbeeld op wanneer twee geadsorbeerde Na-palmitaat moleculen elkaar zo dicht naderen dat de paraffinestaarten elkaar in de weg zitten. Een dergelijke situatie is door figuur 17 geïllustreerd en zou kunnen voorkomen bij de nadering van twee waterdruppeltjes in een W/O emulsie.

Waarom deze situatie inderdaad tot afstoting leidt wordt door de statische thermodynamica verklaard. Het komt er op neer dat het voor de paraffinestaarten voordelig is als ze een zo groot mogelijke ruimte tot hun beschikking hebben waarin ze zich vrij kunnen bewegen, kort gezegd: wanneer hun *entropie* zo groot mogelijk is. De tendens om een zo groot mogelijke ruimte in te nemen treft men bijvoorbeeld ook aan in de neiging van gassen om in elkaar te diffunderen; na de diffusie heeft immers ieder molecule een maximum aan ruimte (nl. bijna het hele vat waarin de diffusie plaatsvond) tot zijn beschikking; vóór de diffusie heeft elk molecule alleen maar dat deel van de ruimte tot zijn beschikking waar zijn soortgenoot-moleculen zich ophouden. Een ander voorbeeld is de verdeling van de tegenionen in een diffuse dubbellaag: er is een tendens om een zo groot mogelijke ruimte in te nemen; daarom zitten de tegenionen niet vlak tegen het deeltje aan en - bijgevolg - stoten deze deeltjes elkaar reeds op grote afstand af. In de in figuur 17 geschetste toestand uit deze situatie zich in de neiging om het volume waarin beide staarten aangetroffen kunnen worden (dubbel gearceerd) zo klein mogelijk te maken, hetgeen bereikt kan worden door de beide waterdruppeltjes uit elkaar te stoten. Het mechanisme treedt in werking, zodra de afstand tussen de oppervlakten kleiner is geworden dan tweemaal de lengte der paraffinestaart. Zo bezien bestaat er nog een zekere mate van analogie tussen de elektrische en de sterische afstoting ten aanzien van de

processen die de repulsie bewerkstelligen.

Verskillende niet-ionogene zepen hebben lange ketens; hier zal de sterische hindering stellig een belangrijke plaats innemen bij de stabilisatie.

Bij stabilisatie door poeders hopen vaste deeltjes zich op in het grensvlak en verzorgen zo een vorm van mechanische stabiliteit (figuur 18). Kleine vaste deeltjes hopen zich alleen dan in het grensvlak op als ze niet volledig door een van de beide fasen worden bevochtigd. De stabiliteit is in dit geval feitelijk een bevochtigingsprobleem, waarvan de beschrijving verderop volgt. Wel zij hier reeds vermeld dat zulke vaste deeltjes niet per se van buitenaf in het systeem gebracht behoeven te worden; ze kunnen ook ontstaan door reacties van de in het grensvlak geadsorbeerde materialen. (Bijv. hydrolyse van zepen onder vorming van onoplosbare basische zouten.)

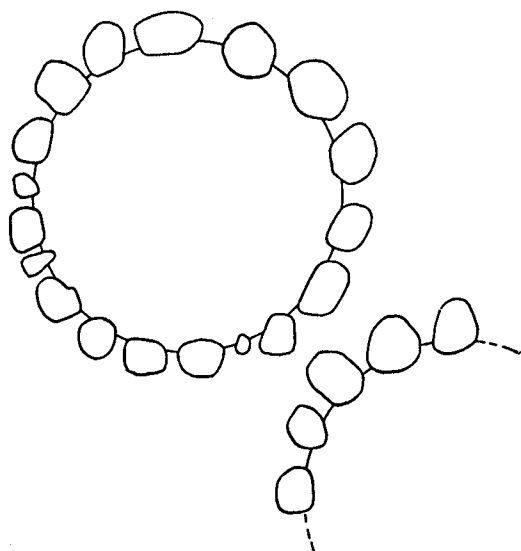


Fig. 18 Stabilisatie door poeders.

Nog een belangwekkend aspect van de emulsiewetenschap is, welk type emulsie zich vormt, gegeven een bepaalde olie- en waterfase. Dit blijkt af te hangen van de temperatuur, het percentage der gedispergeerde fase en van de concentratie en het soort zeep. Het percentage der gedispergeerde fase speelt in zoverre een rol, dat men om ruimtelijke overwegingen geen isodisperse* emulsies met

* Isodispers = homodispers = monodispers betekent: alle gedispergeerde deeltjes even groot; in tegenstelling tot heterodispers.

met meer dan 74% aan gedispergeerde fase kan maken (dichtste bolstapeling). Opvoering van dit percentage zou óf leiden tot hetero-dispersiteit óf tot het niet langer opnemen van de vloeistof óf tot een verandering van type emulsie (*omkering* der emulsie). Belangrijker is de invloed van het soort zeep. Zo stabiliseren éénwaardige zepen meestal O/W emulsies; tweewaardige zepen stabiliseren W/O emulsies. Met Na-zeep gestabiliseerde O/W emulsies kunnen door toevoeging van Ca-zouten omgekeerd worden. Er geldt hiervoor een vuistregel - de *regel van Bancroft* - die zegt dat dát type emulsie ontstaat waarbij de continue fase het beste oplosmiddel is voor de emulgator. Een verklaring hiervoor wordt ook door de grensvlakchemie gegeven maar valt buiten het bestek van dit boekje.

Behalve voor de *bereiding* van emulsies is de kennis van het stabilisatiemechanisme nog interessant voor het *breken* van emulsies. Praktijkvoorbeelden van gevallen waar emulsies gebroken moeten worden zijn de zoutwater in aardolie emulsies, die men dikwijls naar boven haalt bij het boren en de melk-emulsie (O/W) bij het karnen.

3.5 *Schuim*

Tussen het gedrag van emulsies en dat van schuimen bestaat een zekere analogie. In de eerste plaats qua structuur: een schuim kan opgevat worden als een geconcentreerde lucht in water emulsie. Doch ook de voorwaarden voor de vorming en de stabiliteit vertonen een zekere overeenkomst.

Evenals emulsies bevatten schuimen door hun grote oppervlak een teveel aan vrije energie en zijn ze dus in principe niet stabiel. Men heeft weer stabilisatoren nodig om het breekproces zoveel mogelijk te vertragen. Ook zullen schuimen door hun hoge energie-inhoud niet spontaan ontstaan. De benodigde energie wordt meestal als mechanische energie aan het systeem toegevoerd (schuim kloppen, bellen blazen).

Door het opkloppen van een oplossing worden in eerste instantie luchtbelletjes in de oplossing gedispergeerd. Is geen geschikte stabilisator aanwezig, dan vloeien deze onmiddellijk weer samen zodra ze elkaar ontmoeten; dat gaat hier zeer snel, omdat de oproming (wegens het grote dichtheidsverschil) zo snel is. Is echter een stabilisator aanwezig die de elkaar naderende water/lucht grensvlakken uiteen houdt dan wordt de coalescentie tegengegaan en kan een stabiel schuim ontstaan. Gezien hun chemische aard zijn zepen weer de aangewezen stabilisatoren.

Het nu ontstane systeem is echter nog niet het schuim zoals men dat in zeepsop waarneemt. Dit is namelijk een volgend stadium waarin zoveel vloeistof tussen de luchtbellen is weggelopen dat de wanden vliesdun zijn geworden, terwijl de luchtbellen hun bolvorm zijn kwijtgeraakt en in *polyeders* zijn overgegaan. Figuur 19 moge deze twee stadia illustreren.

De geometrie van zo'n schuim is zeer interessant. Of de vliesjes die de verschillende cellen verbinden vlak zijn of niet, hangt er van af of de druk in de beide compartimenten gelijk is. Is dit niet het geval, dan zijn de lamellen gekromd en de kromming volgt

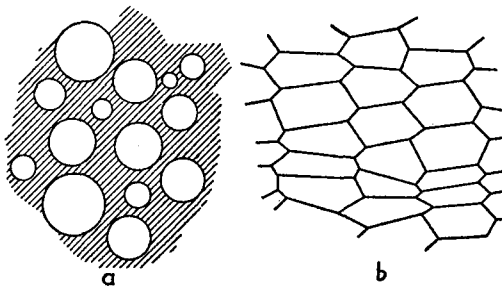


Fig. 19 Twee stadia uit de schuimvorming (tweedimensionaal voorgesteld): a. bolletjesschuim, b. polyederschuim.

uit (1b). Een andere opmerkelijke geometrische waarneming is dat men wel contacten tussen drie compartimenten kan waarnemen, doch niet tussen vier of meer. In het tweedimensionale geval van figuur 19b: men ziet talrijke driespongen, doch geen kruising. Een systeem van het uiterlijk van figuur 20a is instabiel ten opzichte van systeem b en gaat daarin spontaan over. De overgang kan theoretisch verklaard worden: het totale oppervlak is in het tweede geval kleiner.

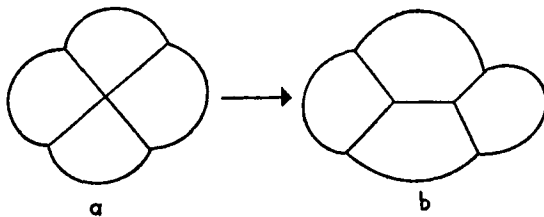


Fig. 20 Instabiele en stabiele configuratie.

Het schuim van figuur 19b is een heterodispers schuim. Voor een belangrijk deel hangt de grootte van de diverse compartimenten af van de grootte der luchtbelletjes waaruit het is ontstaan. Als deze allemaal ongeveer even groot zijn, ontstaat natuurlijk een veel regelmatigere structuur (honingraatstructuur in de bijenkorf). Een voor theorie en praktisch interessant probleem is onder invloed van welke krachten de vloeistof uit een zeeplamel wegloopt. Natuurlijk is de zwaartekracht er één van en ook verdamping draagt bij tot het uitdunnen. Er zijn er echter meer, waarvan het bestaan niet zo erg voor de hand ligt. De meeste zeepvliesen, met name de zeer dunne, lopen veel harder leeg dan op basis van de zwaartekracht alleen verwacht mag worden.

In de eerste plaats moet dan gewezen worden op het bestaan van een zuigeffect uitgaande van de contactzoom van drie schuimcompartimenten. In figuur 21 is zo'n zoom loodrecht op het vlak van tekening

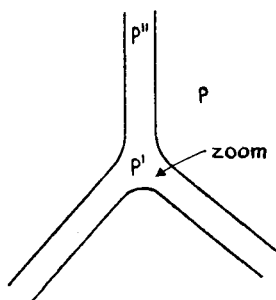


Fig. 21 Drie lamellen-contact

geplaatst. De druk in het rechterbovencompartiment zij p . Natuurlijk is deze druk in het hele compartiment gelijk. Volgens de wet van Laplace (1) is, ten gevolge van de kromming van het oppervlak $p' < p$. (In (1), toegepast op dit geval, is $r_2 = \infty$ omdat er geen kromming loodrecht op het vlak van tekening is.)

Omdat in een lamel buiten het contactgebied geen of bijna geen kromming van het oppervlak optreedt, is $p'' = p$ ($r_1 = r_2 = \infty$). Derhalve is $p'' > p'$, hetgeen betekent dat er vloeistof uit de lamel naar de zoom gezogen wordt en via de zoom naar lager liggende delen getransporteerd wordt.

In de tweede plaats is er een intern effect dat maakt dat een dunne film uit een oogpunt van vrije energie voordeliger uitkomt dan een dikke. Dit kan geïllustreerd worden door zich een overgang van een dun naar een dik vlies voor te stellen. De precieze geometrie doet er niet toe. Hoe die ook is, moleculen in het overgangsg gebied zullen vanuit de kant van het dikke vlies méér aantrekking onder vinden dan vanuit het dunne. De situatie is dus niet stabiel: het dikke vlies zal de neiging hebben groter en/of dikker te worden, ten koste van het dunne. Deze beschouwing kan wel wat netter gemaakt worden. De conclusie blijft dat ten gevolge van de onderlinge attractie tussen de moleculen vliezen de neiging hebben dunner te worden en wel des te sterker naarmate ze al dunner zijn. Men noemt dit wel de *vanderwaalscompressie*, omdat vanderwaalskrachten nu eenmaal altijd werkzaam zijn tussen alle soorten moleculen. Het oppervlak van een dun vlies grenzend aan een dikker zal aangroeien ten koste van dat dikke vlies. De hierbij te produceren filmvloeistof vloeit naar beneden af als druppeltjes of slierten. Dit uitdunnen van zeepvliezen heeft iedereen wel eens waargenomen aan het fraaie kleurspel dat vertoond wordt door zeepbellen. De kleuren ontstaan door interferentie van het licht. Afhankelijk van de vliesdikte wordt licht van verschillende golflengte (kleur) versterkt of uitgedoofd. Elke vliesdikte correspondeert met een bepaalde kleur. Dikteveranderingen openbaren zich als kleurveranderingen (of kleurverplaatsingen). Ook in het laboratorium gebruikt men deze kleurveranderingen om het uitdunproces te volgen. Men kan alvast constateren dat de dikten van de orde van de golflengte van het licht moeten zijn wil men kleuren kunnen waarnemen. Er zijn ook factoren die het vérgaand uitdunnen van zeepvliezen

tegingaan. Eén daarvan komt naar voren als de zeep anionogeen of kationogeen is. Aan beide vloeistofoppervlakken is dan een monolaag van deze zeep geadsorbeerd, met de geïoniseerde koppen naar binnen toe. Er ontstaat weer een diffuse dubbellaag, net als rondom micellen, of rond emulsie druppeltjes (figuur 16); alleen is het nu een vlakke dubbellaag. De tegenoverliggende dubbellagen stoten elkaar af en dit werkt verdere uitdunning dus tegen.

De stabiliteit van een schuim heeft behalve met de snelheid van leeglopen nog te maken met de weerstand tegen mechanische effecten: trillen stoten, plaatselijke overdrukken, rek, enz. Het probleem lijkt op het coalescentievraagstuk bij emulsies; stellig kan het onderzoek van de schuimstabiliteit ideeën opleveren omtrent de coalescentiestabiliteit van emulsies en omgekeerd. De stabiliteit van een zeepvlies wordt in grote trekken bepaald door soortgelijke effecten als bij dunne vloeistoflaagjes tussen emulsiedruppels. Een effect dat in verband met de mechanische stabiliteit van zeepvliezen nog genoemd kan worden (en waarvan het optreden ook bij emulsies verwacht mag worden) is, dat zeeplamellen een mechanisme bezitten dat weerstand biedt tegen plaatselijke verstoringen. Stel dat een film door een schok of stoot plaatselijk uitgerekt zou worden, dan zou de oppervlaktebezetting aan zeepmoleculen aldaar tijdelijk dalen, met andere woorden: de oppervlaktetenspanning zou daar stijgen (6) en verdere rek tegengaan. Een soort elasticiteit dus.

Bij het glasblazen kan men gemakkelijk vliesdunne bollen blazen (Vele malen dunner dan kerstversierselen). Ze zijn zo teer dat ze bij het minste of geringste breken. Het ontstaan ervan getuigt van de hoge viscositeit van glas juist beneden de verwekingstemperatuur; deze hoge viscositeit verhindert namelijk het terugvloeien, bijvoorbeeld als de druk beëindigd wordt. Als het glas daarna eenmaal vast geworden is, is van vloeï natuurlijk helemaal geen sprake meer. Ook dit is een voorbeeld van mechanische stabiliteit tegen uitdunnen en breken.

Bij dit alles is nog een zeer belangrijke verouderingszaak van bolletjesschuimen onvermeld gebleven. In het schuim van figuur 19a kunnen namelijk de grote luchtbellen aangroeien ten koste van de kleine door diffusie van lucht via de opgeloste toestand. De drijvende kracht is weer het drukverschil, volgens de wet van Laplace (1a) gelijk aan

$$2\gamma \left(\frac{1}{r_{\text{kleine luchtbel}}} - \frac{1}{r_{\text{grote luchtbel}}} \right)$$

Het proces leidt tot een vergroving van het schuim en is geheel analoog aan de veroudering van suspensies ten gevolge van het Kelvin-effect (blz. 11).

Verskillende toepassingen van schuimen zijn te noemen: schuimfloatatie (zie blz. 47), schuimende wasmiddelen, slagroom, stijfgeklopt eiwit (zg. Haagse Bluf), schuimplastic en brood.

Evenals het soms gewenst kan zijn emulsies te breken, zal men ook geïnteresseerd kunnen zijn in middelen om hinderlijk schuim te breken, bijvoorbeeld bij destillaties. Er zijn verschillende

schuimbreekers bekend; hun werking zal in het algemeen neerkomen op een wegneming der factoren die de stabiliteit tegen breuk bevorderen. In het laboratorium wordt amylalcohol wel als schuimbreker gebruikt. Een mogelijke verklaring is deze: door amylalcohol op het schuim te brengen adsorbeert het plaatselijk zeer sterk, en verlaagt daar dus de oppervlaktespanning, hetgeen tot breuk leidt, ongeveer net als in de proef waarbij een beetje alcohol een dunne waterfilm doet breken. (blz. 48.)

Tot slot zij nog een opmerking gemaakt over de neiging van losse luchtbelletjes, drijvende op melk, limonade enz. om naar elkaar en naar de wand toe te bewegen. Deze tendens kan verklaard worden op basis van de wet van Laplace (1), die zegt, dat aan de holle kant van een gekromd oppervlak de druk groter is dan aan de bolle kant. Heeft men twee vaste verticale, door de vloeistof bevochtigde platen op korte afstand van elkaar, dan vormt zich ertussen een holle meniscus en de onderdruk aan de bolle onderkant manifesteert zich door het opstijgen van de vloeistof, zoals in figuur 8b. Zijn de wanden niet vast doch ten opzichte van elkaar beweegbaar, dan duwt deze onderdruk de wanden naar elkaar toe. Voor het geval, dat een niet verticaal vloeistoflamel de functie van de plaat overneemt geldt hetzelfde, dus ook voor twee luchtbelletjes. Dit mechanisme wordt pas merkbaar als de luchtbelletjes zo dicht genaderd zijn dat de meniscus ertussen inderdaad hol is; is de afstand te groot ($> \text{ca } 2 \text{ cm}$) dan is de meniscus vlak en gebeurt er niets. De druk - en daarmee de snelheid van nadering - neemt toe met afnemende onderlinge afstand.

3.6 Bevochtigingsverschijnselen

Ook bevochtigingsverschijnselen vormen een hoogst belangrijk praktijkprobleem, waarvan de achtergronden tot het domein der grensvlakchemie behoren. Uit het dagelijks leven zijn vele voorbeelden bekend. Waterafstotende kleding en idem tentdoek worden door regenwater niet bevochtigd; de regendruppels vloeien niet over het weefsel uit: het is net of het regenwater niet gesteld is op een groot contactvlak met het weefsel. Hetzelfde ziet men 's morgens vroeg bij dauwdruppels aan een spinneweb. Gewoon leidingwater bevochtigd geen vettige ondergrond; zeepwater echter wel. Dit voorbeeld suggereert reeds de invloed van oppervlakteactieve stoffen. Ook in het voorgaande zijn al verschillende gevallen van bevochtiging ter sprake gekomen. Figuur 8a vertoont een niet-bevochtigende vloeistof; de vloeistof van figuur 8b bevochtigt de capillairwand wel. Bij de stabilisatie van emulsies door poeders (figuur 18) was sprake van een concurrentie tussen bevochtiging van het poeder door de polaire en de apolaire fase. De fagocytose (genoemd op blz. 25) is een biologisch voorbeeld.

Een kwantitatieve maat voor de bevochtiging wordt gevonden in de *randhoek** θ , dat is de hoek waaronder het vloeistofoppervlak het oppervlak van de ondergrond ontmoet, zie figuur 22. Er is geen

* Engels: contact angle; Duits: Randwinkel

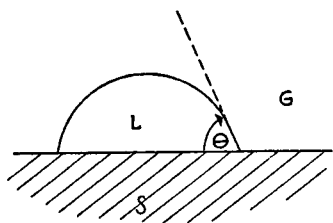


Fig. 22 De randhoek van een vloeistof (L) op een vaste ondergrond (S).

scherpe grens tussen wel en niet bevochtigen. Als $\theta = 0^\circ$ is de vloeistof een ideale bevochtiger; hij spreidt zich dan geheel over de ondergrond uit.

Hoe groter de randhoek, des te slechter de bevochtiging. Het ligt voor de hand dat de randhoek af zal hangen van de oppervlaktespanning van de vloeistof. Immers zal een vloeistof met een hoge oppervlaktespanning (bijvoorbeeld kwik) veel meer de neiging hebben de bolvorm aan te nemen dan een vloeistof met een lage oppervlaktespanning. Dat zeepoplossingen betere bevochtigers zijn dan water wijst ook al in deze richting. Overigens is de oppervlaktespanning van de vloeistof niet de enige factor; het gaat erom of contact tussen ondergrond en vloeistof voordeliger is dan contact tussen ondergrond en lucht, zodat ook de oppervlaktespanning van de ondergrond en de grensvlakspanning tussen ondergrond en vloeistof een rol spelen. Duiden we de drie in het spel betrokken spanningen aan met γ_{LS} , γ_{SG} en γ_{LG} (L = vloeistof; G = gas, lucht evt. vacuüm, kan ook een andere vloeistof zijn; S = ondergrond, hier vast gedacht, maar kan ook een vloeistof zijn, bijvoorbeeld kwik) dan geldt:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LG}} \quad (7)$$

De vergelijking van Young. (Soms: vgl. van Dupré)

De vergelijking van Young geeft het bovenomschrevene in kwantitatieve vorm weer. Als $\gamma_{SG} < \gamma_{LS}$ (d.w.z. de oppervlakte vrije energie van de ondergrond is lager dan de grensvlak vrije energie met de vloeistof, dus het is voordelig om een zo klein mogelijk grensvlak tussen vloeistof en ondergrond te hebben) is $\cos \theta$ negatief, $\theta > 90^\circ$, dus zoals verwacht geen bevochtiging. In gevallen waarin $\gamma_{SG} > \gamma_{LS}$ betekent een lage γ_{LG} een hoge $\cos \theta$, dus een kleine randhoek (goede bevochtiging).

De afleiding van de wet van Young kan bijvoorbeeld geschieden door te werken met de voorstelling dat de oppervlaktespanning een tangentieel langs het oppervlak werkende kracht is (zie fig. 23). Op het contactpunt werken dan drie krachten: γ_{LG} schuin naar boven, trachtend het vloeistofoppervlak zo klein mogelijk te maken, γ_{LS} naar links en γ_{SG} naar rechts. (Dik getekende pijlen in figuur 23.) In de evenwichtstoestand mag in O geen resulterende kracht in horizontale richting overblijven, m.a.w.

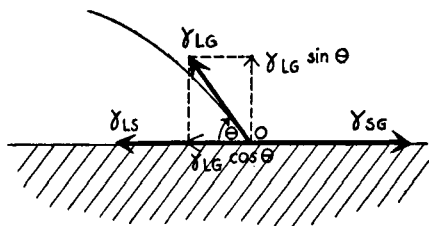


Fig. 23 Ter afleiding van de wet van Young.

$$\gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG}$$

waaruit (7) onmiddellijk volgt. Deze afleiding heeft het bezwaar dat de conceptie van een langs een vast oppervlak werkende kracht minder duidelijk is dan bij een deformeerbaar (niet-elastisch) vloeistofgrensvlak. Anderzijds blijkt dat de verticale component $\gamma_{LG} \sin \theta$ tracht het punt O omhoog te trekken, hetgeen bij een vaste ondergrond door de elasticiteit gecompenseerd wordt. Experimenteel kan men dit waarnemen indien men kwik als ondergrond kiest; er vormt zich dan een richel ter plaatse van het contact. Andere afleidingen, niet gebruik makend van de tangentiële oppervlaktekracht, zijn eveneens bekend. De afleiding via de vrije energie - wellicht het meest bevredigend - gaat aldus: vergroot men bij een constante temperatuur en druk het vloeistof/vastestof grensvlak met een klein bedrag dO_S , dan betekent dit een toename van de grensvlak vrije energie $\gamma_{LS} dO_S$ en een afname $\gamma_{SG} dO_S$, totaal $(\gamma_{LS} - \gamma_{SG}) dO_S$. In evenwicht is dit juist gelijk en tegengesteld aan de toename der grensvlak vrije energie in het vloeistof/lucht grensvlak: $-\gamma_{LG} dO_L = -\gamma_{LG} dO_S \cos \theta$. Door gelijkstelling vindt men (7). De praktische toepassing van (7) heeft nog wel enkele haken en ogen. Een belangrijke omstandigheid is dat het systeem in evenwicht moet verkeren: 'gasfase' betekent dan 'verzadigde vloeistof-damp' en bijgevolg vindt ook vloeistofadsorptie aan het onbevochtigde oppervlak van de ondergrond plaats. γ_{SG} wordt daardoor lager. Meting onder niet-evenwichtsomstandigheden maakt de randhoek afhankelijk van de wijze van meten (verschil tussen 'voortschrijdende' en 'zich terugtrekkende' randhoek).

Interessant voor theorie en praktijk is nu de vraag, hoe de bevochtiging beïnvloed kan worden door toevoeging van oppervlakteactieve stoffen. Bepalen we onze gedachten bij wijze van voorbeeld tot het geval dat water de vloeistof is en lucht met verzadigde waterdamp de gasfase. Toevoeging van flinke hoeveelheden zeep zal γ_{LS} en γ_{LG} beide doen dalen (kwantitatief te beschrijven door de vergelijkingen (6) en (7) te combineren), $\cos \theta$ stijgt, dus θ daalt, d.w.z. een zeepoplossing bevochtigt beter dan gewoon water. Ook kunnen niet-bevochtigende vloeistoffen ($\gamma_{LS} > \gamma_{SG}$) door de daling in γ_{LS} overgaan in bevochtigende. Men heeft aldus de beschikking over een middel om te bevochtiging te beïnvloeden. Dat dit voor de praktijk van uitzonderlijk belang is behoeft geen verdere uitleg. De keuze van het soort zeep zal afhangen van de speciale eigenschappen

van het beschouwde systeem.

Een complicatie die optreedt is dat γ_{SG} niet constant blijft. Als zeepmoleculen over het vaste oppervlak naar rechts 'wandelen' (zie figuur 23), kan γ_{SG} zo sterk dalen dat $\cos \theta$ daalt dus θ stijgt. Dit is een verschijnsel, dat wel wordt waargenomen bij zeer lage zeepconcentraties.

Er zijn talloze toepassingen van de bovengenoemde algemene regels. Zo is het voor het reinigen van stoffige en vette materialen nodig, dat de wasvloeistof de ondergrond bevochtigt. Gewoon water doet dat niet, maar zeepwater wel.

De positie van de vaste stofdeeltjes in het O/W grensvlak van figuur 18 was een gevolg van een eindige vloeistof/vaste stof randhoek. Door deze randhoek te variëren kan men de stabiliteit der emulsie beïnvloeden. Zo is het gelukt dergelijke emulsies door zeep toevoeging om te keren, d.i. van type te doen veranderen. Zwavel wordt door water niet bevochtigt, doch wel bij aanwezigheid van verschillende grensvlakactieve stoffen. In het eerste geval blijft op water gestrooid zwavelpoeder drijven, in het tweede geval bezinkt het. Een medische toepassing: het aantonen van gal in de urine (geelzucht); de oppervlaktespanning kan in dat geval tot beneden 45 mN m^{-1} dalen (vergelijk γ water in Tabel 2). Een vette speld blijft op water drijven. Schrijvertjes kunnen zich over het oppervlak van een waterplas bewegen zonder te zinken, maar verdrinken in water dat sterk verontreinigd is met oppervlakteactieve stoffen. Muggelarven in water ademen door een ademhalingsbuis aan het einde van hun staart, die door water niet bevochtigt wordt, zodat ze als het ware aan het oppervlak kunnen blijven hangen. Het besproeien van vijvers enz. bij muggenbestrijding met een bevochtigingsmiddel maakt dit onmogelijk: de larven zinken en komen om door gebrek aan lucht. Een waterspin kan een luchtbel onder water bewaren in een (waterafstotend) web. (waarom zou een onderwaterspin anders een web nodig hebben? Voor onderwatervliegjes?)

Bij het solderen moeten de metalen door het soldeer bevochtigt worden. Omdat het oppervlak van vele metalen een dun oxydehuidje heeft, (met als gevolg daling in γ_{SG}) en de vloeistof uit figuur 23 nu een gesmolten metaal is (hoge γ_{LG}) is $\cos \theta$ dikwijls negatief, dus θ stomp. De oplossing kan gevonden worden in de toepassing van speciale soldeerlegeringen en soldeervet (voor het wegnemen van het oxydehuidje) waardoor wél bevochtiging verkregen wordt. Bij het waterdicht maken van kledingstukken is men juist geïnteresseerd in een zeer slechte bevochtiging. Impregneermiddelen geven het weefsel een stompe randhoek.

Een technisch proces dat op beheersing van de randhoek gebaseerd is, is de *flotatie*. Indien men luchtbellens blaast door een suspensie van fijngemalen minerale erts in een oplossing van geschikte grensvlakactieve stoffen, dan kan een situatie van zodanige gedeeltelijke bevochtiging geschapen worden dat poederdeeltjes 'plakken' in het L/G grensvlak en met de luchtbellens mee naar boven bewegen en aldus in het schuim verzameld worden. Heeft men nu een mengsel van verschillende ertspoeders, dan kan men door een juiste keus aangaande soort en concentratie der grensvlakactieve stoffen er voor zorgen dat het ene mineraal wél en het andere niet meegenomen

wordt door de luchtbelllen en aldus een scheiding bewerkstelligen. Het technische belang van deze scheiding van ruwe mineralen onderling en van mineralen en ganggesteente is evident; o.a. verkrijgt men een belangrijke verrijking van de gewenste mineralen zonder het erts te smelten.

Tenslotte komen we nog terug op de fagocytose. Witte bloedlichaampjes (leukocyten) kunnen lichaamsvreemde stoffen bevochtigen en in kapselen en aldus bijdragen tot de afweer tegen allerhande infecties. Zoals gezegd is dit mogelijk omdat de grensvlakspanning tussen leukocyt en bloedplasma zo gering is: de weerstand tegen vervorming is daardoor ook klein. Leukemie patiënten hebben vele bolronde leukocyten, die niet meer kunnen fagocyteren: het lijkt wel of de grensvlakspanning in dit geval te hoog is.

In het geval dat de randhoek nul is treedt eigenlijk een andere situatie op: de vloeistof spreidt volkomen over de ondergrond uit. Aspecten hiervan vindt men terug in het gedrag van alcohol en water. Drupt men een beetje alcohol in een platte bak, waarin een zeer dun laagje water, dan spreidt de alcohol zo snel uit, dat de bak drog komt te staan op de plaats waar de alcohol werd toegevoerd. Het water wordt als het ware weggeduwd. Dit gedrag met alcohol en water vormt eveneens de basis voor de verklaring van vloeistofdruppeltjes die schijnen op te stijgen aan de binnenwand van glazen gevuld met sterke alcoholische drank. De drank bevochtigt de wand. De verdamping, die vooral in het dunne oppervlaktehuidje zeer sterk is, neemt daar meer alcohol weg dan water. Langs de wand ontstaat dan (boven) een waterrijk gebied met hogere oppervlaktetenspanning, leidend tot een alcoholtransport in opwaartse richting. Reden genoeg om weer eens in het glaasje te kijken, maar niet te diep.

3.7 Reinigende werking

De reinigende werking van zepen is in het voorgaande al enkele malen ter sprake gekomen. Essentieel is dat zepen door hun typisch polair/apolair structuur in sterke mate adsorberen aan het grensvlak tussen water en vuildeeltjes (stofdeeltjes zijn bijna steeds vetachtig).

Zijn de vuildeeltjes eenmaal in de toestand van figuur 24, dan kunnen ze met het waswater worden afgevoerd. In de praktijk zullen in het algemeen twee processen aan de vorming van deze deeltjes moeten voorafgaan, namelijk het mechanisch losmaken van de deeltjes van de ondergrond (afwas) en de bevochtiging van het aldus ontsane nieuwe deeltjesoppervlak.

Interessant is een vergelijking van figuur 24 met figuur 12. Men kan zich zo'n oplosbaar gemaakt vuildeeltje gevormd denken, door het vette stofdeeltje in de apolaire kern van de micel 'op te lossen'. Inderdaad blijkt, dat micellen tot een dergelijk proces in staat zijn. Het wordt *solubilisatie* genoemd. Hoewel solubilisatie bij het wasproces een rol zal spelen, is toch de voornaamste functie van micellen die van voorraadvat van zeepmoleculen.

Grappig is in dit verband nog dat de aanwezigheid van schuim nergens direct noodzakelijk is gebleken voor een goede waswerking.

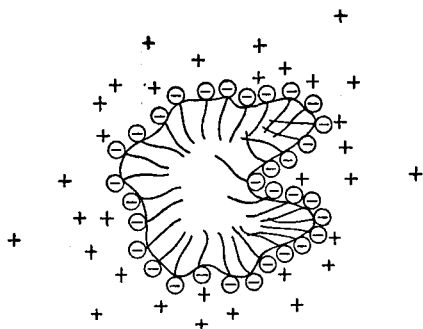


Fig. 24 Het wegwassen van stofdeeltjes.

Indirect is schuim natuurlijk wel een aanwijzing voor de aanwezigheid van voldoende zeep, doch een garantie voor een goed wasvermogen is het niet. De fabrikanten van wasmiddelen hebben echter rekening te houden met de gevestigde mening der huisvrouwen dat schuim onontbeerlijk is, zodat soms schuimvormers extra aan het middel worden toegevoegd. In andere gevallen (wasmiddelen voor afwasmachines) wordt juist propaganda gemaakt voor 'afgeremd' schuim.

3.8 Gespreide monolagen

Tot besluit van het hoofdstuk over oppervlakteactiviteit, zal hier nog iets gezegd worden over enkele eigenschappen van gespreide monolagen.

Als voorbeeld kiezen we een monolaag van oliezuur op water. Zo'n monolaag kan men als volgt maken: het oliezuur wordt in benzeen opgelost; brengt men nu een druppel van deze oplossing op het wateroppervlak, dan spreidt hij; de benzeen verdampt en de (onverzadigde) monolaag is gerealiseerd. Het proces kan worden voortgezet tot het hele vloeistofoppervlak gevuld is met oliezuurmoleculen (verzadigde monolaag). Druppels die hierna nog worden toegevoegd spreiden niet meer, doch blijven als lensjes op de nu voltooide monolaag drijven.. Bij de situatie waarin een zeer klein deel van het oppervlak met oliezuur bezet is, doet het gedrag van de onverzadigde monolaag denken aan een *tweedimensionaal gas*, een gas dus waarin moleculen zich alleen in de lengte- en breederichting kunnen verplaatsen (namelijk langs het oppervlak). Het ontbreken van de derde dimensie is hier een gevolg van de structuur van de oliezuurmoleculen, die een hoge oplosbaarheid in de grenslaag en een zeer lage in het volume der vloeistof voorschrijft. De warmtebeweging van de oliezuurmoleculen langs het oppervlak is vergelijkbaar met die van gasmoleculen in de ruimte.

De analogie gaat verder dan alleen maar het uiterlijk. De tweedimensionale gassen blijken namelijk ook een zekere druk, de *spreidingsdruk* te bezitten. Het bestaan van deze druk kan treffend worden aangetoond met een stukje kamfer, dat op een water-

oppervlak gelegd wordt. Het gaat namelijk een wanordelijke dansende beweging over het oppervlak maken. De verklaring is, dat kamfermoleculen - waarschijnlijk via de dampfase - op het oppervlak terechtkomen en daar spreiden. Aangezien de hoeveelheid verdampende kamfer - als gevolg van onregelmatigheden in de vorm van het kamferkristal - aan verschillende kanten ongelijk is, is de tweedimensionale druk ook niet in alle richtingen hetzelfde, zodat het deeltje gaat bewegen. Een variant hierop is een schuitje waarvan aan de achtersteven een stukje kamfer is bevestigd op een plas water. De spreidingsdruk der in het grensvlak verzamelende kamfermoleculen geeft het schuitje stuwkracht in voorwaartse richting. Men kan het vaartuigje van richting doen veranderen door de vinger ernaast in het water te dopen: de spreidingsdruk van de uit de vinger afgestane vetten zorgt nu voor de zijdelingse kracht. Een andere proef: een ineengekronkelde, op een oppervlak gebrachte cirkelvormige draad, gaat snaarstrak staan nadat binnenin iets oppervlakteactief materiaal is gespreid. Bij het driedimensionale gas is de druk het gevolg van de natuurlijke neiging van moleculen om zich over de hun toegemeten ruimte te verspreiden, dezelfde tendens die verantwoordelijk werd gesteld voor de diffuse verdeling der tegenionen in figuur 12 en de sterische hindering in figuur 17. Bij het tweedimensionale gas ligt dat even anders. Een stapje verder op de verificatie der analogie komt men door de tweedimensionale druk te meten. Dit kan met de *trog van Langmuir*, waarvan het principe is getekend in figuur 25. De trog bestaat uit een geparaffineerd plat bakje, tot de nok met water gevuld.

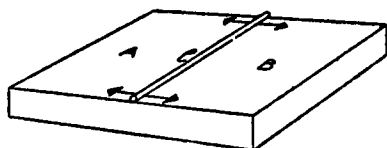


Fig. 25 Principe van de Langmuirtrog

Over het oppervlakte kan een staafje *l* heen en weer bewegen (zie de pijltjes). Indien men nu bij A een oppervlakteactieve stof laat spreiden is een zekere kracht nodig om *l* op zijn plaats te houden. Deze kracht kan gemeten worden, bijv. met een torsiebalans. Door *l* naar links te bewegen wordt het schoongeveegde oppervlak *B* vergroot en het tweedimensionale gas gecomprimeerd (net als het samenspersen van een driedimensionaal gas door een zuiger in een cilinder naar binnen te bewegen). De op *l* uitgeoefende druk wordt hierbij steeds groter en wel blijkt - bij niet al te sterke samenspersing van het gas - te gelden:

$$\pi A = RT \quad (8)$$

waarin π de op de staaf uitgeoefende kracht per m is (de 'tweedimensionale filmdruk' of spreidingsdruk), *A* het oppervlak der mono-

laag waarop 1 mol gespreid is, T de thermodynamische temperatuur en R de gasconstante. De gelijkenis tussen (8) en de ideale gaswet, $pV = RT$ is werkelijk zeer frappant. Uit de manier van meten blijkt de tweedimensionale druk (dimensie: energie per oppervlakte-eenheid = kracht per lengte-eenheid, net als de oppervlaktespanning) in een eenvoudig verband te staan tot de oppervlaktespanning van het zuivere water (γ_w) en de oppervlaktespanning van water plus monolaag (γ):

$$\pi = \gamma_w - \gamma \quad (9)$$

waaruit toch een essentieel verschil met het driedimensionale gas blijkt: de tweedimensionale druk is niet het gevolg van botsingen van oliezuurmoleculen, doch van het geringer zijn van de oppervlaktespanning (t.o.v. zuiver oplosmiddel).

Door samendrukken van de film wordt de oppervlaktebezetting groter, dus daalt γ (zie (6)) en stijgt π . Overigens is de toepasbaarheid van de vergelijking van Gibbs in dit geval aan twijfel onderhevig omdat stellig geen sprake is van een evenwicht met de onderliggende vloeistof. Evenwicht wordt pas bereikt zodra oppervlak B even dicht met oliezuurmoleculen is bezaaid als oppervlak A (door transport via de opgeloste toestand volgens een soort Kelvin-effect) maar dan is er geen spreidingsdruk meer.

De vraag dringt zich op of de analogie tussen twee- en driedimensionaal gas nog verder kan worden uitgebreid in die zin dat men het tweedimensionale gas tot 'vloeistof' kan verdichten. Deze vraag kan in het algemeen positief beantwoord worden. Indien men het tweedimensionale gas samenperst stijgt de druk aanvankelijk volgens (8), daarna volgt een gebied waar (8) niet opgaat, doch - en dit is belangrijk - ten slotte wordt een mate van compressie bereikt, waarbij verdere samenpersing een enorme drukverhoging zou vragen. Dit is kennelijk het moment waarop de moleculen in dichtste pakkeing in de oppervlaktelaag gerangschikt zijn, dus in een verzadigde monolaag, vergelijkbaar met een volledig tot vloeistof gecomprimeerd gas. Het gegeven, dat bij een bepaalde mate van compressie alle moleculen mannetje aan mannetje liggen maakt het mogelijk de moleculaire doorsnee te berekenen indien men de hoeveelheid opgebracht oliezuur kent, wat meestal het geval zal zijn. Interessant is nu, dat aldus voor hogere carbonzuren *onafhankelijk van de lengte der koolwaterstofketen* steeds een doorsnee van ca. $0,22 \text{ nm}^2$ gevonden wordt. Dit is een sterk argument voor de verticale oriëntatie van dit soort moleculen en zodoende een aanvulling van de eerder gegeven overwegingen (figuur 15, blz. 34).

Enkele praktische toepassingen der gespreide monolagen kunnen dienen om dit hoofdstuk af te sluiten. Een gespreide monolaag (het hoeft geen verzadigde te zijn) verzet zich tegen fluctuaties in het oppervlak, omdat ten gevolge van dergelijke storingen plaatselijk een tekort aan olie in de grenslaag zou ontstaan, dus een hogere oppervlaktespanning (Gibbs) en dus een kracht die de ontstane storing tegenwerkt. In praktische termen betekent dit dat met olie bedekt water zich verzet tegen rimpeling en dus tegen de vorming van grote golven. (Hoewel schippers in nood op zee, olie op de golven stortend, wel niet gedacht zullen hebben aan de achtergrond van het

bereikte resultaat.)

De verdamping van het onderliggende water wordt door de aanwezigheid van een monolaag aanzienlijk afgeremd, hetgeen in tropische waterreservoirs wel ten nutte wordt gemaakt.

Ten slotte kan een monolaag in het grensvlak tussen twee vloeistoffen nog gezien worden als een allereenvoudigst membraan dat de twee vloeistoffen scheidt en zodoende dienst doen voor biologische modelproeven. Inderdaad bevatten lecithinen - een der belangrijkste bouwstenen van celmembranen - een polair en een apolair gedeelte in het molecule, dat in dit opzicht dus op een zeepmolecule lijkt. Overigens zijn in het lichaam meestal beide vloeistoffasen polair (waterig), zodat tenminste een dubbele lecithinelaag verwacht mag worden, met de apolaire kanten naar het centrum van het membraan gekeerd.

4 Vaste grensvlakken

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zullen die grensvlakken ter sprake komen waarbij een der fasen een vaste stof is: vast/gas en vast/vloeistof grensvlakken. Het grote verschil met de in vorige hoofdstukken behandelde grensvlakken is, dat zo'n grensvlak niet in staat is van vorm te veranderen als reactie op een aanwezige potentiële of vrije energie in het grensvlak. De vorm wordt geheel bepaald door de vorm van het oppervlak van de vaste fase. Dikwijls is zo'n oppervlak buitengewoon onregelmatig.

Hoewel aan vaste grensvlakken net zo goed als aan vloeistofgrensvlakken een grensvlak vrije energie kan worden toegekend en de vergelijking van Gibbs (6) hier evengoed toepasbaar is, is de adsorptie Γ toch als regel een beter toegankelijke grootte dan de grensvlakspanning, zodat het niet veel zin heeft hier de adsorptie uit de verandering van de grensvlakspanning uit te rekenen. Overigens kan men uit de adsorptie weer informatie verkrijgen omtrent het grensvlak (grootte, structuur).

Een aantal gebruikelijke termen uit de adsorptiewetenschap werden reeds in de loop van het voorgaande geïntroduceerd, zoals *adsorbaat* en *adsorbens* in verband met de proef van figuur 1 (blz. 3) en *desorptie* en *negatieve adsorptie* in verband met de wet van Gibbs (6). Een andere veel gebruikte term is *adsorptie-isotherm*, dat is een grafiek die het verband tussen adsorptie en concentratie geeft bij constante temperatuur. Zou men de helling van de curve in figuur 13 uitzetten tegen de concentratie, dan is dat een voorbeeld van een adsorptie-isotherm. Onder *adsorptiewarmte* en *adsorptie-energie* verstaat men het warmte-, resp. energetisch effect van de adsorptie van 1 mol. Men onderscheidt *fysische* en *chemische adsorptie* (*chemisorptie*); in het eerste geval is het adsorbaat slechts door fysische oorzaken (zoals: vanderwaals- of coulombkrachten) aan het adsorbens gebonden; in het tweede geval is er sprake van een chemische binding. Men kan experimenteel de fysische adsorptie van de chemisorptie onderscheiden doordat zijn adsorptie-energie lager is; bovendien lukt het in het laatste geval vaak helemaal niet de stof weer te desorberen. Bijvoorbeeld kan men chemisch op kool geadsorbeerde zuurstof niet meer als zodanig verwijderen, doch slechts als CO of CO₂. De binding adsorbensmolecule/adsorbaatmolecule is nu blijkbaar sterker dan de binding tussen de adsorbensmoleculen onderling. Op blz. 4 werd de term *specifiek oppervlak* gebruikt; dit is een zeer belangrijke karakteristiek van elk adsorbens. In het hiernavolgende zal eerst worden stilgestaan bij de vorm en interpretatie van adsorptie-isothermen van elektroneutrale stoffen. Daarna komen enkele eigenschappen van de ionenadsorptie ter sprake.

4.2 Adsorptie-isothermen

In alle normale gevallen van (positieve) adsorptie neemt de adsorp-

tie* toe met de concentratie. De adsorptie-isotherm is dan een monotoon stijgende functie, beginnend in de oorsprong. Voorbeelden van eenvoudige adsorptie-isothermen zijn getekend in figuur 26. Op de ordinaat is de hoeveelheid adsorbaat (x , bijvoorbeeld in grammen) gedeeld door de hoeveelheid adsorbens (m , bijvoorbeeld ook in grammen) uitgezet. Dit is meestal een goed bepaalbare grootte. Het interessantere gegeven adsorptie 'per m^2 ' kan men hieruit pas afleiden zodra het specifiek oppervlak bekend is, en de bepaling daarvan is dikwijls een probleem. Adsorptie-isothermen waarin de adsorptie per eenheid van oppervlakte (meestal m^2) gegeven is, noemt men wel *absolute adsorptie-isothermen*. Na deling door de molecuulairmassa M krijgt men dan de grootte Γ (mol/m^2) bekend uit de vergelijking van Gibbs (6). Voor de adsorptie van gassen zal men in plaats van de concentratie (c) de dampdruk (p) absciseenheid kiezen. Men kan zo men wil een dimensieloze abscis verkrijgen door in plaats van c of p , (c/c_0) resp. (p/p_0) als eenheid te gebruiken (c_0 = oplosbaarheid, p_0 = verzadigde dampspanning; c_0 en p_0 zijn dus de hoogst bereikbare concentratie en druk bij de beschouwde temperatuur); in dat geval loopt de abscis van 0 tot 1.

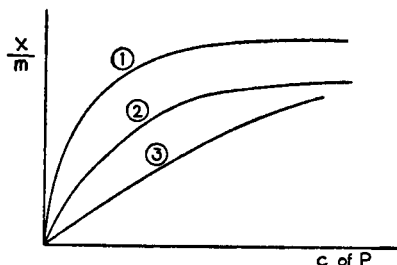


Fig. 26 Adsorptie-isothermen voor elektroneutrale stoffen (eenheden willekeurig).

In eenvoudige gevallen is de adsorptie een evenwichtsproces, d.w.z. bij een bepaalde concentratie vindt men steeds dezelfde adsorptie, onafhankelijk of men de toestand bereikt door concentratieverhoging, uitgaande van een toestand met lage x/m en lage c dan wel door concentratieverlaging, uitgaande van een toestand van hoge x/m en c . De drie lijnen van figuur 26 stellen drie verschillende adsorptieprocessen voor (verschillende adsorbentia en/of verschillende adsorbaten). Ze hebben met elkaar gemeen dat in alle gevallen de adsorptie relatief minder sterk toeneemt naarmate de concentratie stijgt. De isothermen 1 en 2 gaan tenslotte zelfs horizontaal lopen, hetgeen verzadiging van het oppervlak suggereert; vergelijk het con-

* De betekenis van beide woorden 'adsorptie' is verschillend. Het eerste doelt op het adsorptieproces, het tweede is equivalent met de hoeveelheid adsorbaat, dus met het resultaat van het proces.

stant worden van de helling juist voor de KMC in figuur 13. In principe kan men hieraan het specifiek oppervlak van het adsorbens (A_0) ontlelen. Kent men namelijk het aantal geadsorbeerde moleculen en hun moleculaire doorsnede, dan is A_0 direct te berekenen. Het aantal in een monolaag geadsorbeerde moleculen is meestal wel te vinden, zelfs in die gevallen waarin de adsorptie in meer lagen geschiedt. De vaststelling van de moleculaire doorsnee veroorzaakt echter veel leed, omdat men vaak volkomen in het duister tast aangaande de oriëntatie en pakkingsdichtheid van de geadsorbeerde moleculen. Gebruikt men bijvoorbeeld stikstof als adsorbaat dan hangt het ervan af, of de haltervormige moleculen horizontaal, dan wel verticaal adsorberen (figuur 27) of wellicht om en om. Voor stikstof op actieve kool blijkt de situatie ergens tussen de gevallen a en b in te liggen. Voor een enigszins betrouwbare oppervlaktebepaling zal men liefst enkele bepalingen uitvoeren met verschillende adsorbaten, wil men er zeker van zijn geen ernstige fouten gemaakt te hebben bij het vaststellen van de oriëntatie. Nog bevredigender zou zijn, het gevonden oppervlak te vergelijken met resultaten van geheel andere, niet op adsorptie berustende technieken, zoals elektronenmicroscopie, permeabiliteit, onderdompelingswarmte. Pas als deze uitkomsten goed overeenstemmen mag men zeker zijn van het gevonden oppervlak; zolang dergelijke controle-experimenten niet zijn gedaan is het gewenst te vermelden op welke wijze het specifiek oppervlak werd gevonden. Ondanks de onzekerheid in de precieze, *absolute* bepaling van specifieke oppervlakken, kan een *relatieve* oppervlaktebepaling van buitengewoon belang zijn wanneer het er om gaat oppervlakken met elkaar te vergelijken. Zo zal de fabrikant van actieve kool de adsorptie (bijv. met stikstof) als routinebepaling uitvoeren om na te gaan in welke klasse van fijnheid het geproduceerde materiaal thuishoort; bij verouderingsproeven (zie blz. 11) kan men eveneens volstaan met een relatieve maat.

Een volgend belangrijk punt is, hoe adsorptie-isothermen mathematisch te beschrijven, d.w.z. hoe een formule te vinden, die het gevonden experimentele verband tussen adsorptie en concentratie goed weergeeft. Twee methoden zijn gebruikelijk:

- a Men stelt een vergelijking op met een aantal parameters, die aangepast kunnen worden tot de vergelijking de proefresultaten goed beschrijft.
- b Men baseert zich op een adsorptietheorie om een dergelijke vergelijking te vinden.

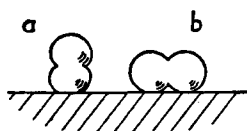


Fig. 27 Het berekende specifiek oppervlak hangt af van de veronderstelde wijze van oriëntatie der adsorbaatmoleculen; voor geval a ca. 50% lager dan voor geval b.

Natuurlijk is methode b veel bevredigender, maar ook veel moeilijker. Toch zijn adsorptie-isothermvergelijkingen van het type a vaak van belang voor het weergeven van reeksen gegevens, vooral industriële, waar het vaak meer gaat om beschrijving van het gevondene dan om het principe. Een voorbeeld van zo'n isothermvergelijking is de *vergelijking van Freundlich*:

$$\frac{x}{m} = kc^{1/n} \quad (10)$$

waarin k en n aanpasbare parameters zijn. Een fysische fundering heeft deze vergelijking eigenlijk niet, hoewel het wel gelukt is de vergelijking theoretisch af te leiden voor zeer speciale gevallen van de verdeling der adsorptie-energieën over het oppervlak. Voor reproductiedoeleinden kan men nu, in plaats van de hele grafiek te tekenen volstaan met de mededeling, dat de adsorptie voldoet aan een Freundlich-isotherm met constanten (bijv.) $k = 0,025$ en $1/n = 0,7$. Een praktisch voordeel van deze vergelijking is nog, dat hij na logaritmeren lineair is in de concentratie:

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (10a)$$

Vergelijking 10a stelt dus een rechte voor (hetgeen veel gemakkelijker dan een kromme is te tekenen door een stel meetpunten) met helling $1/n$ en intercept* $\log k$. Men kan nog vaststellen, dat de door (10) beschreven adsorptie geen verzadiging vertoont. Slechts isotherm 3 uit figuur 26 kan van begin tot eind door (10) beschreven worden. Een eenvoudige, veel gebruikte, fysisch gefundeerde vergelijking is de *vergelijking van Langmuir*:

$$\frac{x}{m} = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c} \quad (11)$$

In deze vergelijking zijn k_1 en k_2 constanten; ze kunnen aan het experiment worden ontleend en hebben een fysische betekenis; ze geven dus een extra informatie over het oppervlak en het adsorptieproces.

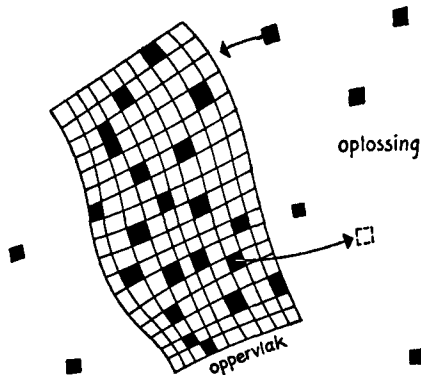


Fig. 28 Ter afleiding van de vergelijking van Langmuir.

* Intercept = (van de ordinaat) afgesneden stuk.

De afleiding van deze vergelijking gaat uit van dezelfde kinetische evenwichtsbeschouwing, die gebruikt werd om de verdelingswet van Nernst (5) af te leiden. Zodra evenwicht bereikt is tussen concentratie in de oplossing en concentratie aan het grensvlak, is het aantal adsorbaatmoleculen, dat per seconde desorbeert juist gelijk aan het aantal moleculen dat adsorbeert. Stellen we gemakshalve ieder molecuul voor door een zwart blokje (figuur 28) en laat er op het oppervlak in totaal plaats zijn voor n van zulke blokjes (in de figuur 170). Op een gegeven moment zullen zich n_i moleculen op het oppervlak bevinden (in de figuur 21), zodat er $(n - n_i)$ lege adsorptieplaatsen zijn. De *desorptie per seconde* is nu evenredig met de hoeveelheid geadsorbeerd materiaal (n_i), dus gelijk aan $q n_i$ als q een evenredigheidsconstante is. De *adsorptie per seconde* is evenredig met het aantal lege plaatsen $(n - n_i)$ en met de concentratie, dus gelijk aan $q'(n - n_i)c$ als q' nu de evenredigheidsconstante is. Door gelijkstelling vindt men

$$qn_i = q'(n - n_i)c$$

waaruit n_i is op te lossen:

$$n_i = \frac{q'nc}{q + q'c}$$

In principe is hiermee het verband gelegd tussen de geadsorbeerde hoeveelheid en de evenwichtsconcentratie. Voor praktische toepassing dienen n_i en n in macroscopische grootheden omgezet te worden. Dat gaat als volgt:

De hoeveelheid adsorbaat bedraagt $x = n_i M/N$ gram (M = molecuulair-massa van het adsorbaat en N = het getal van Avogadro) en de hoeveelheid adsorbens $m = na_0/A_0$ gram (A_0 = specifiek oppervlak = aantal $m^2 g^{-1}$; het totale oppervlak = $na_0 m^2$ als a_0 het oppervlak per molecuul is). Derhalve is:

$$\frac{x}{m} = \frac{\frac{q'MA_0}{nNa_0q}c}{1 + \frac{q}{q'c}} = \frac{k_1c}{1 + k_2c} \quad (11)$$

Nu blijkt ook de informatie die k_1 en k_2 (vooral k_1) kan verstrekken. Men kan er o.a. het specifiek oppervlak uit berekenen, maar dan moeten q' en natuurlijk a_0 bekend zijn. Teneinde k_1 en k_2 gemakkelijk uit het experiment te vinden kan men de vergelijking van Langmuir als volgt schrijven:

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1}c \quad (11a)$$

Het linkerlid, concentratie gedeeld door adsorptie, is dus een lineaire functie van de concentratie. Het voldoen van de experimentele resultaten aan deze lineariteit is een controle op de toepasbaarheid der vergelijking.

De vergelijking van Langmuir voorspelt een verzadiging bij hoge concentratie. Voor $c \rightarrow \infty$ wordt de 1 in de noemer verwaarloosbaar klein ten opzichte van k_2c , zodat $x/m = k_1/k_2$ onafhankelijk van c

is. We lezen nog af, dat hoe sterker de adsorptie, d.w.z. hoe groter $k_7 = q'/q$ des te eerder deze verzadiging bereikt is. Alle isothermen van figuur 26 kunnen door de vergelijking van Langmuir beschreven worden. De premissen waar de Langmuir-vergelijking op berust gelden slechts voor -envoudige systemen. Bijvoorbeeld zijn de meeste werkelijke oppervlakken niet zo mooi homogeen, maar bevatten ze kuilen, bergen en spleten. De kans op adsorptie is niet op al die plaatsen hetzelfde; bij het opvullen van het oppervlak worden eerst de voordeligste plaatsen opgevuld, later de minder voordelige. De kansen op adsorptie en desorptie (q, q') worden dan afhankelijk van de bezettingsgraad van het oppervlak.

Een andere onvolkomenheid is, dat in vele gevallen sprake is van adsorptie in meerdere lagen, vooral bij gassen. De Langmuir-vergelijking kan in dit geval uitgebreid worden na introductie van nog enkele aanvullende veronderstellingen. Dit is voor het eerst in duidelijke vorm gedaan door Brunauer, Emmett en Teller. Hun vergelijking wordt meestal de *BET-vergelijking* genoemd en luidt in geliniariseerde vorm als volgt:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{x}{1-x} \right) = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{C} \right) \frac{x}{V_m} \quad (12)$$

Hierin is V het geadsorbeerde volume gas, $x = p/p_0$, V_m = het volume geadsorbeerd gas in een monolaag en C een temperatuurafhankelijke constante waar de adsorptie-energie inzit. V komt hier in de plaats van het gewicht van het adsorbaat in (10) en (11). V en x zijn uit het experiment te vinden; C en V_m zijn onbekenden. Zet men nu het linkerlid, de zg. BET-getransformeerde, uit tegen de relatieve druk x , dan krijgt men een rechte, waaruit $1/V_m C$ (intercept) en $(C-1)/V_m C$ (helling) zijn te vinden (figuur 29). Uit de gewonnen gegevens vindt men onmiddellijk C en V_m en uit deze laatste grootte weer het specifiek oppervlak A_0 , verondersteld dat de moleculaire diameter a_0 bekend is. Feitelijk is de BET-methode nog steeds een van de populairste middelen om specifieke oppervlakken te bepalen, hoewel er wel enige kritiek op te leveren valt en geleverd is. Een verdienste van de BET-vergelijking is nog dat hij in staat is een aantal veel ingewikkelder adsorptie-isothermen dan die uit figuur 26 (o.a. met buigpunten er in) te verklaren.

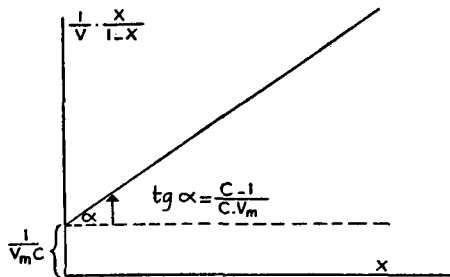


Fig. 29 Geliniariseerde BET-vergelijking.

Er is ten slotte nog een belangrijke complicatie waarin n  ch de Langmuir- n  ch de BET-vergelijking voorziet. In een aantal gevallen wordt een hardnekkig en reproduceerbaar verschil tussen adsorptie- en desorptie-isotherm gevonden, een adsorptiehysterese. Een voorbeeld van zo'n hysterese is in figuur 30 gegeven; de desorptietak ligt hoger (meer naar links) dan de adsorptietak. De reproduceerbaarheid wijst op een evenwichtseffect; anderzijds is de adsorptie kennelijk afhankelijk van de voorgeschiedenis. In welke richting de verklaring van dit verschijnsel gezocht moest worden werd duidelijk toen bleek, dat alleen hysterese waargenomen werd op adsorbentia met een poreuze oppervlaktestructuur. In zulke poriën vormt de door adsorptie ontstane vloeistof een gekromd oppervlak met de zich er buiten bevindende damp. De evenwichtsdampspanning hangt van de kromming af, (zie ook (2)) en deze is voor de heenweg en terugweg verschillend. Op deze basis kan de adsorptiehysterese verklaard worden en in verband gebracht worden met de geometrie van de poriën.

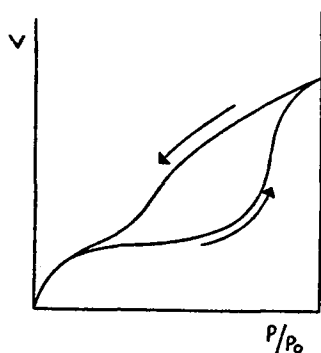


Fig. 30 Adsorptiehysterese

De instrumentele aspecten van de adsorptie vormen een vak op zichzelf. We willen er hier niet op in gaan, doch slechts vermelden dat een opstelling als in figuur 1 nauwelijks geschikt geacht kan worden voor kwantitatieve metingen. Men zal tenminste de temperatuur en de druk precies moeten kennen om de hoeveelheid verdwenen (geadsorbeerd) ammoniakgas te kunnen bepalen.

Enkele voorbeelden van toepassingsmogelijkheden der adsorptie werden reeds in de inleiding vermeld. Natuurlijk zijn alle in hoofdstuk 3 besproken processen waarbij de grensvlakspanning be  loed werd door adsorptie evenzeer toepassingen.

Het voorbeeld van het verven van kledingstukken zou in het licht van het nu besprokene nader uitgewerkt kunnen worden met de constatering, dat voor een goede hechting, zonder afgifte van kleurstof bij het wassen, een steile adsorptie-isotherm gewenst is. Nog twee voorbeelden kunnen hier apart vermeld worden: de *adsorptiechromatografie* en de *heterogene katalyse*.

De adsorptiechromatografie lijkt op de verdelingschromatografie

(blz. 27). In beide gevallen is sprake van een stationaire fase, een beweeglijke fase en een mengsel van opgeloste componenten die zich in verschillende mate over beweeglijke en stationaire fase verdelen. Bij de adsorptiechromatografie is de stationaire fase een kolom met adsorbens; het verdelingsproces loopt nu niet via de verdelingswet van Nernst doch via een adsorptie/desorptie gebeuren bijvoorbeeld te beschrijven met de Freundlich-, Langmuir- of BET-vergelijking. Bij de verdelingschromatografie was de in de beweeglijke fase achterblijvende concentratie evenredig met de concentratie in de stationaire fase; bij adsorptiechromatografie, vooral bij lage concentraties, ligt de verhouding 'geadsorbeerd': 'concentratie in de beweeglijke fase' veel ongunstiger ten aanzien van de beweeglijke fase (relatief steil begin van vrijwel alle adsorptie-isothermen). Deze omstandigheid brengt met zich, dat het vaak lastig is, de laatste restjes adsorbaat te desorberen. Met name om deze reden en wegens de gemakkelijker uitvoerbaarheid van de verdelingschromatografie geniet de laatste tegenwoordig meer populariteit dan de adsorptiechromatografie. Overigens is de adsorptiechromatografie ouder.

De klassieke proef (Tswett, 1903) leverde onder meer de ontdekking van twee soorten chlorophyl op. De proef werd uitgevoerd met een extract van plantenkleurstoffen over een kolom van CaCO_3 . Grappig is nog, op te merken dat de methode zijn naam ontleent aan deze proef van Tswett, doch dat tegenwoordig veelal kleurloze materialen gechromatografeerd worden.

De rol van de adsorptie in de heterogene katalyse vindt men in het vermogen van een adsorbens om grote hoeveelheden stof aan zijn grensvlak te concentreren; bovendien kunnen de geadsorbeerde moleculen daarbij in een veel actiever toestand komen. Beide gebeurtenissen leiden tot een verhoging van de reactiesnelheid, terwijl het adsorbens na afloop onveranderd tevoorschijn komt. Zo explodeert een knalgasmengsel nadat men er een stukje platinazwart (platina met een groot oppervlak; een glad plaatje platina doet niets) in brengt. Een belangrijke technische toepassing vormt tegenwoordig het katalytisch kraken van hogere koolwaterstoffen.

4.3 Adsorptie van ionen

Bij de adsorptie van geladen deeltjes komen direct heel andere effecten in het spel. Indien een zeker adsorbens uit een zoutoplossing de kationen preferent zou adsorberen, zou het een positieve lading krijgen ten opzichte van de oplossing; deze lading zou een verdere adsorptie tegenwerken. Daarom is het slechts in uitzonderlijke gevallen, namelijk als een van de ionsoorten buitengewoon goed adsorbeert, mogelijk het adsorbens een grote lading te geven. Voorbeelden van zulke goed adsorberende ionen zijn het jodide- en zilverion aan zilverjodide, het zilver- en sulfide-ion aan zilver sulfide, het proton, ferri-ion of hydroxyl-ion aan ijzerhydroxyde enz. De affiniteit is hier zo groot omdat de ionen precies op het rooster van de vaste fase passen; ze vormen feitelijk een voortzetting van het kristalrooster. Ze worden *potentiaalbepalende ionen* genoemd, omdat door hun adsorptie een potentiaalverschil

tussen deeltjes en oplossing ontstaat. Dit potentiaalverschil kan tot honderden millivolts oplopen.

Ten gevolge van de lading worden de niet-geadsorbeerde potentiaal-bepalende ionen en eventueel verder in de oplossing aanwezige ionen van hetzelfde ladingsteken negatief geadsorbeerd. Dit is feitelijk de enige situatie waarbij sprake is van een behoorlijke negatieve adsorptie. Interessant is hierbij nog, dat de negatieve adsorptie, evenals de positieve, evenredig is met het oppervlak, en dat men in principe via de negatieve adsorptie specifieke oppervlakken kan bepalen. Met name met kleideeltjes is hier succes geboekt.

De tegenionen worden enerzijds door de tegengesteld geladen wand aangetrokken, doch staan anderzijds onder invloed van de diffusie die tracht ze gelijkmatig over de oplossing te verdelen. Deze situatie werd reeds eerder aangetroffen bij micellen (figuur 12) en emulsiedruppels (figuur 16). Aldaar werd geconstateerd, dat de ontstane diffuse dubbellagen elkaar afstoten, zodat dus ook zulke geladen vaste deeltjes elkaar afstoten. Deze hoogstbelangrijke conclusie vormt de basis voor de verklaring van de stabiliteit van kolloïden. De fysische chemie van de geladen grensvlakken vormt daardoor feitelijk een onderwerp op zichzelf.

Behalve de adsorptie van potentiaalbepalende ionen met als gevolg ladingsverschillen, is er een vorm van adsorptie van ionen mogelijk, waarbij de ladingsbalans niet verstoord wordt, namelijk die waarbij een tegenion vervangen wordt door een ander tegenion van dezelfde lading (of 2 Na^+ tegen 1 Ca^{++} enz.). Men noemt dit proces *ionenwisseling*. In de natuur zijn verschillende voorbeelden van ionenwisseling te vinden. Zo bevinden zich in de bodem negatief geladen kleideeltjes met daartegenover Ca^{++} , Na^+ , H^+ en andere ionen, waarvan de concentratieverhouding te beïnvloeden is door kunstmesttoediening. In het menselijk lichaam bestaan eveneens ionenwisselingsevenwichten; als negatieve deeltjes fungeren hier meestal grote organische moleculen, zoals geïoniseerde eiwitten.

De ionenwisseling wordt in eenvoudige gevallen bevredigend beschreven door de vergelijking:

$$\frac{n_1}{n_2} = k \frac{c_1}{c_2} \quad (13)$$

als het ion dat komt en het ion dat verdwijnt beide dezelfde lading hebben. In (13) stellen n_1 en n_2 de geadsorbeerde hoeveelheden van beide ionsoorten voor; c_1 en c_2 hun concentraties in de oplossing en k een constante. Betrekking (13) kan weer afgeleid worden via een kinetische evenwichtsbeschouwing, bijvoorbeeld door de omwisseling als een chemisch evenwicht te beschouwen:

geads. ion 1 + vrij ion 2 $\rightleftharpoons$ geads. ion 2 + vrij ion 1

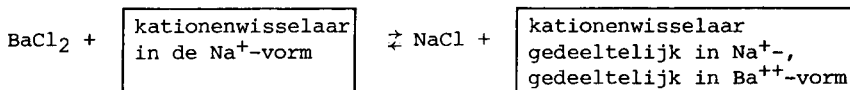
waarop de wet van de massawerking toegepast mag worden:

$$K = \frac{n_2 c_1}{n_1 c_2}$$

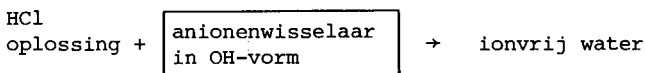
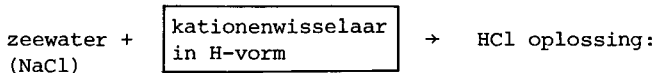
waaruit (13) volgt met $k = 1/K$. Uitgaande van deze evenwichtsbeschouwing leidt men gemakkelijk ionenwisselingsvergelijkingen

af voor gevallen waarin de valenties van beide ionen ongelijk zijn, of voor ingewikkelder systemen met meer ionen.

Met ionenwisseling kan men eveneens een vorm van chromatografie bedrijven. Men gebruikt bijvoorbeeld een kolom met negatief geladen adsorbens, en Na^+ -ionen als tegenionen in de oplossing. Schenkt men nu boven in deze kolom een scheutje van een BaCl_2 -oplossing dan kan men weer op dezelfde wijze als bij de verdelingschromatografie aantonen, dat Ba^{++} -ionen in een band bovenin de kolom terecht zullen komen en dat daarvoor in de plaats vrijgemaakte Na^+ -ionen onderaan de kolom kunnen worden afgetapt (als NaCl oplossing; het chloride wordt negatief geadsorbeerd en loopt dus ongehinderd door). Door met NaCl te spoelen kan men het Ba^{++} weer verwijderen. Het belang van deze *omwisselingsadsorptie*, waarbij men de ene ionsoort door een ander kan vervangen, is zo groot, dat men speciale *ionenwisselaars* in de handel gebracht heeft, dat zijn meestal adsorbentia met veel dissocieerbare groepen. Als het adsorbens negatief wordt na dissociatie (bijv. door $-\text{SO}_3^-$ of $-\text{COO}^-$ als gebonden groepen) dan zijn de tegenionen kationen, en is het dus een *kationenwisselaar*. Wordt het adsorbens positief na dissociatie (bijv. door $-\text{NH}_3^+$ groepen) dan is het een *anionenwisselaar*. De bovenbeschreven uitwisseling kan nu schematisch aldus worden weergegeven:



Het proces is omkeerbaar, maar we zijn alleen maar in het proces in één richting geïnteresseerd (tenzij bij het regenereren). Een buitengewoon belangrijke toepassing van ionenwisselaars is het ionvrij maken (demineraliseren) van water. Bijvoorbeeld:



Een bereiding van drinkwater (althans zoutvrij water) uit zeewater zonder destillatie. In laboratoria wordt hetzelfde principe gebruikt om leidingwater van zouten te ontdoen. Het geleidingsvermogen van aldus gedefioniseerd water (demiwater) is zeer laag, hetgeen er op wijst dat inderdaad maar weinig ionen zijn overgebleven. Aan de andere kant lossen wel eens fragmenten van de wisselaar op; deze moleculen zijn oppervlakteactief, zodat de oppervlaktespanning van het verkregen water soms beduidend lager is dan 72 mN m^{-1} (vergeleijk tabel 2). Dergelijke omwisselingskolommen worden ook wel ge-

bruikt om water zachter te maken voor huishoudelijk gebruik. Het is trouwens al vaker gebleken, dat de achtergronden en toepassingen der grensvlakchemie niet alleen voor industriëlen en wetenschaps-beoefenaren belangrijk zijn, doch ook voor de landbouwer en voor de huisvrouw.

5 Iets over kolloïden

5.1 Wat zijn kolloïden?

Verschillende keren werd in het voorgaande over kolloïden en de stabiliteit ervan gesproken. Onder andere werd geconstateerd dat emulsies tot de kolloïden behoren en dat diffuse dubbellagen rondom emulsiedruppeltjes elkaar afstoten; daardoor kunnen de druppeltjes uit elkaar blijven. We zullen nu iets systematischer te werk gaan en een enkel woord zeggen over kolloïden.

Kort gezegd zijn kolloïden verdelingen van één stof in een andere, waarin de deeltjes van de verdeelde stof afmetingen hebben van enkele nm tot enkele duizenden nm. We zullen vooral naar kolloïdale oplossingen kijken. Zo'n oplossing heet kortweg sol. Een sol is dus een oplosmiddel (bijv. water), waarin deeltjes zijn gedispergeerd. Die deeltjes kunnen van alles zijn. Als het vloeibare deeltjes zijn, kleine druppeltjes dus, hebben we te maken met een emulsie. Zeepmicellen, behandeld in paragraaf 3.2, horen er ook toe. Omdat hier het sol is ontstaan door associatie van zeepmoleculen spreekt men van *associatiekolloïd*. Een belangrijke groep is die van solen van onoplosbare, anorganische stoffen, zoals ijzeroxide, zilverjodide en kleimineralen. Deze groep solen wordt *hydrofoob* genoemd als water het oplosmiddel is en *lyofoob* als het om een willekeurige continue fase gaat. Deze woorden hebben een Griekse oorsprong, de uitgang 'foob' komt van $\phi\omega\beta\epsilon\omega$ = vreezen en drukt uit dat het gaat om stoffen die van nature niet oplossen, zodat er iets bijzonders aan de hand moet zijn om de deeltjes te beschermen tegen precipitatie. Zo behoren O/W emulsies tot de hydrofobe solen, W/O emulsies tot de lyofobe. Associatiekolloïden daarentegen bestaan uit moleculen die oplosbaar zijn en zij behoren tot de groep der *hydrofiele* of *lyofiele* kolloïden, afhankelijk of water dan wel een apolair medium het oplosmiddel is. De stam is hier $\phi\iota\lambda\epsilon\omega$ = liefhebben, een term die men overigens ook tegenkomt in woorden als filantroop en filatelist. Een heel belangrijke groep van hydrofiele of lyofiele kolloïden is die der opgeloste polymeren. Polymeren zijn moleculen die zo lang zijn dat ze ook afmetingen krijgen die hen tot 'kolloïd' bestempelen. De bovengegeven omschrijving is niet helemaal exact en volledig, maar dat hoeft misschien ook niet omdat niet iedereen precies hetzelfde onder kolloïden verstaat. We merken en passant op dat ook rook en mist kolloïden zijn met lucht in plaats van water als continue fase. Ook schuim wordt tot de kolloïden gerekend.

Wat de deeltjesgrootte betreft vormen kolloïden een groep tussen ware oplossingen (bestaande uit ionen en/of moleculen) en zg. *suspensies*, verdelingen van grove deeltjes in een vloeistof, zoals een schepje zand in een emmer water. In suspensies zijn de deeltjes zó groot dat ze onder invloed van hun gewicht naar beneden zakken.

Het verband tussen kolloïdchemie en grensvlakchemie zit vooral in het specifieke oppervlak. Omdat in hydrofobe solen de deeltjes zo

klein zijn vergeleken met de deeltjes in de droge poeders of de kristallen van dezelfde stof, hebben ze een enorm adsorptievermogen. Bovendien zijn er altijd wel mechanismen aan het werk die er toe leiden dat er dubbellagen rondom de deeltjes ontstaan, zoals behandeld in paragraaf 4.3. Zoals gezegd is dit tevens de sleutel tot het bestaansrecht van hydrofobe solen: als er rondom de deeltjes diffuse dubbellagen zijn, stoten ze elkaar af en is het sol stabiel in de kolloïdchemische zin, d.w.z. stabiel tegen aggregatie en precipitatie.

5.2 De deeltjesgrootteproblematiek

Omdat vooral tussen hydrofobe solen en de grensvlakchemie verbanden bestaan, zullen we ons daar vooral mee bemoeien. Een van de eerste, typisch kolloïdchemische vragen is hoe men kan vaststellen hoe groot de deeltjes zijn en wat voor vorm ze hebben. De deeltjes zijn om te beginnen zelden allemaal even groot; in het vakjargon van blz. 39: de meeste solen zijn heterodispers. Maar daar komt bij dat de deeltjes (bijna) altijd zo klein zijn dat ze beneden het oplossend vermogen van een gewone microscoop zijn en dus onzichtbaar. Gelukkig hebben we tegenwoordig de beschikking over elektronenmicroscopen en met dit instrument kan men vaak prachtige foto's maken van de kolloïdale deeltjes. Door op de foto's de aantallen deeltjes in bepaalde grootte-klassen te tellen kan men een *deeltjesgrootteverdeling* krijgen.

Er zijn nog wel andere technieken om zulke 'onzichtbare' deeltjes te 'zien' en één daarvan is die der *lichtverstrooiing*, een techniek die met name als kolloïdchemische techniek tot ontwikkeling is gekomen en waar we nu iets dieper op in zullen gaan. De basisgedachte is dat een kolloïdaal deeltje een er op vallende lichtstraal sterk naar alle kanten verstrooit. Figuur 31 illustreert dit. Eigenlijk heeft iedereen dit verschijnsel wel eens waargenomen.

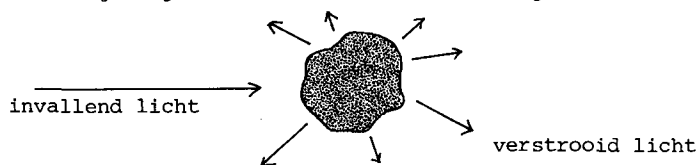


Fig. 31 *Verstrooiing door een soldeeltje*

Als zonlicht of een autolamp door een nevelige atmosfeer schijnen kan men de nevel 'zien'. Feitelijk neemt men dan het strooilicht waar. Dat is ook het geval als de zon door een kier tussen de gordijnen in een, overigens donkere, rokerige, kamer schijnt. Associatiekolloïden vertonen het verschijnsel ook zeer sterk. Verdunde zeepoplossingen verstrooien het licht nauwelijks, op het oog zijn ze volkomen transparant; is de concentratie echter boven de KMC dan wordt de oplossing op het oog troebel. Er zijn drie belangrijke eigenschappen van de lichtverstrooiing die voor de kolloïdchemie interessant zijn.

In de eerste plaats hangt de intensiteit van het strooilicht af

van het verschil in brekingsindex tussen deeltje en dispersiemiddel, of van het contrast daartussen, zo men wil. Voor hydrofobe deeltjes is dit contrast veel groter dan voor bijvoorbeeld polymerooplossingen. Deze laatste geven een veel diffuser beeld. Als men met een microscoop van boven naar beneden kijkt op een hydrofoob deeltje en men het licht niet, zoals gebruikelijk van onder, maar van opzij laat invallen (zoals in figuur 31), dan ziet men het zijdelings verstrooide licht als een twinkelend lichtpuntje tegen een donkere achtergrond. Zo'n optiek heet *ultramicroscoop* en het verschijnsel heet *Tyndall-effect*. Als de deeltjes klein genoeg zijn, kan men zo zelfs hun Brown-beweging direct waarnemen. Een tweede interessant punt is dat de mate van verstrooiing sterk van de golflengte van het licht afhangt, en wel wordt licht van lange golflengte (rood) minder sterk verstrooid dan kortgolvig licht (blauw). Men kan dit enigszins zien door een felle lichtbundel door flink verdunde melk te laten schijnen. De doorgaande bundel is dan enigszins roodachtig, terwijl men er, van opzij tegenaan kijkend een blauwe indruk van krijgt. Ook de atmosfeer vertoont dit verschijnsel. Avondrood is vooral sterk als de lucht vol deeltjes zit (druppeltjes of stof, bijvoorbeeld na een vulkanische uitbarsting). Men kijkt dan ongeveer in de richting van de zon. Kijkt men overdag naar de (wolkenloze) hemel dan is deze blauw gekleurd. Dat is niet omdat de atmosfeer vol met deeltjes zit, maar omdat door toevallige fluctuaties in de dichtheid telkens plaatselijke brekingsindexverschillen ontstaan, die weer aanleiding geven tot verstrooiing. Het derde belangrijke punt is dat de verstrooiing des te sterker is naarmate de deeltjes groter zijn. Hierop berust de methodiek om uit de lichtverstrooiing de (gemiddelde) grootte der deeltjes te meten. In de loop van de jaren werd deze techniek in sterke mate verfijnd en men mag deze thans als een der standaardtechnieken uit de kolloïdchemie zien. De theorie van de lichtverstrooiing is in belangrijke mate het werk van Rayleigh geweest.

De lichtverstrooiingstechniek is bepaald niet de enige typisch kolloïdchemische procedure om deeltjesgrootten te bepalen. Van de vele andere noemen we hier nog de *ultracentrifuge*, een uiterst snelle centrifuge, die zó snel roteert dat zelfs kolloïden uitzakken. Uit de snelheid waarmee dat gebeurt kan men de deeltjesgrootte weer bepalen: des te groter, des te sneller. De ultracentrifuge is ontwikkeld door de Zweed Svedberg en vindt tegenwoordig onder andere toepassing in de eiwitchemie (eiwitten zijn biologische hydrofiele kolloïden).

5.3 Stabiliteit

Onder stabiliteit in kolloïdchemische zin hebben we verstaan: 'stabiliteit tegen samenklonteren'. De vraag waarom een kolloïd stabiel is, ligt voor hydrofiele en hydrofobe kolloïden verschillend. Hydrofiele kolloïden zijn van nature in water oplosbaar en dus is er geen reden tot aggregatie, althans gaat die aggregatie niet verder dan in micellen. Factoren die de oplosbaarheid van stoffen in water beïnvloeden werden in hoofdstuk 2 besproken.

Thermodynamisch gezegd: bij gegeven temperatuur en druk is de vrije energie van de oplossing lager dan die van het dispersiemiddel en de droge stof apart. Dat is niet het geval met hydrofobe kolloïden. Zulke systemen zijn thermodynamisch niet stabiel en ze zouden dan ook spontaan aggregeren ('uitvlokken' of 'vlokken' in het kolloïdchemische jargon), ware het niet dat er diffuse dubbellagen rondom deze deeltjes aanwezig zijn, die voorkomen dat ze elkaar (te) dicht naderen. Is zo'n dubbellaag niet aanwezig dan kunnen de deeltjes nog sterisch gestabiliseerd zijn, zoals in figuur 17 is geïllustreerd. Het onderzoek naar deze beide stabilisatiemechanismen heeft de laatste decennia een enorme ontwikkeling doorgemaakt en de literatuur geeft overvloedige aantallen ingewikkelde formules. In het kader van dit boekje zij volstaan met twee opmerkingen. Als een hydrofoob sol sterisch gestabiliseerd is, zijn de deeltjes feitelijk omringd met een laagje hydrofiel materiaal. Hun stabiliteitsgedrag doet dan sterk denken aan dat van hydrofiele kolloïden. Zwevende deeltjes in zeewater, veel voedingsmiddelen en farmaceutische produkten zijn sterisch gestabiliseerde kolloïden. Als een hydrofoob sol door zijn dubbellaag - dus elektrisch - gestabiliseerd is, zal het vlokken als men deze dubbellaag weg zou kunnen nemen. Dat kan doordat men ingrijpt in het mechanisme dat verantwoordelijk is voor het ontstaan van de lading op het oppervlak of door het toevoegen van zouten. Het eerste verschijnsel ligt voor de hand: geen lading, dan ook geen tegenionen en dus geen dubbellaag. Men kan dit bijvoorbeeld bereiken door precies evenveel positieve als negatieve potentiaalbepalende ionen te doen adsorberen (zie blz. 60). Het tweede verschijnsel is eenvoudiger te doen, maar moeilijker om uit te leggen. Het komt er op neer, dat het opvoeren van de zoutconcentratie de diffuse dubbellaag steeds compacter - minder diffuus - maakt, zodat de deeltjes elkaar steeds dichter kunnen naderen zonder elkaars afstoting te voelen. Als de zoutconcentratie hoog genoeg is (als de zogenaamde vlokwaarde bereikt is) kunnen de deeltjes zó dicht bij elkaar komen, dat vanderwaalskrachten voldoende sterk zijn om ze tot aggregatie te brengen. Een voorbeeld moge dit illustreren. De zoutconcentratie van zeewater ligt flink boven de vlokwaarde van NaCl voor alle hydrofobe kolloïden. Het gevolg is, dat kolloïdaal materiaal dat door rivieren wordt aangevoerd, in de monding van die rivieren vlokt en precipiteert. Dit geeft aanleiding tot deltavorming. De deltavorming van de IJssel is na de aanleg van Afsluitdijk afgenomen doordat het zoutgehalte in het IJsselmeer allengs afnam. Dat er toch zwevende deeltjes in zeewater voorkomen, zelfs in de Dode Zee, moet dan wijzen op sterische stabilisatie. Dit voorbeeld, dat gemakkelijk met vele andere kan worden uitgebreid laat de belangrijke rol van de kolloïdchemie in ons dagelijks leven duidelijk zien.

Literatuur

In de meeste boeken over kolloïdchemie en fysische chemie wordt ook grensvlakchemie behandeld. Behalve dat bestaat er een aantal monografieën, die meestal het accent leggen op bepaalde onderdelen van de grensvlakchemie.

De volgende lijst kan dienen als een sleutel tot de literatuur.

- Adamson, A.W., 1976. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience. New York. 3e druk.
- Aveyard, R., D.A. Haydon, 1973. An introduction to the principles of Surface Chemistry. Cambridge University Press, Cambridge.
- Boer, J.H. de, 1953. The dynamical Character of Adsorption. The Clarendon Press, Oxford.
- Boys, C.V., 1959. Soap Bubbles. Dover.
- Davies, J.T., E.K. Rideal, 1961. Interfacial Phenomena. Academic Press, London.
- Moillet, I.L., B. Collie, W. Black, 1961. Surface Activity. Van Nostrand. Princeton N.J., Toronto, London, New York. 2e druk.
- Shaw, D.J., 1970. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth, London. 2e druk.

Register

absorptie 4
actieve kool 4
adsorbaat 4
adsorbens 4
adsorptie 3, 28, 32, 53
 chemische - 53
 fysische - 53
 negatieve - 7, 28, 61
 toepassingen van - 5, 6, 59
adsorptiechromatografie 59
adsorptie-energie 53
adsorptiehysterese 59
adsorptie-isotherm 53, 55
adsorptie van ionen 60
adsorptiewarmte 53
amfipolaire stof 30
apolair 21
associatiekolloïd 64
attractie (tussen kolloïdale
 deeltjes) 67

Bancroft, regel van - 40
BET-vergelijking 58
bevochtiging 2, 36
 toepassingen van - 47
Brunauer, Emmett en Teller,
 vergelijking van - 58

capillaire stijging 16
chemisorptie 53
chromatografie 27, 59
coalescentie 9, 36
condensatie 13
continue fase 11, 36

deeltjesgrootte (van kolloïden)
 64, 65
deltavorming 67
demiwater 62
desorptie 28
diffuse dubbellaag 31, 34, 37,
 38, 43, 61, 64, 67
digereren 12
dispersiemiddel 11, 36
drainage (van zeepvliezen) 41

druppelteller 17

eiwitten 66
electronenmicroscopie 65
emulsie 9, 23, 36, 47
entropie 8, 38
extractie 26

fagocytose 25, 48
filmdruk 50
flotatie 47
Freundlich, vergelijking van -
 56

gedispergeerde fase 11, 36
gel 33
Gibbs, wet van - 28
grenslaag, dikte van de - 24
grensvlakspanning 8, 28, 45,
 46
 getalwaarden van de - 24
 meting van de - 18
 moleculaire interpretatie
 van de - 23
grensvlak vrije energie 8, 12,
 53

Henry, wet van - 26
heterodispers 39, 65
homodispers 39
honingraatstructuur 41
hydrofiel 64
hydrofoob 64

ideale gaswet, tweedimensio-
 nale - 50
ionen, adsorptie van - 60
ionenwisselaar 62
ionenwisseling 61
isodispers 39

karnen 40

- katalyse, heterogene - 60
- Kelvin-effect 11, 12, 43
- kolloïd 64
- kookvertraging 13
- kristalliseren 2, 12
- kritieke micelvormingsconcentratie 31

- Langmuir, vergelijking van - 56
- Langmuirtrog 35, 50
- Laplace, wet van - 10, 11, 43, 44
- lichtverstrooiing 65, 66
- lyofiel 64
- lyofoob 64

- micel 30, 33, 48, 64
- mist 64
- moleculaire doorsnede 51, 55
- moleculaire interactie 19
- monolaag 35, 49, 51
 - toepassingen van - 51
- monolaagadsorptie 35, 55, 58
- multilaagadsorptie 58

- Nernst, verdelingswet van - 25

- omwisselingsadsorptie 62
- oppervlakteactieve stof 29, 34, 46
 - oppervlaktebepaling 55, 58, 61
 - oppervlaktespanning 8, 15, 45, 46
 - getalwaarden van de - 19
 - meting van de - 16
 - moleculaire interpretatie van de - 13
- oppervlakte vrije energie 8, 15

- papierchromatografie 27
- poederstabilisatie (van emulsies) 39
- polair 21
- polymeer, opgelost - 64
- potentiaalbepalend ion 60

- reiniging 35, 47, 48
- repulsie (tussen kolloïdale deeltjes)
 - electrostatistische - 37, 65
 - sterische - 38, 67
- rook 64

- schuim 40, 64
- schuimbreker 44
- smeervet 33
- sol 64
- solubilisatie 48
- specifiek oppervlak 4, 64
 - bepaling van het - 55, 58, 61
- spreidingsdruk 49, 50
- stabiliteit 64, 66
- stabiliteit van emulsies 24, 36, 47
- stabiliteit van hydrofiele solen 66
- stabiliteit van hydrofobe solen 64, 65, 67
- stabiliteit van schuimen 40
- stalagmometer 17
- sterische stabilisatie 38, 67
- suspensie 11, 64

- tegenion 37
- Tyndall-effect 66

- uitschudden 26
- uitvlokken 67
- ultracentrifuge 66
- ultramicroscop 66

- vanderwaalsattractie 20, 53, 67
- vanderwaalscompressie 42
- verdelingschromatografie 27
- verdelingswet 25
- veroudering (van een neerslag) 11
- vlokken 67
- vlokwaarde 67

- water 20
- randhoek 44

Young, vergelijking van - 45

Zeep 29, 33, 34