
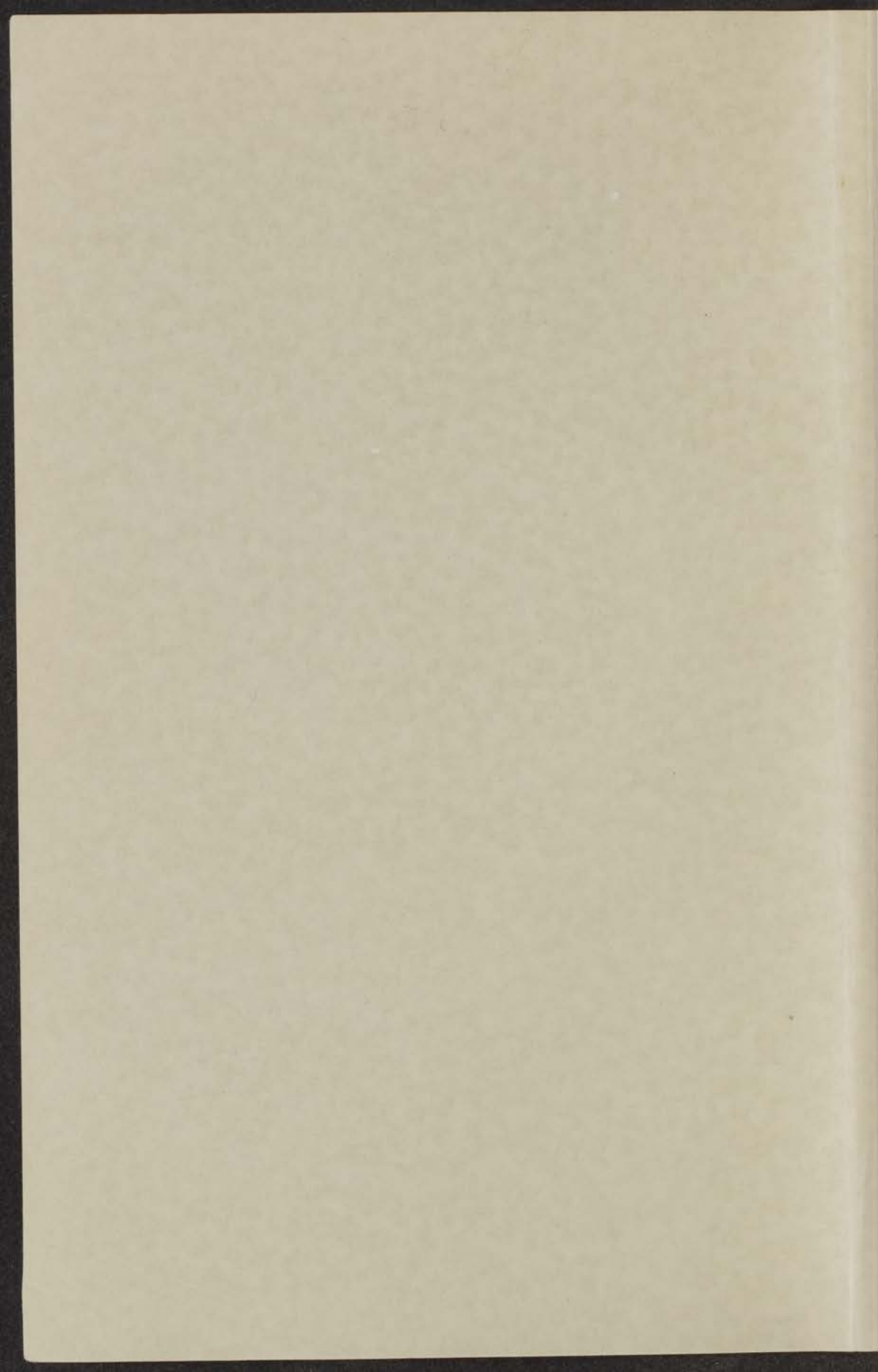


TRANSPORTPROCESSEN  
IN  
IONENWISSELAAR-MEMBRANEN



W. DORST



# TRANSPORTPROCESSEN

TRANSPORTPROCESSEN

IN

IONENWISSELAAR-MEMBRANEN

## PROEFSCHRIFT

TER VERLEGING VAN DE GRAAD  
VAN DOCTOR IN DE WET EN NATUURKUNDE AAN  
DE UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP ORDE VAN  
DE RECTOR MAGNIFICUS DE U. J. RIJSEN, HOOGLERAAR IN  
DE FACULTEIT DER WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN,  
TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE  
UIT DE RECHT TE VERLEGGEN OP  
WOENSDAG 10 MEI 1961 TE 11 UUR,  
DOOR

WIM DORST.

GEBOREN TE HAARLEM IN 1926

1961

DE WETENSCAPPELIJKE BOEK- EN COURANTENDRUKKERIJ - LOCHTEN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 309

1954

TRANSPORTPROCESSEN  
IN  
IONENWISSELAAR-MEMBRANEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD  
VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN  
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN  
DE RECTOR MAGNIFICUS DR. D. J. KUENEN, HOOGLERAAR IN  
DE FACULTEIT DER WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN,  
TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE  
UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN OP  
WOENSDAG 19 MEI 1965 TE 15 UUR  
DOOR

WIM DORST

GEBOREN TE HAARLEM IN 1932

1965

N.V. LOCHEMSCHE HANDELS- EN COURANTENDRUKKERIJ - LOCHEM

TRANSPORTPROCESSEN

IN

IONENWISSELAAR-MEMBRANEN

PROMOTOR: PROF. DR. A. J. STAVERMAN

PROEFSCHRIFT

DE VERBODING VAN DE GAAZ  
VAN DOOR IN DE WIL-EN-NATUURLIJKE AAN  
DE KANALISERINGEN TE LIDEN OF GAAZ VAN  
DE RECHTE MANDRIJTE OF O-1 KUNSTEN HOODZAAK IN  
DE FACILITEIT DER WERKZOME EN NATUURWETENSCHEP  
DE OVERSTAAN VAN DEN COMPLEET  
DEZELVE DE VERBODING OF  
WEDEROM IN HET HET IS GIE

DOOR

WIM DORST

GEWEN DE HAREN DE HET

1941

DE WETENSCHEP HANDELS EN ONDERZOEKINGEN - LOCUM

## INHOUD

HOOFDSTUK I. DOEL VAN HET ONDERZOEK	viii
1. Inleiding	9
2. Samenvatting van het onderzoek	10
HOOFDSTUK II. THEORIE	12
1. Bevestiging $L_2$	12
2. Tracerproeven	16
HOOFDSTUK III. EXPERIMENTEN TER BEPALING VAN $L_{21}$	17
1. Meetmethode en opstelling	17
2. Bepaling van $L_{21}$ , $L_{22}$ , $L_{23}$	17
3. Bepaling $L_{21}$	25
4. Vervolgende discussie van het resultaat	28
HOOFDSTUK IV. UITBREIDING VAN DE THEORIE	30
1. Algemeene beschouwingen	30
2. Trillingen	33
3. Uitbreidingen in $r_2$ (benaderd)	34
4. Uitbreidingen voor de eerste in $r_2$	36
HOOFDSTUK V. TRACERPROEVEN EN MEMBRAANSAMENSTELLING	38
1. Membran $D_{22}$	38
2. Bepaling $D_{22}$	41
3. Membransamenstelling	43
<i>Aan mijn ouders</i>	
HOOFDSTUK VI. RESULTATEN EN DISCUSSIE	45
1. Bepaling $r_2$ voor het onderzochte systeem	45
2. Bepaling $r_2$ voor een willekeurig ander systeem	49
CONCLUSIES	51
LITERATUUR	53
SUMMARY	55

PROMOTOR: PROF. DR. A. J. STAYERMAN

1954



## INHOUD

HOOFDSTUK I: DOEL VAN HET ONDERZOEK	blz.
1. Inleiding . . . . .	9
2. Samenvatting van het onderzoek . . . . .	10
HOOFDSTUK II: THEORIE	
1. Berekening $L_{ik}$ . . . . .	12
2. Tracerproeven . . . . .	16
HOOFDSTUK III: EXPERIMENTEN TER BEPALING VAN $L_{ik}$	
1. Membranen en oplossingen . . . . .	17
2. Bepaling van $L_{11}$ , $L_{12}$ , $L_{22}$ . . . . .	17
3. Bepaling $L_{33}$ . . . . .	25
4. Voorlopige discussie van het resultaat . . . . .	28
HOOFDSTUK IV: UITBREIDING VAN DE THEORIE	
1. Algemene beschouwingen . . . . .	30
2. Zelfdiffusie . . . . .	32
3. Uitdrukkingen in $r_{ik}$ (benaderd) . . . . .	33
4. Uitdrukkingen voor de osmose in $r_{ik}$ . . . . .	34
HOOFDSTUK V: TRACERPROEVEN EN MEMBRAANSAMEN- STELLING	
1. Meting $D_{22}$ . . . . .	38
2. Bepaling $D_{33}$ . . . . .	41
3. Membraansamenstelling . . . . .	43
HOOFDSTUK VI: RESULTATEN EN DISCUSSIE	
1. Berekening $r_{ik}$ voor het onderzochte systeem . . . . .	45
2. Berekening $r_{ik}$ voor een willekeurig ander systeem . . . . .	49
CONCLUSIES . . . . .	51
LITERATUUR . . . . .	53
SUMMARY . . . . .	55

INHOUD

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek werd uitgevoerd als onderdeel van het programma van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (F.O.M.), Werkgemeenschap voor Molecuulfysica.

Deze Stichting, waaraan de auteur als wetenschappelijk medewerker verbonden is, wordt financieel gesteund door de Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.).

HOOFDSTUK III. EXPERIMENTEN TER BEPALING VAN  $\lambda$

1. Metoede en opzet 17

2. Beschrijving van de opstelling 17

3. Beschrijving van de meetmethode 22

4. Theorie van de opstelling en de meetmethode 28

HOOFDSTUK IV. UITWERKING VAN DE THEORIE

1. Algemeen beschouwen 30

2. Uitwerking van de theorie 32

3. Uitwerking van de theorie in  $\lambda$  (bevestiging) 33

4. Uitwerking van de theorie in  $\lambda$  (aanname van de omvang van  $\lambda$ ) 34

HOOFDSTUK V. TRACERPROEVEN EN MEMBRAANEN

1. Membranen 38

2. Tracerproeven 41

3. Membranen 43

HOOFDSTUK VI. RESULTATEN EN DISCUSSIE

1. Beschrijving van de experimentele gegevens 45

2. Beschrijving van de theoretische resultaten 48

CONCLUSIE 51

LITERAATUUR 51

SUMMARY 52

## DOEL VAN HET ONDERZOEK

### 1. Inleiding

Ionenwisselaars hebben in de Scheikunde en daarbuiten reeds vele toepassingen gevonden. Zo gebruikt men ze bij scheiding van verschillende metaalionen<sup>1</sup>, waterzuivering<sup>2</sup>, membraanelektrodes<sup>3</sup>, elektrolyse<sup>4</sup> of als model voor biologische celwanden<sup>5</sup>.

Meestal bestaan deze stoffen uit polymeren welke elektrische ladingen dragen bv. polystyreensulfonzuur of geoxydeerd collodion<sup>6</sup>. Daarnaast worden dan vaak zwelmiddelen toegevoegd bv. polytheen terwijl ter verhoging van mechanische stabiliteit crosslinking wordt toegepast; in geval van styreenpolymerisatie is dit divinylbenzeen.

Zoals te verwachten is zal de diffusie in dergelijke materialen trager zijn dan in vrije oplossing. Bij het bestuderen van transportprocessen in ionenwisselaars kan men dan ook niet steeds refereren aan metingen met poreuze glasfilters. Niettemin blijken theorieën welke de ionenwisselaar als poreus filter opvatten praktisch soms vrij goed te voldoen<sup>7,8</sup>. Evenwel worden dan lastig verifieerbare onderstellingen gemaakt, speciaal wat betreft de tortuositeit der poriën<sup>9</sup> alsook het verband tussen elektrische- en diffusiemobiliteit, hetwelk gelijk zou moeten zijn aan dat in de vrije oplossing. Aannemelijk is, dat bij verdere daling der permeabiliteit de gezwollen ionenwisselaars het beste als éénfase systeem kunnen worden beschouwd.

Aangezien zich bij vrijwel alle transporten een stationaire toestand instelt zal het systeem ionenwisselaar-membraan/elektrolyt-oplossing wat betreft gemiddelde membraan-samenstelling gedefinieerd kunnen worden; immers deze verandert tijdens de meting niet, wel de concentratie van de buitenoplossing. Voor niet-evenwichtstoestand biedt in vele gevallen de thermodynamica der irreversibele processen, zoals ontwikkeld door Onsager<sup>10</sup>, de Groot, Mazur<sup>11</sup> e.a. een exacte beschrijving. Ze werd het eerst in zeer algemene vorm op membraantransport toegepast door Staverman<sup>12</sup>. Dit leidde tot macroscopische "permeabiliteiten" welke, zonder enige moleculaire aanname uitdrukkingen leveren voor meetbare membraangrootheden, zoals transportgetallen, concentratiepotentiaal en osmotische doorlaatbaarheid. Voor meting van deze laatste grootheid lenen zich ionenwisselaar-membranen, wegens hun hoge equivalent-concentratie aan elektrische ladingen, in het algemeen goed omdat de aan te leggen concentratie-gradiënten eveneens groot kunnen zijn.



Daarentegen blijken elektrokinetische verschijnselen waarvoor, eveneens uit de theorie van Staverman geheel nieuwe relaties volgen, lastiger meetbaar wegens de zeer hoge drukken welke met nauwelijks waar te nemen potentiaalverschillen corresponderen.

Staverman's theorie werd het eerst toegepast op een ionselectief membraan in elektrolytoplossingen door Lorimer, Boterenbrood en Hermans<sup>13</sup>. Bij directe meting verkregen elektrische transportgetallen bleken voor een beperkt concentratiegebied overeen te komen met waarden, berekend uit potentiaalmeting volgens de irreversibel/thermodynamische formule.

Een meer microscopische beschouwingwijze in termen van "moleculaire wrijvingscoëfficiënten" is door Spiegler gegeven<sup>14</sup>. Om deze te kunnen bepalen moet nu ook de inwendige samenstelling van het membraan bekend zijn. Daarbij wordt dan eveneens uitspraak gedaan over de vraag, of het membraan als één fase dan wel als tweefase/systeem moet worden opgevat. Immers in het laatste geval zal een deel der wrijvingscoëfficiënten dezelfde waarde hebben als in vrije oplossing.

Tussen macroscopische en microscopische transportgrootheden bestaat een mathematisch verband, immers de stromen door en drijvende krachten ter weerszijden van het membraan zijn in beide gevallen identiek. Wanneer dus de permeabiliteiten bekend zijn, berekent men op eenvoudige wijze de wrijvingscoëfficiënten. Evenwel blijken dergelijke resultaten wat hun nauwkeurigheid betreft doorgaans niet zeer betrouwbaar. Spiegler trachtte deze moeilijkheid te omzeilen met het invoeren van benaderingen waardoor de meestal onnauwkeurige transportmetingen van ongeladen moleculen vervangen kunnen worden door meer exacte tracerdiffusiegegevens. Daarbij zag hij echter over het hoofd, dat juist bij toepassing van de theorie op zelfdiffusie nieuwe onbekenden in de thermodynamische vergelijkingen optreden zoals door Laity<sup>15,16</sup> is aangetoond.

Vooral voor de compacte ionenwisselaars kunnen deze "zelffricties" aanzienlijk zijn. Dit blijkt dan ook uit het twijfelachtige resultaat, wanneer geprobeerd wordt zelfdiffusie uit andere transportgrootheden te berekenen<sup>17</sup>.

Vergelijking van microscopische transportgrootheden in membraan en vrije oplossing zou kunnen voeren tot conclusies omtrent specifieke verschillen tussen beide media. Tot dusver werd geen volledig stelsel frictiecoëfficiënten verkregen. Niettemin blijkt invoeren van fysisch meer gerechtvaardigde benaderingen via een vrijwel compleet stelsel wrijvingscoëfficiënten enig inzicht in een van de belangrijkste ionenwisselaarskenmerken – de selectiviteit – te geven.

## 2. Samenvatting van het onderzoek

Hoofdstuk II beschrijft het gedrag van een systeem, bestaande uit negatief membraan, water en keuzenzout d.m.v. permeabiliteiten  $L_{ik}$ , volgens Staverman's theorie.

In hoofdstuk III wordt de experimentele bepaling van respectieve permeabiliteiten ( $L_{ik}$ ) behandeld; tevens zijn uit de resultaten enkele kwalitatieve conclusies getrokken.

Hoofdstuk IV noemt allereerst de problemen welke ontstaan wanneer men de ontwikkelde theorie gaat toepassen op proeven met radiotracers. Rekening houdend hiermee blijkt ontwikkeling van een theorie noodzakelijk waarin transportgrootheden ( $r_{ik}$ ) voorkomen, onafhankelijk van het referentieschema. Vervolgens worden de in hoofdstuk II vermelde experimentele gegevens omgewerkt tot uitdrukkingen in  $r_{ik}$ . Tevens worden door Spiegler e.a. ingevoerde benaderingen gekritiseerd. Tenslotte volgen uitdrukkingen voor gewone en anomale osmose in  $r_{ik}$ .

Het volgende hoofdstuk geeft experimenten met tracers weer, alsmede bepaling van de membraansamenstelling. Beide zijn essentieel voor volledige beschrijving van het membraangedrag.

Het zesde hoofdstuk geeft de berekening van een stelsel benaderde  $r_{ik}$ . Het blijkt, dat de resultaten daarvan overeenstemmen met huidige opvattingen over polyelektrolyten en ook dat de opgestelde theorie alsmede gemaakte aannamen experimenteel worden bevestigd. Dit laatste volgt vooral uit elektroösmose-proeven.

## THEORIE

1. Berekening  $L_{ik}$ 

Voor de flux van component  $i$  door een ionselectief membraan geplaatst tussen twee elektrolytoplossingen I en II geldt de relatie<sup>12</sup>

$$J_i = - \sum_{k=1}^n L_{ik} d\bar{\mu}_k \quad (1)$$

waarin  $J_i$  de flux in molcm<sup>-2</sup>sec<sup>-1</sup> van component  $i$  bij constante temperatuur

$L_{ik}$  een "fenomenologische coëfficiënt"

$d\bar{\mu}_k$  het verschil in totale molale thermodynamische potentiaal tussen beide oplossingsfasen voor component  $k$

$n$  het aantal componenten.

Daar (1) blijkbaar ook geldt voor zeer kleine fluctuaties als drijvende kracht kan de vraag rijzen hoe  $J_i$  is gedefinieerd<sup>18</sup>. Men heeft nl. de mogelijkheden

$$J_i = \frac{\overline{\alpha_i(t) - \alpha_i(t+dt)}}{dt} \quad (2)$$

$$J_i = \frac{d\overline{\alpha_i}}{dt} \quad (3)$$

waarin  $\alpha_i$  fluctuaties en  $t$  de tijd voorstellen. Blijkbaar moet  $dt$  groot zijn t.o.v. de tijd tussen twee moleculaire botsingen doch klein vergeleken met de regressietijd van een fluctuatie, terwijl volgens Onsager's beginsel van microscopische reversibiliteit de tweede definitie steeds  $J_i = 0$  zou geven.

Anderzijds zullen, zoals Kirkwood<sup>19</sup> heeft opgemerkt de drijvende krachten  $d\bar{\mu}_k$  niet meer continu met de membraandikte veranderen bij discontinue  $L_{ik}$ . Dit blijkt, als we de reciproke relatie (1) opschrijven, nu met "wrijvingscoëfficiënten  $R_{ik}$ "

$$-d\bar{\mu}_k = \sum_{k=1}^n R_{ik} J_k \quad (4)$$

Voor discontinue  $R_{ik} (\sim L_{ik}^{-1})$  is er geen stationaire toestand meer.



Met gebruikmaking van (1) kan worden afgeleid<sup>10,11</sup>

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (5)$$

Bestaan de buitenoplossingen uit binaire elektrolyt en water, dan is  $n$  het aantal componenten gelijk 3. Uit (5) volgt dan, dat het systeem volledig gekarakteriseerd wordt door zes coëfficiënten  $L_{ik}$ .

Voor  $d\bar{\mu}_k$  geldt

$$d\bar{\mu}_k = d\mu_k + v_k dp + F z_k dE \quad (6)$$

waarin  $d\mu_k$  het verschil in chemische potentiaal voor component  $k$   
 $v_k$  het partieel molair volume in  $\text{cm}^3/\text{mol}$   
 $z_k$  de lading van component  $k$  (inclusief teken)  
 $dE$  het potentiaal-verschil over het membraan in volts en  
 $F$  de Faraday.

De elektrische stroomdichtheid  $I$  in  $\text{Acm}^{-2}$  wordt gegeven door

$$I = \sum_i F z_i J_i \quad (7)$$

Substitueren we (6) in (1)

$$J_i + \sum_k L_{ik} (d\mu_k + v_k dp) = -F dE \sum_k L_{ik} z_k = -F dE t_i L_E \quad (8)$$

Hierin zijn  $t_i$  en  $L_E$  resp. elektrisch transportgetal en elektrisch geleidingsvermogen in de membraanfase, daar (8) voor  $d\mu_k = dp = 0$  precies de wet van Ohm voorstelt. Daar in dat geval "macroscopisch" bovendien geldt

$$I = -\frac{\kappa}{d'} dE$$

waarin  $d'$  de membraandikte

$\kappa$  het membraangeleidingsvermogen in  $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , volgt uit (7)

$$L_E = \kappa/d' F^2 = \sum_i \sum_k L_{ik} z_i z_k \quad (9)$$

Substitutie van (7) in (8) levert tenslotte

$$I/FL_E = -F dE - \sum_k t_k (d\mu_k + v_k dp) \quad (10)$$

Elimineren van  $dE$  in (6) en (10) geeft

$$J_i = (t_i I/F) - \sum_k H_{ik} (d\mu_k + v_k dp) \quad (11)$$

waarin  $H_{ik} \equiv L_{ik} - t_i t_k L_E$ ;  $H_{ik} = H_{ki}$

Ingeval van éénwaardig kation 1, éénwaardig anion 2 en oplosmiddel (3) laat (11) zich schrijven als

$$J_1 = (t_1 I/F) - H_{11}(d\mu + v dp) - H_{13}(d\mu_3 + v_3 dp) \quad (12a)$$

$$J_2 = (t_2 I/F) - H_{22}(d\mu + v dp) - H_{23}(d\mu_3 + v_3 dp) \quad (12b)$$

$$J_3 = (t_3 I/F) - H_{13}(d\mu + v dp) - H_{33}(d\mu_3 + v_3 dp) \quad (12c)$$

waarin  $d\mu = d\mu_1 + d\mu_2$

$$v = v_1 + v_2$$

$$t_3 L_E = L_{13} - L_{23} \quad (\text{vgl. (8) voor } i=3)$$

De vergelijkingen (12) beschrijven zowel de gewone als de elektroösmose (resp.  $I=0$ ;  $\Delta\mu = dp=0$ ). Daarnaast heeft men dan nog de mogelijkheden  $J_3=0$  en  $dp=0$ .

Volgens Gibbs/Duhem is

$$d\mu_3 = -\frac{Mm}{1000} d\mu$$

waarin  $m$  de gemiddelde molaliteit van beide elektrolytoplossingen en  $M$  het moleculair gewicht van het oplosmiddel. Dit geeft met (12) voor  $I=dp=0$

$$J_1 = J_2 = J = -\frac{d'H'RT}{c} \left(1 + c \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c}\right) \frac{\partial c}{d'} \quad (13a)$$

$$J_3 = \frac{d'H_3'RT}{c} \left(1 + c \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c}\right) \frac{\partial c}{d'} \quad (13b)$$

waarin  $c$  de elektrolytmolaliteit, het midden houdend tussen die der buitenoplossingen,  $\gamma_{\pm}$  de gemiddelde molale activiteitscoëfficiënt van de elektrolyt,  $R$  de gasconstante in joule/mol/graad en  $T$  de absolute temperatuur.

De grootheden  $H'$  en  $H_3'$  zijn gedefinieerd als

$$H' \equiv L_{11} - t_1^2 L_E - \frac{mM}{1000} (L_{13} - t_1 t_3 L_E) \equiv L_{22} - t_2^2 L_E - \frac{mM}{1000} (L_{23} - t_2 t_3 L_E) \quad (14a)$$

$$H_3' \equiv \frac{mM}{1000} (L_{33} - t_3^2 L_E) - L_{13} + t_1 t_3 L_E \equiv \frac{mM}{1000} (L_{33} - t_3^2 L_E) - L_{23} + t_2 t_3 L_E \quad (14b)$$

De vergelijkingen (13) beschrijven het transport van oplosmiddel en elektrolyt door het membraan onder invloed van een concentratieverschil  $dc$ .

Anderzijds heeft men

$$J = -P \frac{\Delta c}{d'} \quad (15)$$

$$J_3 = P_3' \frac{\Delta c}{d'}$$

als macroscopische, fenomenologische vergelijkingen voor permeatie van elektrolyt en oplosmiddel door het membraan onder invloed van een concentratie-



verschil  $\Delta c$ . Deze relaties refereren direct aan osmose-experimenten en geven de respectieve permeabiliteiten  $P$  en  $P'_3$  voor elektrolyt en oplosmiddel.

Daar de gemeten fluxen voor het onderzochte membraan steeds recht-evenredig met de aangebrachte concentratiegradiënten bleken te zijn, mogen we voor het geval van steady state permeatie het membraan als volgt opsplitsen

$$c_I/M/c_I + dc_I/M/c_I + 2dc_I/M/ \dots c_{II} - dc_{II}/M/c_{II}$$

$$c_{II} - c_I = \Delta c$$

Elk submembraan  $M$  is dus oneindig dun. Combineren we (13), (15) en (16)

$$P = \frac{d' H' RT}{c} \left( 1 + c \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c} \right) \quad (17)$$

$$P'_3 = \frac{d' H'_3 RT}{c} \left( 1 + c \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial c} \right) \quad (18)$$

Vergelijking (10) geeft voor  $dp = I = 0$  en anion-reversibele elektrodes

$$\Delta E = - (2RT/F) \int_I^{II} (t_1 - mMt_3/1000) \partial \ln a \quad (19)$$

Hierin is  $\Delta E$  dus de membraanpotential;  $a$  de activiteit van de buitenoplossing. Wanneer nu de membraanpotential  $\Delta E$  voor gegeven  $a_I/a_{II}$  bekend is, levert (19) - voor bekende  $t_3 - t_1$  en  $t_2$ .

Modeltheoretische alternatieven voor (19) zijn de formules van Michaëlis<sup>20</sup> en Meyer/Sievers<sup>21</sup>. De eerste heeft echter het nadeel, dat mobiliteiten in het membraan worden gebruikt welke lastig te bepalen zijn daar men niet weet of het membraangeleidingsvermogen zich op eenvoudige lineaire wijze uit de mobiliteiten der aanwezige ionen laat samenstellen. De tweede formule maakt gebruik van ionenconcentraties in het membraan. Dit gaat met verwaarlozing van activiteit-coëfficiënten, hetgeen ingeval van laagporeuze membranen in geconcentreerde elektrolytoplossingen zeker ongeoorloofd is. Voorts is de nauwkeurigheid in het bepalen van de membraansamenstelling doorgaans veel te gering om activiteitscorrecties met succes te kunnen invoeren. De formule van Michaëlis lijkt t.o.v. die van Meyer/Sievers nog in het voordeel, omdat men daarin eventueel elektroösmotische correcties zou kunnen aanbrengen.

Vergelijking (19) maakt, samen met (8), (9), (17) en (18) de berekening van vijf  $L_{ik}$  mogelijk met behulp van een benadering welke in hoofdstuk VI verder wordt gefundeerd.

De bijbehorende metingen zijn dus:

elektrisch geleidingsvermogen (vgl. (9))

elektrische transportgetallen (vgl. (19) ( $dp=0$ ) en vgl. (11) voor  $d\mu = dp=0$ )

osmose van water en zout (vgl. (17) en (18)). ( $\Delta p = I = 0$ ;  $\Delta \mu \neq 0$ )

## 2. Tracerproeven

Daar zelfdiffusie-metingen doorgaans worden uitgevoerd bij  $dp = dE = 0$  geldt daarvoor (vgl. (1))

$$J_i = - \sum_k L_{ik} d\mu_k$$

Beschouwt men transport van soort  $i$  en het bijbehorend isotoop (\*) dan is

$$\begin{aligned} -J_i &= L_{ii} d\mu_i + L_{i*} d\mu_* \\ -J_* &= L_{i*} d\mu_i + L_{**} d\mu_* \end{aligned}$$

en ook

$$J_i = -J_*$$

$$d\mu_* = - \frac{c_i}{c_*} d\mu_i$$

Hieruit volgt

$$J_i = -d\mu_i (L_{ii} - (c_i/c_*) L_{i*}) = - \frac{RTdc_i}{c_i} (L_{ii} - (c_i/c_*) L_{i*})$$

Bovendien is

$$J_i = -J_* = -P \frac{dc_i}{d'} = P \frac{dc_*}{d'}$$

Combinatie van beide laatste vergelijkingen geeft

$$P = \frac{RTd'}{c_i} (L_{ii} - (c_i/c_*) L_{i*})$$

Uit de gemeten tracerpermeabiliteit  $P$  kan men dus in het algemeen geen fenomenologische coëfficiënt  $L_{ii}$  bepalen; wel volgt de belangrijke kwalitatieve conclusie, dat de gemeten "fenomenologische coëfficiënt" steeds kleiner is dan de corresponderende uit proeven zonder tracers.

In hoofdstuk IV zullen we zien, dat tracerexperimenten beter beschreven kunnen worden met frictiecoëfficiënten  $r_{ik}$  in plaats van permeabiliteitscoëfficiënten  $L_{ik}$  en dat men daarbij door geschikte extrapolatie ook uit deze experimenten  $r_{ik}$ -waarden kan verkrijgen.

## EXPERIMENTEN TER BEPALING VAN $L_{ik}$

### 1. Membranen en oplossingen

Voor alle metingen werd een homogeen membraan gebruikt, geleverd door Centraal Laboratorium TNO, Delft. Het bestond uit de Na-vorm van gesulfoneerd polystyreen, gezwollen met polytheen. De crosslinking bedroeg 0,1% (divinylbenzeen), het watergehalte 50% en de uitwisselingscapaciteit 0,8 meq per g vochtig, gezwollen membraan, dat 0,034 cm dik was.

De elektrolytoplossingen waren NaCl p.a. (Merck) in gedestilleerd water (specifieke weerstand  $5 \times 10^5$  ohm cm). Membranen werden geconditioneerd door ongeveer een dag schudden in de vereiste zoutoplossing.

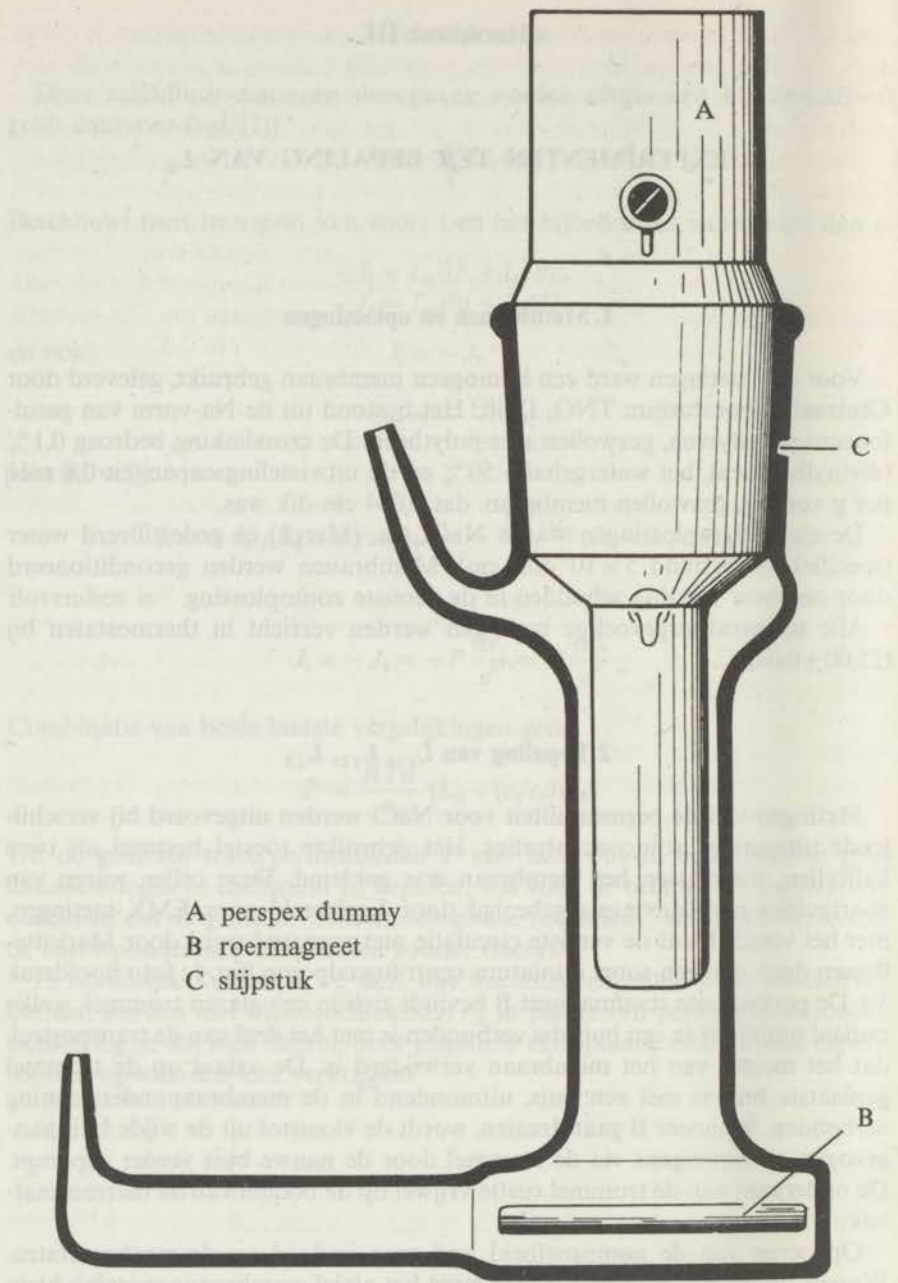
Alle temperatuurgevoelige metingen werden verricht in thermostaten bij  $(25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ .

### 2. Bepaling van $L_{11}$ , $L_{12}$ , $L_{22}$

Metingen van de permeabiliteit voor NaCl werden uitgevoerd bij verschillende uitwendige zoutconcentraties. Het gebruikte toestel bestond uit twee halfcellen, waartussen het membraan was geklemd. Deze cellen waren van soortgelijke constructie als gebezigd door Lorimer<sup>13</sup> voor EMK-metingen, met het verschil, dat de vereiste circulatie niet verzorgd werd door Mariotteflessen doch met een soort miniatuur centrifugaalpomp (fig. 1; foto hoofdstuk V). De permanente staafmagneet B bevindt zich in een glazen trommel, welke radiaal uitmondt in een buis die verbonden is met het deel van de transportcel, dat het meeste van het membraan verwijderd is. De axiaal op de trommel geplaatste buis is met een buis, uitmondend in de membraanondersteuning verbonden. Wanneer B gaat draaien, wordt de vloeistof uit de wijde buis aangezogen en vervolgens via de trommel door de nauwe buis verder gepompt. De onderkant van de trommel rustte vrijwel op de bodem van de thermostaatbak.

Opvoeren van de pompsnelheid had geen invloed op de meetresultaten. Wegens de geringe membraandikte werd het actief membraanoppervlak klein gehouden ( $0,5 \text{ cm}^2$ ). Derhalve strekte het permeatieproces zich over één à twee weken uit, wanneer een meetbare concentratieverandering in de celhelften werd verlangd. Bijzondere eisen worden bij een dergelijk apparaat





- A perspex dummy
- B roermagneet
- C slijpstuk

Figuur 1

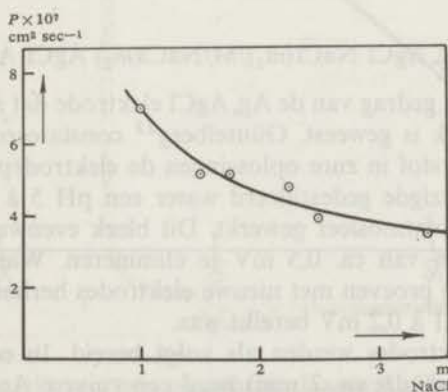
gesteld aan de pomp aandrijving; deze bestond uit roterende magneten onder de thermostaat, waarin het toestel was opgesteld, juist op de plaats, waar zich de roerders R bevonden. Tussen de aanzuigopening van de pomp en de transportcel bevond zich een driewegkraan (zie ook foto, hoofdstuk V). Deze had een tweeledig doel. Ten eerste kon hierdoor de apparatuur gemakkelijk worden gevuld en geleegd, mede omdat alle verbindingen tussen diverse onderdelen uit polytheenslang bestonden. Bovendien kon in het stuk van de kraan, dat niet in het stromingscircuit was opgenomen, het vloeistofniveau zo worden geregeld dat het voor beide celhelften gemiddeld even hoog stond. Zodoende staat dus vrijwel geen hydrostatische druk op het membraan ( $dp=0$ ), hooguit is deze 1 cm  $H_2O$ , hetgeen neerkomt op een  $vdP$ -term van 0,02 Joule/mol, d.i. verwaarloosbaar t.o.v. de gebruikelijke  $d\mu$ -term. De concentraties werden conductometrisch bepaald, direct nadat uit beide celhelften monsters waren genomen. Wat de stoptijd van het proces aangaat, maakt men zo een geringe fout; eveneens wat betreft de begintijd. Immers uit de Fourier-oplossing van de diffusievergelijking volgt (zie voor betekenis van de symbolen ook het vorige hoofdstuk)

$$c = c_1 + (c_{II} - c_I) \frac{x}{d} + \sum_j A_j \exp\left(-\frac{\pi^2}{(d')^2} P k^2 t\right) \sin(k\pi x/d')$$

Hierin is  $x$  de plaats in het membraan en  $t$  de tijd. Stelt men voor een stationaire toestand de eis

$$\pi^2 P t = 10(d')^2$$

dan volgt daaruit onder de gegeven omstandigheden als tijd nodig om deze conditie te bereiken ca.  $10^3$  sec. d.i. juist de opwarmtijd van het toestel in de thermostaat.



Figuur 2

In afzonderlijke proeven werd gevonden, dat tijdens het osmoseproces geen pH veranderingen optreden, welke gevaar voor de conductometrie zouden

kunnen opleveren. Immers in principe heeft men met het altijd enigszins geleidende aqua dest. (vanwege  $H^+$ ) een bi-ionisch systeem.

Correcties werden gemaakt voor volumeverandering van oplossingen tijdens de NaCl-permeatie, alsmede voor osmotisch watertransport dat tevoren gemeten was met een capillair-methode (zie hieronder). Voor vrijwel alle soorten membranen zal de waterflux een bijdrage tot de (schijnbare) zoutflux leveren.

De resultaten, berekend volgens (15) staan uitgezet in fig. 2. Blijkbaar neemt de permeabiliteit  $P$  voor NaCl af met toenemende zoutconcentratie boven 1 molaal.

Aangenomen wordt dat  $P_{NaCl}$  enigermate afneemt of constant blijft bij dalende zoutconcentratie beneden 1 molaal daar  $P_{H_2O}$  dan zeer snel toeneemt (zie onder) en geen grote verandering werd waargenomen voor de zoutflux, on gecorrigeerd voor watertransport in dit concentratiegebied. Een dergelijk verloop van zoutpermeabiliteit met concentratie is eerder waargenomen door Manegold en Viets<sup>22</sup>.

Volgens definitie (14a) moeten  $t_1$ , het transportgetal voor het positieve ion alsmede het membraangeleidingsvermogen  $L_E$  bekend zijn om  $L_{11}$  te kunnen berekenen.

Daar de meting van  $t_1$  langs directe weg in het algemeen onzeker is<sup>13</sup> wordt aan de indirecte, membraan-potentiaal-methode (19) de voorkeur gegeven. Het gebruikte toestel was, behoudens introductie van elektrodes identiek aan het bovenbeschrevene.

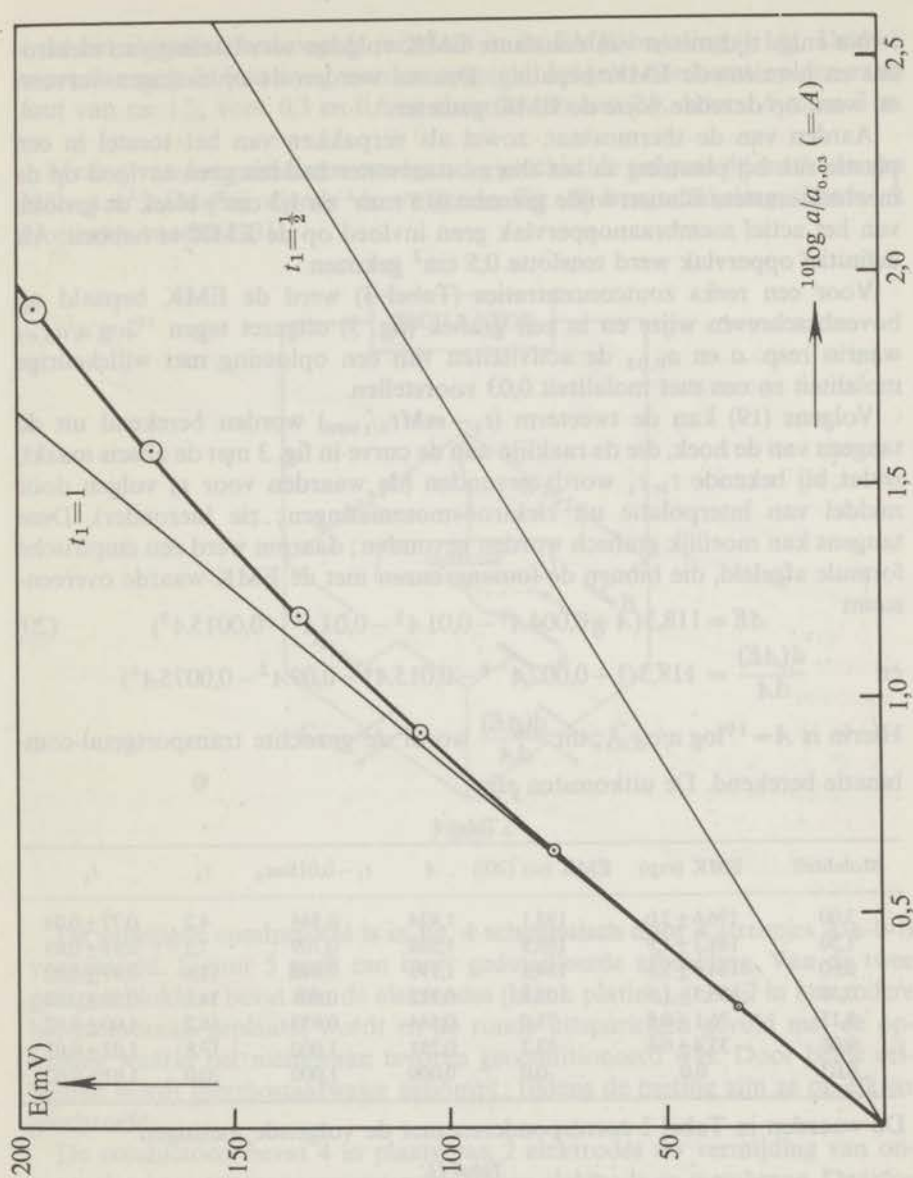
De voornaamste bron van moeilijkheden bij EMK-metingen in een cel van het type



is het onaangenaam gedrag van de Ag, AgCl elektrode dat al meermalen voorwerp van onderzoek is geweest. Güntelberg<sup>23</sup> constateerde, dat zelfs uiterst geringe sporen zuurstof in zure oplossingen de elektrodepotentiaal beïnvloeden. Daar het gebezigde gedestilleerd water een pH 5 à 6 had, werd enige malen in een stikstofatmosfeer gewerkt. Dit bleek evenwel weinig te helpen, om stoorpotentialen van ca. 0,5 mV te elimineren. Wanneer de storingen optraden werden de proeven met nieuwe elektrodes herhaald totdat overeenstemming binnen 0,1 à 0,2 mV bereikt was.

De Ag, AgCl elektrodes werden als volgt bereid. In een capillair glazen buisje (diameter inwendig ca. 2 mm) werd een zuivere Ag-draad (1 mm diameter) gestoken die aan één kant gedraaid was tot een spiraal (lengte 10 mm, diameter 5 mm). De draad werd in het capillair vastgekit met zwarte lak. Nadat de aldus verkregen elektrode grondig gereinigd was met 98%  $H_2SO_4$ , werd ze door elektrolyse in 0,3 N p.a. HCl gedurende  $\frac{1}{2}$  uur (stroomdichtheid





Figuur 3

3 à 4 mA cm<sup>-2</sup>) bedekt met een paarsbruin laagje AgCl en vervolgens enige tijd in de NaCl-oplossing bewaard, waarin ze tijdens de meting zou staan. Op deze wijze bereide elektrodes hebben het voordeel van eenvoudige fabricage en voldoen in de praktijk even goed als die, welke volgens de cyanide-oxydemethode zijn vervaardigd<sup>24</sup>.

Na enige tijd meten van constante EMK volgden verwisseling van elektrodes en hernieuwde EMK bepaling. Daarna werden de oplossingen ververst en werd op dezelfde wijze de EMK gemeten.

Aarden van de thermostaat, zowel als verpakken van het toestel in een plastic zak bij plaatsing in het thermostaatwater hadden geen invloed op de meetuitkomsten. Binnen wijde grenzen (0,8 mm<sup>2</sup> en 1,3 cm<sup>2</sup>) bleek de grootte van het actief membraanoppervlak geen invloed op de EMK te hebben. Als definitief oppervlak werd tenslotte 0,5 cm<sup>2</sup> gekozen.

Voor een reeks zoutconcentraties (Tabel I) werd de EMK bepaald op bovenbeschreven wijze en in een grafiek (fig. 3) uitgezet tegen <sup>10</sup>log *a/a*<sub>0,03</sub> waarin resp. *a* en *a*<sub>0,03</sub> de activiteiten van een oplossing met willekeurige molaliteit en een met molaliteit 0,03 voorstellen.

Volgens (19) kan de tweeterm (*t*<sub>1</sub> - *mMt*<sub>3/1000</sub>) worden berekend uit de tangens van de hoek, die de raaklijn aan de curve in fig. 3 met de abscis maakt, zodat, bij bekende *t*<sub>3</sub>, *t*<sub>1</sub> wordt gevonden (de waarden voor *t*<sub>3</sub> volgen door middel van interpolatie uit elektroösmosemetingen; zie hieronder). Deze tangens kan moeilijk grafisch worden gevonden; daarom werd een empirische formule afgeleid, die binnen de foutengrenzen met de EMK-waarde overeenstemt

$$\Delta E = 118,3(A + 0,004A^{\frac{1}{2}} - 0,01A^{\frac{3}{2}} - 0,03A^3 - 0,0015A^5) \quad (20)$$

en 
$$\frac{d(\Delta E)}{dA} = 118,3(1 + 0,002A^{-\frac{1}{2}} - 0,015A^{\frac{1}{2}} - 0,09A^2 - 0,0075A^4)$$

Hierin is *A* = <sup>10</sup>log *a/a*<sub>0,03</sub>; uit  $\frac{d(\Delta E)}{dA}$  wordt de gezochte transportgetal-combinatie berekend. De uitkomsten zijn

Tabel I

Molaliteit	EMK (exp)	EMK (uit (20))	<i>A</i>	<i>t</i> <sub>1</sub> - 0,018 <i>mt</i> <sub>3</sub>	<i>t</i> <sub>3</sub>	<i>t</i> <sub>1</sub>
3,00	196,6 ± 2,0	195,1	1,924	0,544	4,2	0,77 ± 0,03
1,50	168,3 ± 1,9	169,9	1,586	0,709	7,3	0,91 ± 0,03
0,60	134,4 ± 1,6	134,1	1,199	0,840	11,6	0,97 ± 0,02
0,30	106,3 ± 1,5	105,8	0,922	0,906	14,3	0,98 ± 0,02
0,15	76,1 ± 0,8	75,0	0,644	0,953	16,2	1,00 ± 0,02
0,06	33,4 ± 0,6	33,2	0,281	1,000	17,8	1,02 ± 0,02
0,03	0,0	0,0	0,000	1,000	20,0	1,01 ± 0,02

De waarden in Tabel I corresponderen met de volgende metingen

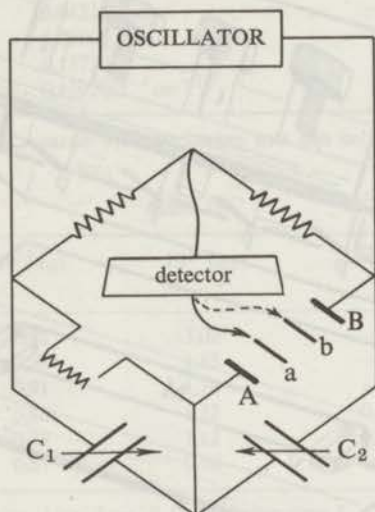
Tabel II

<i>m</i> <sub>1</sub> (NaCl)	<i>m</i> <sub>2</sub> (NaCl)	EMK (mV)
3,00	1,50	28,3 ± 0,1
1,50	0,60	33,9 ± 0,3
0,60	0,30	28,1 ± 0,1
0,30	0,15	30,2 ± 0,7
0,15	0,06	42,7 ± 0,2
0,06	0,03	33,4 ± 0,6



In het algemeen bedroeg de meetfout in de EMK-bepaling  $\pm 1\%$ . Daarbij moet dan nog de fout in  $t_3$  worden opgeteld, hetgeen neerkomt op een extra fout van ca.  $1\%$  voor 0,3 en 0,6 m alsmede een van  $2\%$  voor 1,5 m en 3 m.

Meting van het geleidingsvermogen  $L_E$  geschiedde volgens de methode van Hills e.a.<sup>25</sup> Daarbij diende de volgende (fig. 4) brugschakeling (Leeds & Northrup, model 1931).



Figuur 4

De gebezigde conductocel is in fig. 4 schematisch door 4 streepjes A-a-b-B voorgesteld. Figuur 5 geeft een meer gedetailleerde afbeelding. Van de twee perspex blokken bevat één de elektrodes (blank platina), terwijl in het andere het membraan geplaatst wordt en de ronde uitsparingen gevuld met de oplossing waarin het membraan tevoren geconditioneerd was. Door beide celhelften wordt thermostaatwater gepompt; tijdens de meting zijn ze op elkaar geschroefd.

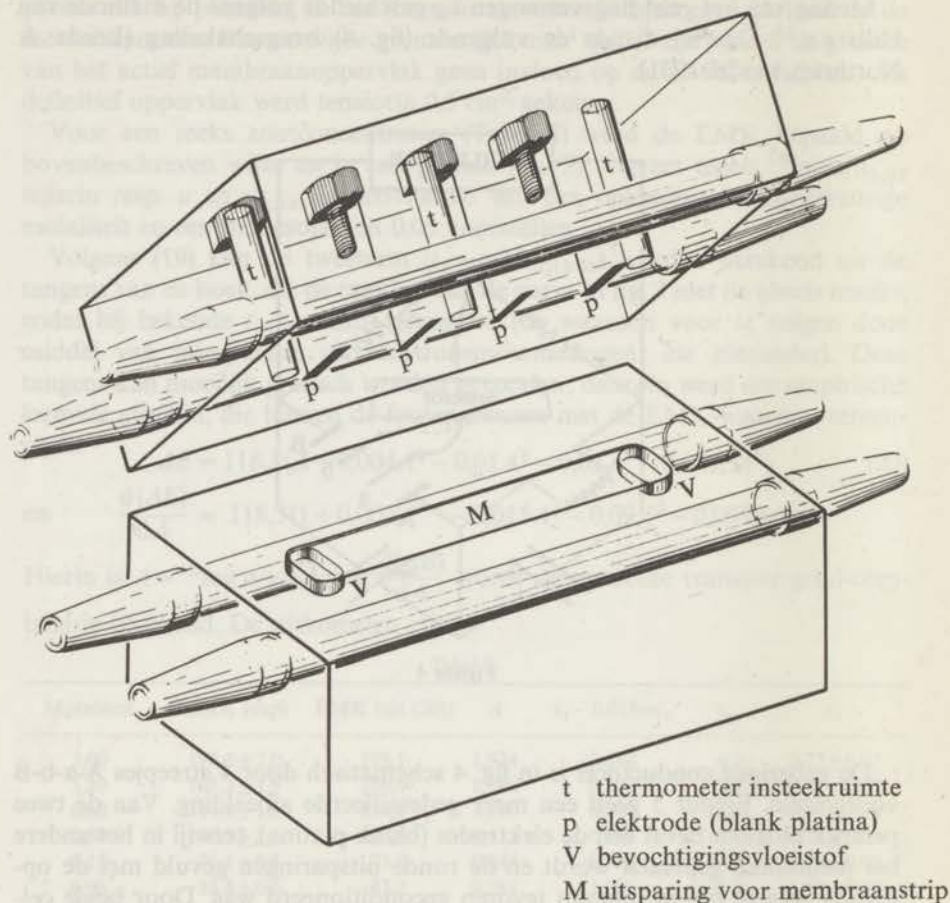
De conductocel bevat 4 in plaats van 2 elektrodes ter vermijding van oncontroleerbare overgangsweerstanden tussen elektrode en membraan. Daartoe wordt zodanig gemeten, dat eerst elektrode a en daarna b tot stroomloos hoekpunt van de brug worden gemaakt; tevens verwisselt men in het laatste geval de aansluitingen A,B. Voor de weerstanden  $R$  geldt dan

$$R_a + X + R_{Aa} = R_{aB} + Y$$

$$X + R_{Ab} = R_b + Y + R_{Bb}$$

waarin  $X$ ,  $Y$  de onbekende contactweerstand aan elektrodes A, B. Trekt men de vergelijkingen van elkaar af dan ontstaat

$$R_a + R_b = 2R_{ab}$$



Figuur 5

Toepassing van dezelfde procedure op een met conditioneer-oplossing gevulde cel geeft tenslotte

$$k_{\text{membr}} = \frac{R_{ab}^{\text{NaCl}}}{R_{ab}^{\text{membr}}} k_{\text{NaCl}}$$

Bij hoge zoutconcentraties bleek het nodig de capaciteit  $C_1$  met 1000 à 5000 pF te vergroten.

Tabel III geeft de resultaten

Tabel III

molaliteit NaCl	spec. geleidingsvermogen NaCl-oplossing	spec. geleidingsvermogen membraan
0,0450	0,00497	0,00662
0,1055	0,01119	0,00816 (0,0080)
0,2311	0,02309	0,00998
0,4500	0,04217	0,01390
1,0556	0,08800	0,02131
2,2540	0,15730	0,03420
2,9989	0,18930 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	0,04307 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

De tussen haakjes geplaatste waarde werd verkregen met een cel volgens Manecke en Bonhoeffer<sup>26</sup>.

Tabel IV

molaliteit NaCl-oplossing	$10^{10} L_{11}$	$10^{11} L_{22}$	$10^{11} L_{12}$	$10^{10} L_{13}$
3,42	0,98	3,09	—	5,36
2,50	0,93	1,85	—	5,28
2,25	0,91	1,74	—	5,44
1,75	0,86	1,32	0,1	6,00
1,50	0,78	1,12	0,2	5,60
1,00	0,67	0,94	0,5	5,68

Alle  $L_{ik}$  zijn uitgedrukt in  $\text{Joule}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ . De waarden voor  $L_{12}$  hebben slechts één decimaal vanwege de proeffouten.

De coëfficiënten  $L_{11}$ ,  $L_{12}$  en  $L_{22}$  worden nu gevonden met (9) en (14a) (Tabel IV). Daarbij maken we de veronderstelling (zie vgl. (8) en ook hoofdstuk VI)

$$t_3 L_E \approx L_{13}$$

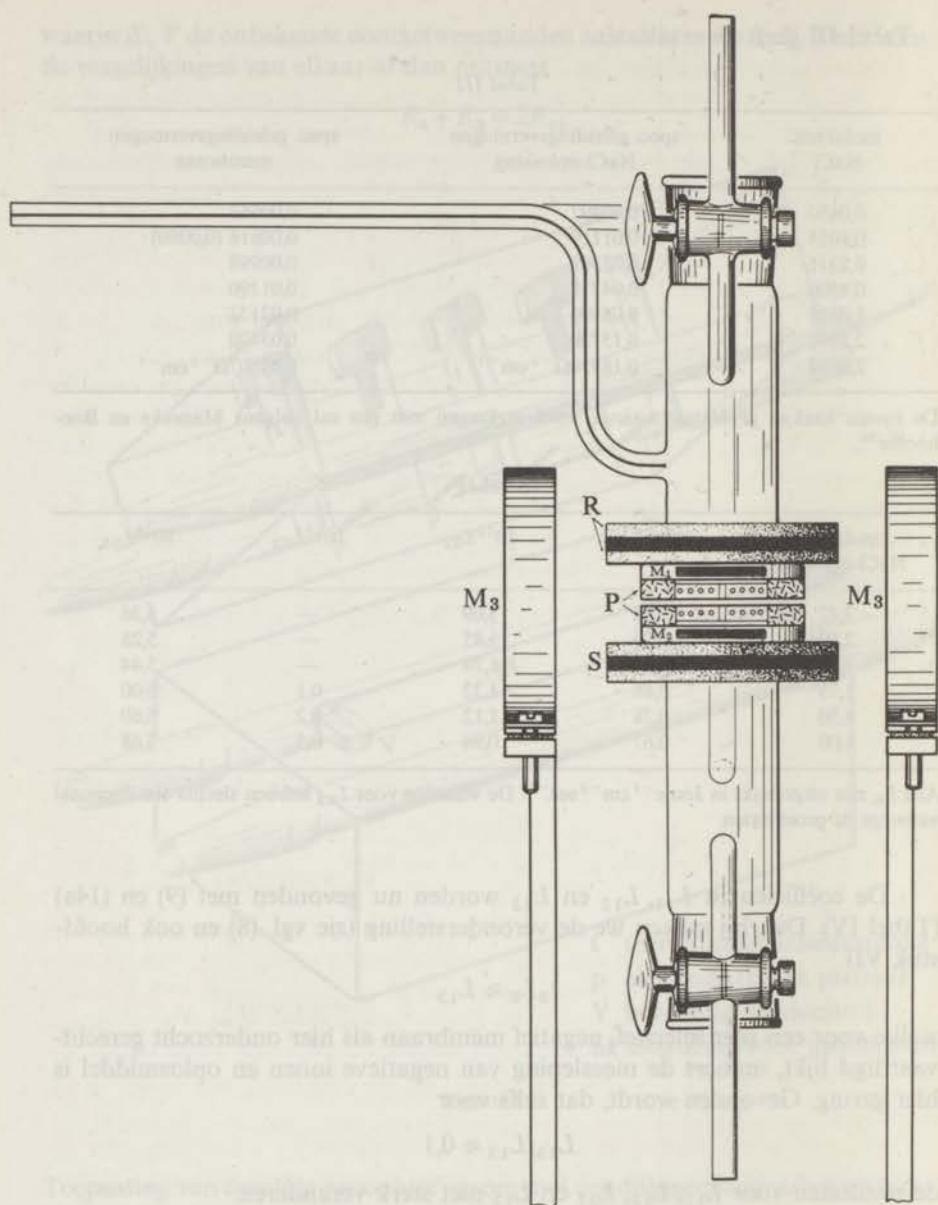
welke voor een zeer selectief, negatief membraan als hier onderzocht gerechtvaardigd lijkt, immers de meesleping van negatieve ionen en oplosmiddel is hier gering. Gevonden wordt, dat zelfs voor

$$L_{23}/L_{13} \approx 0,1$$

de resultaten voor  $L_{11}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{22}$  en  $L_{13}$  niet sterk veranderen.

### 3. Bepaling $L_{33}$

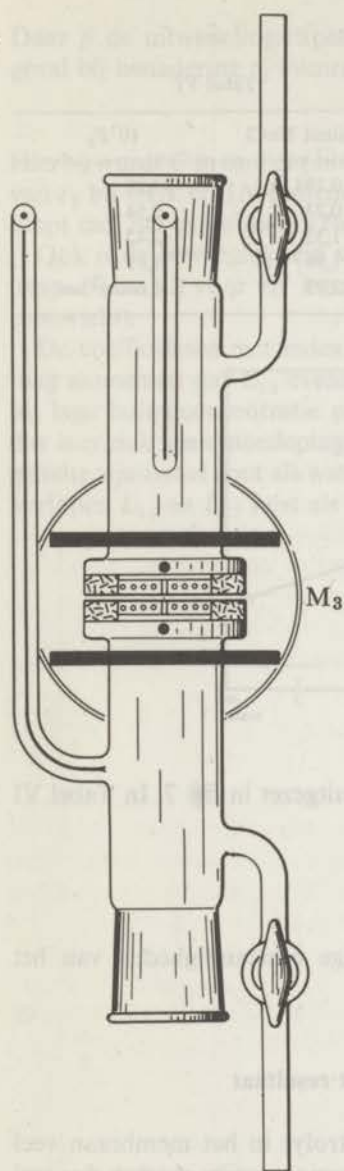
Zowel gewone als elektroösmose van water werden gemeten met het in fig. 6 afgebeelde toestel; in het laatste geval waren de slijpstukken van elek-



Figuur 6

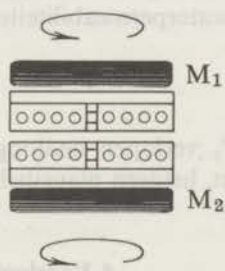
trodes voorzien. De kathode bestond uit Ag-draad, waarop gesmolten AgCl; de anode uit Ag-plaat. Alleen bij gewone osmose was roeren van invloed op het watertransport en dan slechts ingeval van wegnemen der roercapaciteit;





- R rubber ring
- S stalen ring
- M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> magn. roerders
- P perspex ring

M<sub>3</sub>

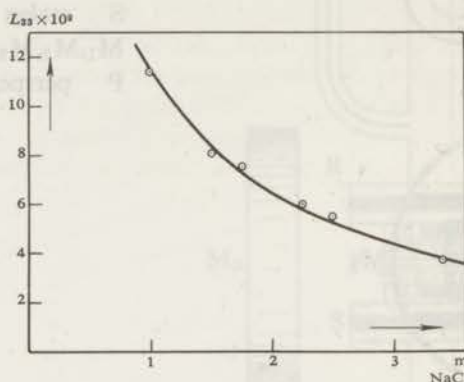


Figuur 6

dit halveerde de waterflux ongeveer. Het bleek van zeer groot belang de capillairen, waarmee het transport gemeten werd, tot vlak voor de proef vochtig te houden; alleen dan konden reproduceerbare metingen worden verkregen.

Tabel V geeft de resultaten voor  $t_3$ .

Tabel V		Tabel VI	
$m_{\text{NaCl}}$	$t_3$	molaliteit NaCl	$10^7 P_3$
0,028	16,2	0,194	7,28
0,106	19,3	0,73	3,54
0,98	9,3	1,32	2,42
1,88	6,6	1,94	1,81
3,30	3,5	2,93	1,64 cm <sup>2</sup> /sec



Figuur 7

Uit (14b) volgen voor  $L_{33}$  de waarden, zoals uitgezet in fig. 7. In Tabel VI staan de waterpermeabiliteiten, verkregen uit

$$J_3 = P_3 \frac{\Delta c_3}{d'}$$

$L_{33}$  en  $P_3$  verlopen analoog met de uitwendige omstandigheden van het membraan, hetgeen plausibel is.

#### 4. Voorlopige discussie van het resultaat

Blijkbaar is de "diffusie-coëfficiënt" van elektrolyt in het membraan veel lager dan in de buitenoplossing. Eventueel aanwezige poriën moeten dus wel zeer nauw zijn. Dit blijkt ook nog uit Tabel V, wanneer het verloop van  $t_3$  met de buitenconcentratie vergeleken wordt met hetgeen uit een sponsmodel te voorspellen is. Volgens Kobatake<sup>27</sup> geldt nl. voor de variatie van  $t_3$  met de buitenconcentratie  $C$

$$t_3 = \text{const. } C^{-1} \ln \frac{\beta}{C + \beta}$$

Daar  $\beta$  de uitwisselingscapaciteit van het membraan voorstelt, is voor ons geval bij benadering  $t_3$  evenredig met

$$C^{-1} \ln(C+1)^{-1}$$

Hierbij wordt  $C$  in mol per liter uitgedrukt. We vinden dus voor de verhouding van  $t_3$  bij 0,1N en 1N buitenconcentratie de waarde  $\frac{4}{3}$ , hetgeen bepaald niet klopt met het experiment (Tabel V).

Ook is de beweeglijkheid voor  $\text{Na}^+$  veel kleiner dan die in vrije oplossing (resp. 10 en 50) voor 1N interne zoutconcentratie (dit volgt uit het Donnan-evenwicht).

De coëfficiënten met index 2 zijn het meest concentratie-afhankelijk. Men mag aannemen dat  $L_{23}$  evenzo varieert met de concentratie als  $L_{12}$ . Immers bij lage buitenconcentratie passeert vrijwel geen zout door het membraan, dus is er ook geen meesleping van species 2 met species 1 of 3; bij hoger zoutgehalte zijn zowel zout als waterflux klein, wat hetzelfde gevolg heeft. Blijkbaar verlopen  $L_{12}$  en  $L_{23}$  juist als  $P_{\text{NaCl}}$ ; ze vertonen dus een maximum.

## UITBREIDING VAN DE THEORIE

## 1. Algemene beschouwingen

Aan het eind van hoofdstuk II is reeds gesproken over problemen welke optreden als men gewone transportprocessen wil volgen met radiotracers. Hoewel het mogelijk is, met coëfficiënten  $L_{ik}$  alle soorten permeatie van een membraansysteem te beschrijven, kan men dan toch over de concentratieafhankelijkheid van deze grootheden nog weinig zeggen, omdat de moleculaire betekenis ervan onbekend is. In ieder geval is gebleken (hoofdstuk III) dat ze zeer sterk concentratie-afhankelijk kunnen zijn, zodat men slechts gemiddelde waarden zou kunnen gebruiken.

Een nieuw soort fenomenologische coëfficiënten werd voor het eerst door Onsager<sup>28</sup> ingevoerd in een algemene theorie over diffusieprocessen. Keren we vgl. (1) om<sup>28</sup> dan is

$$-\frac{\Delta\mu_i}{\Delta x} = \sum_{k=1}^n R_{ik} J_k \quad (R_{ik} = R_{ki}) \quad (21)$$

waarin  $R_{ik}$  een "wrijvingscoëfficiënt",  $\Delta x$  de membraandikte corresponderend met verschil in thermodynamische potentiaal  $\Delta\mu_i$ . Deze  $R_{ik}$  hebben boven de  $L_{ik}$  het voordeel, dat ze veel minder met de concentratie blijken te variëren, daarentegen het nadeel, dat ze niet op evenzo doorzichtige wijze met het experiment samenhangen.

$$\text{Voor } J_k \text{ geldt} \quad J_k = c_k v_k$$

waarin  $c_k$  de concentratie in het membraan;  $v_k$  de gemiddelde lineaire snelheid van component  $k$ . Blijkbaar is volgens Duhem/Margules

$$0 = \sum_{i,k} R_{ik} c_i J_k \quad (22)$$

en geldt algemeen

$$\sum_{k=1}^n R_{ik} c_k = 0 \quad (22a)$$

Combineren<sup>15</sup> we (21) en (22a) dan ontstaat

$$\frac{\Delta\mu_i}{\Delta x} = \sum_{k=1}^n R_{ik} c_k (v_i - v_k) \quad (23)$$

waarin geen  $R_{ii}$  voorkomen.



De  $R_{ik}$  in (23) stellen blijkbaar de wrijvingskracht voor uitgeoefend door een deeltje  $k$  op een deeltje  $i$  bij snelheidsverschil 1 cm/sec. Het zijn dus moleculaire grootheden, in tegenstelling tot de  $L_{ik}$ . Hiermee hangt samen dat voor bepaling van  $R_{ik}$  de samenstelling van het membraan, uitgedrukt in  $c_i$ ,  $c_k$  bekend moeten zijn.

De entropieproductie  $\Delta S$  wordt mede bepaald door interactie van passerende deeltjes met de membraanmatrix. Geven we aan de componenten van het te onderzoeken systeem dezelfde indexen als tevoren (index 1 voor het kation, anion index 2, water index 3) dan stellen we in het vervolg de dissipatie tussen deeltjes 1, 2 en 3 en de matrix, zoals deze uit (23) volgt resp. voor door de fenomenologische coëfficiënten  $R_{14}$ ,  $R_{24}$  en  $R_{34}$ . Daar in het algemeen geldt, dat  $v_4=0$  is, komen deze grootheden niet voor in (21).

Uit de tweede hoofdwet volgt, dat in het algemeen  $R_{14}$  negatief is. Omdat werken met negatieve grootheden soms extra kans op rekenfouten geeft, definiëren we een nieuw stelsel coëfficiënten<sup>29</sup>.

$$-\nabla\mu_i = \sum_{k=1}^n r_{ik}c_k(v_i - v_k) \quad (24)$$

waarin  $k$  dus van 1 tot 4 loopt voor een membraan in binaire elektrolytoplossing. Blijkbaar is

$$r_{ik} = -R_{ik}; \quad r_{ik} = r_{ki}$$

als

$$\nabla\mu_i = \frac{\Delta\mu_i}{\Delta x} \quad (24a)$$

Deze  $r_{ik}$  hebben evenals de  $R_{ik}$  het voordeel dat ze niet afhangen van het gekozen referentieschema voor de snelheden. Bij de  $L_{ik}$  is dit niet het geval. De grootheid  $\mu_i$  is een lokale gradiënt in de thermodynamische potentiaal, corresponderend daarmee dat moleculaire wrijvingscoëfficiënten  $r_{ik}$  worden ingevoerd. Aangezien we in het vervolg steeds de snelheid van de membraanmatrix = 0 stellen ( $v_4=0$ ), mogen we schrijven  $r_{i4}c_4 = f_{i4}$ . Immers  $r_{i4}$  komt dan alleen voor in combinatie met  $c_4$  en  $f_{i4}$  stelt voor de wrijving uitgeoefend door de membraanmatrix op een molecule  $i$  bij snelheid één cm/sec.

Op grond van (1) en (24a) is evident, dat relaties bestaan tussen  $L_{ik}$  en  $r_{ik}$  ( $f_{ik}$ ) immers stromen en drijvende krachten zijn in beide gevallen dezelfde. Ze werden het eerst afgeleid door Spiegler<sup>14</sup> op grond van meer mechanische beschouwing en luiden voor een 3-component systeem.

$$\begin{aligned} d' L_{11} &= (c_1^2/d'') \cdot (M_{22}M_{33} - M_{23}^2) \\ d' L_{12} &= (c_1c_2/d'') \cdot (M_{13}M_{23} + M_{12}M_{33}) \end{aligned} \quad (25)$$

en desgelijks voor de overige  $L_{ik}$  door passende permutatie van indices. In (25) is

$$M_{ik} = c_i c_k r_{ik} = c_i f_{ik}$$

$$M_{ii} = \sum_j M_{ij}; \quad i \neq j$$

$$d'' = M_{11} M_{22} M_{33} - M_{11} M_{23}^2 - M_{22} M_{13}^2 - M_{33} M_{12}^2$$

Deze relaties gebruikend verkrijgt men een eenvoudig en overzichtelijk verband tussen  $r_{ik}$  en experimentele grootheden waarbij evenwel de concentraties in het membraan bekend moeten zijn.

## 2. Zelfdiffusie

Tracerpermeabiliteit wordt gewoonlijk gemeten onder de volgende condities in de oplossingen I en II ter weerszijden van het membraan

$$c_i^{\text{II}} = c_i^{\text{I}} + c_5$$

of omgekeerd. De index 5 slaat op radioactief isotoop. Vrijwel steeds is  $c_5/c_i \ll 1$ . Daar geldt

$$J_i = c_i v_i = -D_{55} \nabla c_i = -J_5 = D_{55} \nabla c_5 = -c_5 v_5$$

$$v_i = -(D_{55}/c_i) \cdot \nabla c_i; \quad v_5 = -(D_{55}/c_5) \cdot \nabla c_5$$

is  $v_i/v_5 \ll 1$ .

Wegens idealiteit van isotoopoplossingen

$$-\nabla \mu_5 = -(RT/c_5) \cdot \nabla c_5 = RT v_5 / D_{55} \quad (26)$$

Hierin is  $D_{55}$  de gemeten tracerdiffusiecoëfficiënt welke bij afwezigheid van isotoopeffecten gelijk is aan de zelfdiffusie-coëfficiënt van het onderzochte ion  $i$ .

Uit (26) valt op te maken, dat de maat waarin de concentratie wordt uitgedrukt niet van belang is. We zullen als rekengrootheid gebruik maken van het "molair volume" van het membraan, gelijk aan dat van water, dus  $18 \text{ cm}^3$ . De concentraties  $c_i$  worden dan in mol per  $\text{cm}^3$  uitgedrukt.

Voor  $i=5$  vinden we uit (24) en (26)

$$RT/D_{55} = r_{51}c_1 + r_{52}c_2(1 - v_2/v_5) + r_{53}c_3 + f_{54}$$

Aangezien componenten 5 en 2 bij zelfdiffusie van  $^{36}\text{Cl}$  chemisch identiek zijn, is  $D_{55} = D_{22}$  en  $r_{5i} = r_{i5} = r_{i2}$ ;  $f_{54} = f_{24}$ . In verband met het bovenstaande krijgen we

$$RT/D_{22} = r_{12}c_1 + r_{22}c_2 + r_{23}c_3 + f_{24} \quad (27)$$

Zoals uit (27) blijkt, doen ook termen  $r_{ii}X_i$  hun intree in het fenomenologische systeem. Dit werd door Spiegler over het hoofd gezien, in zijn meer macro-

scopisch/mechanische beschouwing. Kiest men voor een negatief membraan de diffusie van het co-ion (index 2) als experimenteel gegeven dan zal in het algemeen de term  $r_{22}c_2$  uit (27) minder gewicht in de schaal leggen dan de overeenkomstige voor tegeniondiffusie ( $r_{11}c_1$ ). Eventuele benaderingen zijn dan minder gewaagd. Het is wat dat betreft eigenaardig, dat juist de co-ionen-diffusie bij de meeste onderzoekers zo weinig aandacht heeft.

### 3. Uitdrukkingen in $r_{ik}$ (benaderd)

In het gegeven geval verwaarlozen we  $f_{34}$ . Dit wordt aannemelijk als we bedenken, dat in het algemeen de waterpermeabiliteiten, evenredig met  $f_{34}^{-1}$  bij lage buitenconcentraties van de elektrolytoplossing zeer hoge waarden bereiken. Voor een meer kwantitatieve rechtvaardiging van deze aanname zij verwezen naar hoofdstuk VI.

Voor benaderingen in  $r_{ik}$  zijn er de mogelijkheden

$$r_{12} = 0$$

$$r_{13} = 0$$

$$r_{23} = 0$$

corresponderend met de relaties

$$L_{13}L_{23} = L_{12}L_{33} \quad (a)$$

$$L_{12}L_{23} = L_{22}L_{13} \quad (b)$$

$$L_{12}L_{13} = L_{11}L_{23} \quad (c)$$

Substitutie van verkregen  $L$ -waarden in (a) levert een  $L_{23}$  in de orde van  $10^{-10}$  joule $^{-1}$  cm $^{-2}$  sec $^{-1}$  hetgeen in vergelijking met  $L_{13}$ , wel eens te hoog kon zijn voor een selectief membraan (zie resultaten vorig hoofdstuk). Immers de interactie-coëfficiënten  $L_{ik}$  zijn evenredig met de concentraties van de in het spel zijnde deeltjes. Bovendien blijkt  $r_{12} = 0$ , naast  $f_{34} = 0$  te voeren tot waarden voor  $f_{14}$ , onafhankelijk van de buitenconcentratie (dit is te concluderen wanneer men  $L_{11}$  uitschrijft volgens (25) en vergelijkt met het experimentele resultaat). Evenwel verandert de vorm van het matrixpolymeer door toevoegen van zout, zodat de elektrostatistische interactie 1-4 alleen daardoor al gewijzigd wordt.

Benadering (b) is wegens  $L_{23} < L_{13}$  (bij een selectief membraan) en de voor  $L_{12}$  en  $L_{22}$  gevonden waarden zeer onwaarschijnlijk.

Het is niet uitgesloten dat (c) geldt in ons speciale geval. De coëfficiënten  $r_{i3}$  verschillen met  $r_{12}$  daarin dat ze niet oneindig groot worden, als de elektrolytconcentratie naar nul gaat<sup>30</sup>. Daarnaast evenwel wordt waarschijnlijk  $r_{23} \ll r_{13}$  als de concentratie van 2 veel lager wordt dan die van 1, zoals in ons geval. Dit hoeft niet in te houden dat dan ook  $f_{24} \ll f_{14}$  is, want het polymeer draagt elektrische ladingen, het oplosmiddel niet.



Met (c) en  $f_{34} \rightarrow 0$  vinden we voor de elektroösmose uit (25) bij verwaarloosbare  $L_{23}$  m.b.v. (8)

$$L_E/t_3 L_E = L_{11}/L_{13} = t_3^{-1} = c_1/c_3 + f_{34}/f_{13} \quad (28)$$

Bij de afleiding van (28) is ondersteld dat  $L_E \approx L_{11}$  is; dit blijkt experimenteel gerechtvaardigd (Tabel IV, hoofdstuk III).

Met  $r_{23} = f_{34} = 0$  volgt uit (25)

$$c_1/d' L_E \approx c_1/d' L_{11} = f_{14} + r_{12} c_2 (1 - c_1 L_{23}/c_2 L_{13}) \quad (29)$$

Daar tijdens meting van het geleidingsvermogen voor elektriciteit het oplosmiddel zich verplaatst terwijl dit bij zelfdiffusie niet zo is kan men principieel geen  $L_{11}$ -waarde verkrijgen uit tracerproeven volgens de Nernst/Einstein-formule. Het referentie-schema kan in beide gevallen verschillen<sup>31</sup>. Bovendien worden in de formule voor  $D_{ii}$  coëfficiënten  $r_{ii}$  geïntroduceerd. Om soortgelijke redenen kan uit  $D_{22}$  met (27) geen betrouwbare waarde voor  $L_{22}$  volgen. Alleen in het uitzonderlijke geval dat slechts  $f_{14}$ ,  $f_{24}$  en  $f_{34}$  meetellen zouden dergelijke relaties tussen (25) en (27) gerechtvaardigd zijn. In de praktijk gemeten permeabiliteiten, bv.  $P_{\text{NaCl}}$  (hoofdstuk III) zijn voor een ionenwisselaar vaak twee grootte-orde kleiner dan in vrije oplossing. Geeft men nu alle fricties  $r_{ik}$  ( $k \neq i$ ) de waarde, die ze in vrije oplossing hebben, d.i. vat men het membraan volgens een poriënmodel op dan moet dus  $L_{22}$  uit  $D_{22}$  berekenbaar zijn, hetgeen voor het onderzochte systeem niet uitkomt<sup>32</sup>. Hieruit volgt de belangrijke conclusie, dat ons membraan als een gel moet worden beschouwd.

Uit (25) en (8) volgt voor de membraanselectiviteit (zie ook Tabel IV)

$$-\frac{t_2}{t_1} \equiv \frac{L_{22} - L_{12}}{L_{11} - L_{12}} \approx \frac{L_{22} - L_{12}}{L_{11}} = (c_2/c_1 f_{24}) \cdot (f_{14} + (1 - c_2/c_1) r_{12} c_2) \quad (30)$$

waarin wederom  $f_{23}$  en  $f_{34}$  verwaarloosbaar zijn verondersteld. Voorts is  $f_{21}$  t.o.v.  $f_{24}$  verwaarloosd.

#### 4. Uitdrukkingen voor de osmose in $r_{ik}$

Vergelijking (21) laat zich voor het onderzochte systeem schrijven als

$$-\frac{\Delta\mu_1}{\Delta x} = R_{11}J_1 + R_{12}J_2 + R_{13}J_3 \quad (31a)$$

$$-\frac{\Delta\mu_2}{\Delta x} = R_{12}J_1 + R_{22}J_2 + R_{23}J_3 \quad (31b)$$

$$-\frac{\Delta\mu_3}{\Delta x} = R_{13}J_1 + R_{23}J_2 + R_{33}J_3 \quad (31c)$$

Voor gewone osmose is  $J_1 = J_2 = J$  (geen elektrische stroom). Uit het stelsel vergelijkingen (31) volgt dan  $(\Delta\mu_{12} = \Delta\mu_1 + \Delta\mu_2)$ .

$$-\Delta x NJ / \Delta\mu_{12} = R_{33} + \frac{n_e}{n_3} (R_{13} + R_{23}) \quad (32)$$

$$-\Delta x NJ_3 / \Delta\mu_3 = R_{11} + R_{22} + 2R_{12} + \frac{n_3}{n_e} (R_{13} + R_{23}) \quad (33)$$

waarin  $n_3$  de gemiddelde waterconcentratie in oplossing  
 $n_e$  de gemiddelde elektrolytconcentratie in oplossing.

$N$  is gedefinieerd als

$$N = R_{33}(R_{11} + R_{22} + 2R_{12}) - (R_{13} + R_{23})^2 \quad (34)$$

Stellen we in (24)  $\nabla\mu_i = \frac{\Delta\mu_i}{\Delta x}$  dan is

$$c_1 R_{11} = c_2 r_{12} + c_3 r_{13} + f_{14} \quad R_{12} = -r_{12} \quad (35a)$$

$$c_2 R_{22} = c_1 r_{12} + c_3 r_{23} + f_{24} \quad R_{13} = -r_{13} \quad (35b)$$

$$c_3 R_{33} = c_1 r_{13} + c_2 r_{23} + f_{34} \quad R_{23} = -r_{23} \quad (35c)$$

Substitutie van de vergelijkingen (35) in de definitie van  $N$  toont aan dat deze grootheid positief is voor

$$c_1/c_2 + c_2/c_1 - 2 \geq 0$$

hetgeen steeds geldt. Uit (35) en (33) volgt

$$-NJ / \nabla\mu_{12} = r_{13}(c_1/c_3 - n_e/n_3) + r_{23}(c_2/c_3 - n_e/n_3) + f_{34}/c_3 \quad (36)$$

Ingeval het rechterlid van (36) negatief is, vindt elektrolyttransport tegen de activiteitgradiënt in plaats. Voor ionenwisselaars zijn er de mogelijkheden  $c_2/c_3 < n_e/n_3$  (kationselectief) of  $c_1/c_3 < n_e/n_3$  (anionselectief). Dus gelden als condities voor anomaal elektrolyttransport resp.  $r_{23} \gg r_{13}$  of omgekeerd. Voor zuren of basen is de kans op dergelijke verschijnselen dus groot.

Een soortgelijk resultaat als (36) werd reeds door Schlögl<sup>36</sup> verkregen uit modelbeschouwingen. Vergelijking (22) leert echter dat anomaal elektrolyttransport niet noodzakelijkerwijs samenhangt met hoge permeabiliteit voor oplosmiddel, zoals gesuggereerd door deze auteur. Immers de waterflux  $J_3$  kan normaliter al hoog genoeg zijn om een positieve  $\Delta S$  te verzekeren ondanks tekenomkeer van een - kleine -  $J$ .

Vergelijking (33) geeft een gecompliceerder formule

$$-NJ_3 / \nabla\mu_3 = r_{12}(c_1/c_2 + c_2/c_1 - 2) + r_{13}(c_3/c_1 - n_3/n_e) + f_{24}/c_2 + r_{23}(c_3/c_2 - n_3/n_e) + f_{14}/c_1 \quad (37)$$

Anomale oplosmiddelflux treedt op als het rechterlid van (37) negatief is.



Ingeval van ionenwisselaars bevat (37) blijkbaar steeds twee termen welke niet merkbaar bijdragen. Voor een kationwisselaar zijn meestal de laatste twee termen in het rechterlid te verwaarlozen ten opzichte van de tweede en derde term, omdat voor compacte systemen  $f_{14} < f_{24}$  (zie hieronder) en  $c_1 > c_2$ ; bovendien geldt voor de meeste een-eenwaardige zouten  $r_{23} < r_{13}$  en  $c_3/c_2 \approx n_3/n_e$  zelfs bij vrij lage concentraties omdat aan de Donnan-relatie heel dikwijls niet wordt gehoorzaamd<sup>37</sup> (zie ook Tabel X). Zolang dus maar geen extreem lage  $c_3$  optreedt<sup>38</sup> is anomaal transport minder waarschijnlijk. Dezelfde redenering geldt, mutatis mutandis, voor anionwisselaars.

Uit (37) volgt dat voor kleine  $r_{13}$  in ons speciale geval ( $c_3/c_1 \ll n_3/n_e$ ; negatief membraan) een zeer hoge oplosmiddelpermeabiliteit gaat optreden. Inderdaad blijkt experimenteel, dat met HCl als elektrolyt de waterpermeabiliteit ongeveer 10 maal zo hoog is als in NaCl-oplossingen. Dit werd nagegaan met het toestel, afgebeeld in fig. 8.

Het principe van deze apparatuur is analoog aan dat van het toestel gebruikt voor water-osmose tussen NaCl-oplossingen. Het membraan bevindt zich tussen beide flenzen F, waaraan tevens een ophangstatief (st.) is bevestigd. In de capillairen I en II wordt het watertransport gemeten. Regeling van de vloeistofstand daarin geschiedt via kranen  $K_1$  en  $K_2$ . De conductocel dient om eventueel abnormaal elektrolyttransport, dat op zijn beurt van invloed zou kunnen zijn op het watertransport, te registreren. Er werd evenwel niets van dien aard geconstateerd. Daar deze cel niet van een genormaliseerd slijpstuk was voorzien, stak ze in een perspex conus P, welke op het glazen gedeelte van het toestel was gekit. De aandrijving van roeders R vond evenzo plaats als bij het toestel voor NaCl-osmose. Het gehele toestel bevindt zich tijdens de meting in een oliethermostaat op  $(25.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ .

Voor membranen met zowel positieve als negatieve matrix-lading, zoals men ze vaak in biologische systemen aantreft, waar kationen en anionen verschillende wegen kunnen gaan, worden relaties verkregen tussen ionaire diffusie en andere transportprocessen<sup>39</sup>. In dit geval zou Spiegler's benadering  $r_{11} = r_{12} = r_{22} = 0$  kunnen gelden. Voor sterk gezwollen polyamfolyten is

$$c_3/c_1 = c_3/c_2 = n_3/n_e \approx 1$$

terwijl  $N$  bij benadering gelijk wordt aan

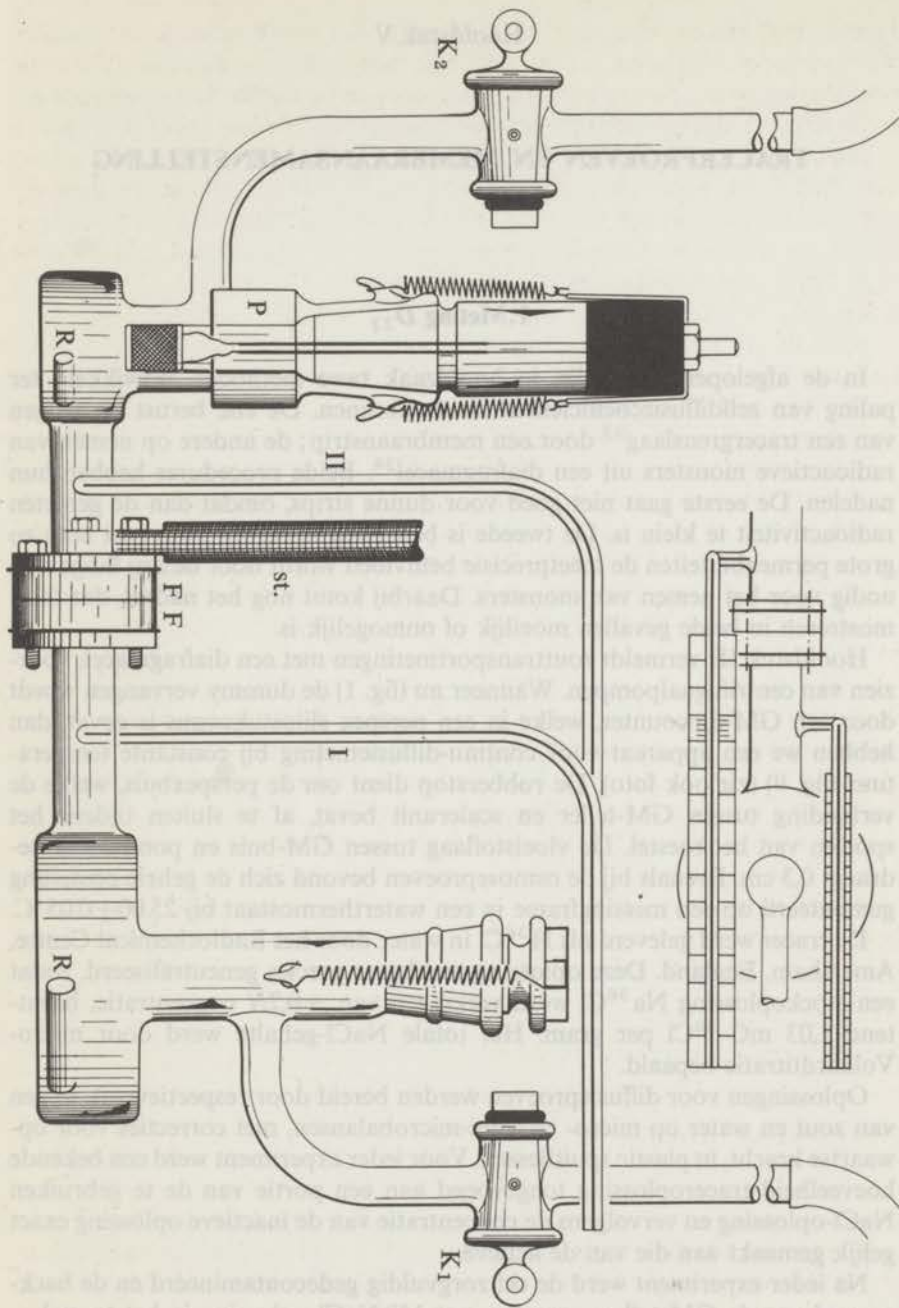
$$(c_1 r_{13}/c_3 + c_2 r_{23}/c_3) \cdot (f_{14}/c_1 + f_{24}/c_2)$$

Dus wordt het rechterlid van (37)

$$f_{14}/c_1 + f_{24}/c_2$$

Blijkbaar leidt dit tot zeer hoge positieve waarden van  $J_3$  (Ref. 41).

Soortgelijke afleidingen als hierboven, worden gegeven door Kedem en Katchalsky<sup>40</sup>. Hun benadering  $r_{12} = 0$  echter zou geleid kunnen hebben tot de te lage berekende waarden voor het osmotisch transport, vergeleken met metingen van Grim en Sollner<sup>41</sup>. Een dergelijk resultaat wordt inderdaad waarschijnlijk, als men in (37)  $r_{12} = 0$  stelt.



Figuur 8

## TRACERPROEVEN EN MEMBRAANSAMENSTELLING

1. Meting  $D_{22}$ 

In de afgelopen jaren zijn in hoofdzaak twee methodes ontwikkeld ter paling van zelfdiffusiecoëfficiënten in membranen. De ene berust op volgen van een tracer grenslaag<sup>33</sup> door een membraanstrip; de andere op nemen van radioactieve monsters uit een diafragma cel<sup>34</sup>. Beide procedures hebben hun nadelen. De eerste gaat niet goed voor dunne strips, omdat dan de gemeten radioactiviteit te klein is. De tweede is bewerkelijk, terwijl voor niet eens zo grote permeabiliteiten de meetprecisie beïnvloed wordt door de vrij lange tijd, nodig voor het nemen van monsters. Daarbij komt nog het nadeel, dat thermosteren in beide gevallen moeilijk of onmogelijk is.

Hoofdstuk III vermeldt zouttransportmetingen met een diafragma cel, voorzien van centrifugaalpompen. Wanneer nu (fig. 1) de dummy vervangen wordt door een GM-dipcounter, welke in een perspex slijpstukconus is gevat, dan hebben we een apparaat voor continu-diffusiemeting bij constante temperatuur (fig. 9) (zie ook foto). De rubberstop dient om de perspexbuis, welke de verbinding tussen GM-teller en scalerunit bevat, af te sluiten tijdens het spoelen van het toestel. De vloeistoflaag tussen GM-buis en pompwand bedraagt 0,3 cm. Evenals bij de osmoseproeven bevond zich de gehele opstelling gemonteerd op een messingframe in een waterthermostaat bij  $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ .

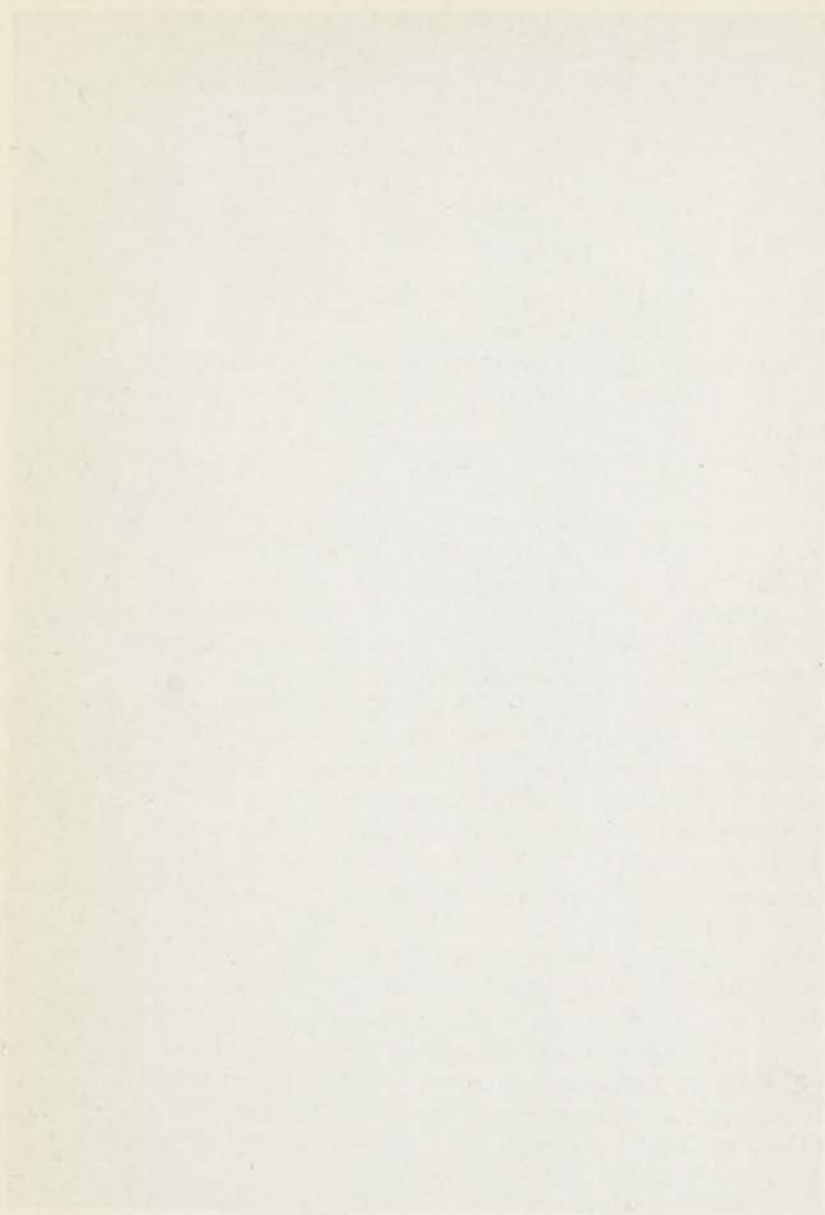
De tracer werd geleverd als  $\text{H}^{36}\text{Cl}$  in water door het Radiochemical Centre, Amersham, England. Deze oplossing werd zeer precies geneutraliseerd, zodat een stockoplossing  $\text{Na}^{36}\text{Cl}$  werd verkregen van  $\pm 0,2N$  concentratie, bevattend 1,03 mC  $^{36}\text{Cl}$  per gram. Het totale NaCl-gehalte werd door micro-Volhardtitratie bepaald.

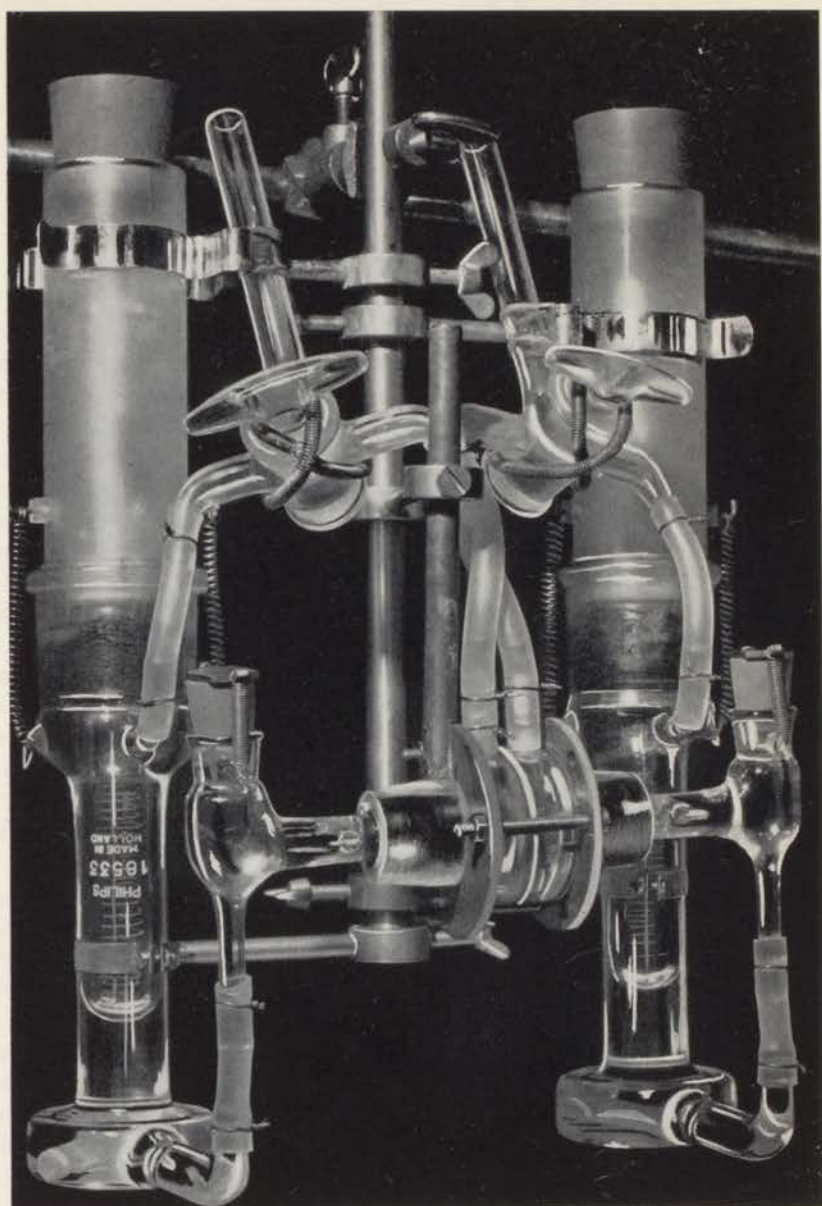
Oplossingen voor diffusieproeven werden bereid door respectievelijk wegen van zout en water op micro- en semi-microbalansen, met correcties voor opwaartse kracht, in plastic spuitflessen. Voor ieder experiment werd een bekende hoeveelheid traceroplossing toegevoegd aan een portie van de te gebruiken NaCl-oplossing en vervolgens de concentratie van de inactieve oplossing exact gelijk gemaakt aan die van de actieve.

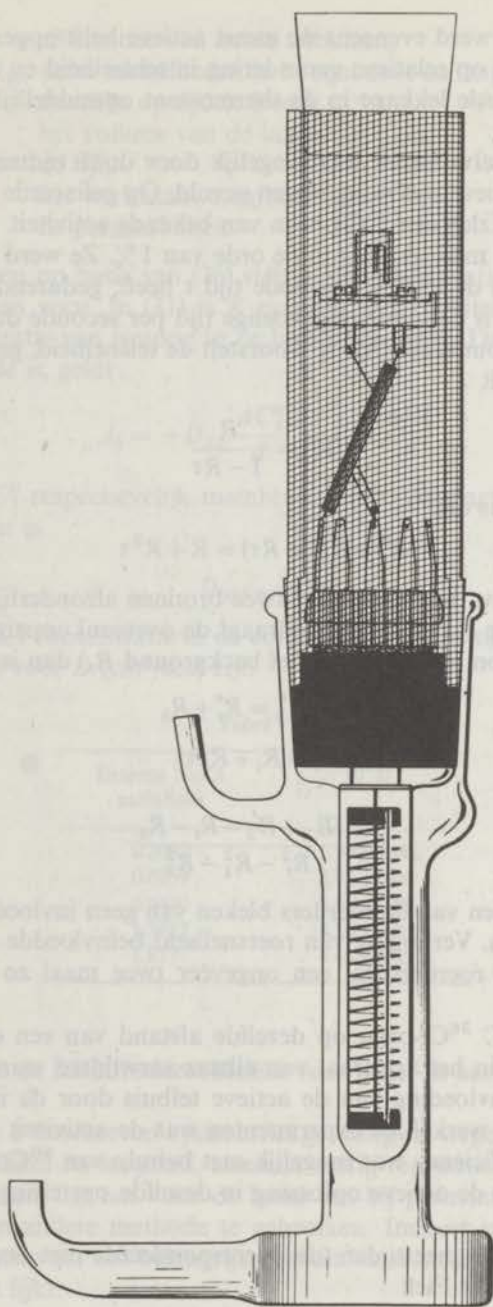
Na ieder experiment werd de cel zorgvuldig gedecontamineerd en de background van de GM-tellers gemeten met 1N NaCl-oplossing in het toestel.

Op het starten van de meting volgde aflezen van de scaler verbonden met de laagst actieve celhelft, tenminste eens per uur. De gehele proef duurde enige









Figuur 9

dagen. Nu en dan werd eveneens de meest actieve helft opgemeten, teneinde controle te hebben op relatieve verandering in telsnelheid en totale activiteit. Zo kon dus eventuele lekkage in de thermostaat onmiddellijk geconstateerd worden.

Correctie voor telverliezen was mogelijk door dode tijdmetingen, waarbij de cellen met inactieve oplossing waren gevuld. Op gefixeerde afstand van het het toestel bevond zich een  $^{60}\text{Co}$ -bron van bekende activiteit. De invloed van de dode tijd op de metingen lag in de orde van 1%. Ze werd op de volgende wijze gemeten. Als de telbuis een dode tijd  $t$  heeft, gedurende welke zij dus ongevoelig is, dan is de totale ongevoelige tijd per seconde dus  $R\tau$ , waarin  $R$  de telsnelheid in counts/sec. Als  $R^*$  voorstelt de telsnelheid, gecorrigeerd voor dode tijd, dan geldt

$$R^* = \frac{R}{1 - R\tau}$$

en bij benadering is dan

$$R^* = R(1 + R\tau) = R + R^2\tau$$

Meet men nu d.m.v. de telbuis voor twee bronnen afzonderlijk de ongecorrigeerde telsnelheden  $R_1$  en  $R_2$ , en bedraagt de overeenkomstige snelheid voor gecombineerde bron  $R_t$  (alles inclusief background  $R_b$ ) dan is

$$R_1^* + R_2^* = R_t^* + R_b$$

waarin

$$R_i^* = R_i + R_i^2\tau$$

Dit geeft

$$\tau = \frac{R_1 + R_2 - R_t - R_b}{R_t^2 - R_1^2 - R_2^2}$$

De magneetvelden van de roerders bleken van geen invloed op de werking van de GM-buizen. Verhoging van roersnelheid beïnvloedde de diffusie niet; stopzetten van de roerders gaf een ongeveer twee maal zo kleine diffusiesnelheid.

Door een  $50 \mu\text{C } ^{36}\text{Cl}$ -bron op dezelfde afstand van een der telbuizen te plaatsen, als deze in het apparaat van elkaar verwijderd waren, kon worden nagegaan dat beïnvloeding van de actieve telbuis door de inactieve te verwaarlozen was (in werkelijke experimenten was de activiteit  $< 3,6 \mu\text{C } ^{36}\text{Cl}$ ). Controle van telefficiency was mogelijk met behulp van  $^{60}\text{Co}$ -bronnen ongeveer even sterk als de actieve oplossing in dezelfde opstelling als bij de dode tijd-metingen.

Voor niet te lange meettijden (dit correspondeerde met ongeveer 20 meetpunten) geldt volgens Fick

$$(R_{II})_t = (R_{I})_0 \frac{E_{II}}{E_I} \frac{DG}{V_{II}d'} t \quad (31)$$



- waarin  $E_I, E_{II}$  efficiënties van beide telbuizen,  
 $(R_I)_0, (R_{II})_t$  netto telsnelheden in hoogactieve en laagactieve cel, respectievelijk op tijden 0 en  $t$ ,  
 $V_{II}$  het volume van de laagactieve cel,  
 $t$  de tijd,  
 $G$  het werkzaam membraanoppervlak,  
 $D$  de permeabiliteit.

Bij de afleidingen op basis van (26) stelt  $c_i$  de concentratie van component  $i$  in het membraan voor. In (31) is  $R$  evenwel een activiteit corresponderend met de concentratie van isotoop in de buitenoplossing. Daar de flux in beide gevallen dezelfde is, geldt

$$J_5 = -D_{22} \frac{\Delta C_5^m}{d'} = -D \frac{\Delta C_5^0}{d'}$$

waarin  $C_5^m$  en  $C_5^0$  respectievelijk membraan- en oplossingstracergehalte voorstellen. Blijkbaar is

$$D_{22}c_2 = Dc \quad (31a)$$

waarin  $c$  de NaCl-concentratie in de conditioneeroplossing.

De resultaten voor  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) zijn

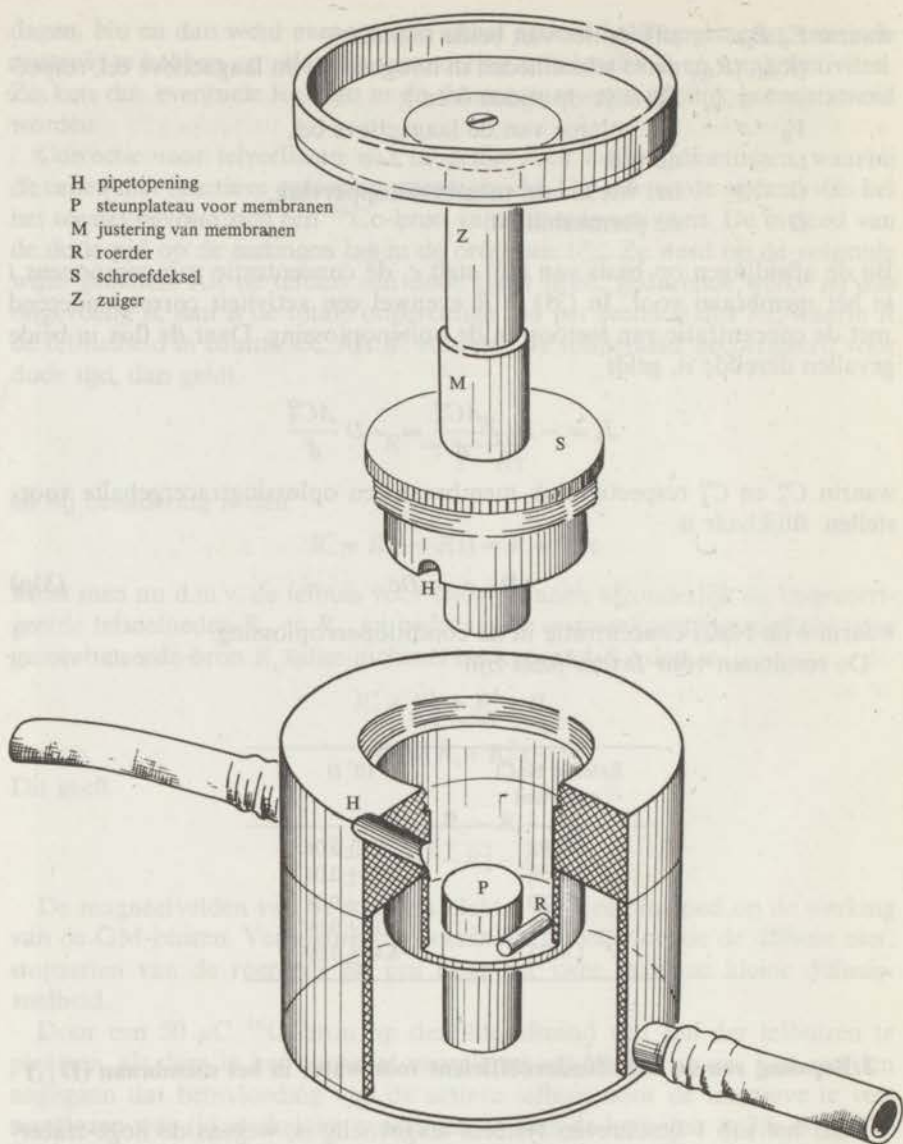
Tabel VII

Externe NaCl molaliteit	$10^7 D$
0.2092	$1.95 \pm 0.06$
0.6059	$2.82 \pm 0.06$
0.9490	$3.91 \pm 0.08$
1.3922	$4.34 \pm 0.09$
1.8277	$4.48 \pm 0.09$

## 2. Bepaling van de zelfdiffusiecoëfficiënt voor water in het membraan ( $D_{33}$ )

Daar het sub 1 beschreven systeem lekgevoelig is, wegens de hoge tracerconcentratiegradiënt en stugheid, alsmede matig reproduceerbare dikte (1%) van het membraan, ligt het voor de hand om bij permeatieproeven met gemerkt water een andere methode te gebruiken. Immers een ionenwisselaarmembraan bestaat voor een belangrijk deel uit water, zodat de kans op lekkage hier extra groot lijkt.

Bovendien is, wanneer men tritium als tracer kiest, werken met dit isotoop zeer onaangenaam, vanwege verdampingseffecten. Daarnaast dan nog de ongetwijfeld hoge permeatiesnelheid, welke op deze wijze lastig te meten is.



Figuur 10

Daarom werd overgegaan tot een "cilinderdiffusiemethode" met een toestel als afgebeeld in fig. 10. Een stapel cirkelvormige, getritieerde membranen rustte op een plateau P van gelijke diameter. Op deze stapel rustte een zuiger Z, bezwaard met een gewicht van zodanige grootte, dat er geen lekkage optrad en het diffusieproces niet gestoord werd door hydraulische effecten.

De beweegbare schuif M diende om het membraanpakket te richten, terwijl het toestel kon worden afgesloten met schroefdeksel S. In de oplossing rondom de membranen, welke aan het begin der proef steeds inactief was, bevond zich een magnetische roerder (R), aangedreven door een titreerroerder onder het apparaat. Door de holle cilinderwand circuleerde thermostaatwater (25°C). Via H werden steeds met een capillairpipet (0,1 ml) monsters genomen, welke na tot 10 ml in een toluëen/methanol-mengsel te zijn verdund, geteld werden volgens de liquid-scintillatiemethode. De diffusiecoëfficiënt  $D_{33}$  volgt uit de formule<sup>35</sup>

$$\frac{c_t - c_e}{c_0 - c_e} = \frac{4}{(2.405)^2} \exp[-t/\tau]$$

$$\tau = \frac{r_0^2}{(2.405)^2 D_{33}}$$

waarin  $c_t$  de tracerconcentratie op tijdstip  $t$  is,  
 $c_e$  de tracerconcentratie bij evenwicht, na de diffusie,  
 $c_0$  de tracerconcentratie aan het begin der proef,  
 $r_0$  de straal van het membraan.

Het membraanvolume was steeds tenminste 20 maal zo klein als dat van de te activeren vloeistof.

Tabel VIII geeft de resultaten.

Tabel VIII

Molaliteit NaCl-opl. buiten het membraan	$10^5 D_{33}$ (cm <sup>2</sup> /sec)
0,2	1,4
1,0	0,4

### 3. Membraansamenstelling

Het membraanzoutgehalte werd bepaald door een bekende hoeveelheid membraan te merken met <sup>36</sup>Cl en daarna uit te wassen met 10 ml inactieve NaCl-oplossing van dezelfde concentratie. Deze methode werd gecontroleerd met een micro-Volhardbepaling.

De waarden voor het watergehalte  $c_3$  volgden uit de gebruikelijke weeg-procedure; de uitwisselingscapaciteit – 0,8 meq/g – uit titratie van het membraan.

Alle concentraties zijn betrokken op het membraan in gezwollen toestand, nl. mol per ml membraan.

Tabel IX geeft de resultaten.

Tabel IX

Externe molaliteit	$10^3 c_2$	$10^3 c_3$	$10^3 c_2$ (Donnan)
0,05	0,01	27,5	0,003
0,20	0,16	23,9	0,05
0,60	0,54	22,2	0,32
1,00	1,00	20,0	0,63
3,00	—	20,0	—

Daar de voor bovenvermelde experimenten gebruikte hoeveelheden membraan steeds werden gewogen, terwijl de concentraties in tabel IX betrokken zijn op volume, waren dichtheidsmetingen van de membranen noodzakelijk. Ze werden verricht door het membraan te wegen, zowel in de lucht ( $m_m$ ) als in de conditioneeroplossing ( $m_m^s$ ). De dichtheid,  $d_m$ , volgt dan uit die van deze oplossing ( $d_s$ ) volgens

$$d_m = \frac{m_m d_s}{m_m - m_m^s}$$

Onderstaande tabel geeft het resultaat.

Tabel IXa

Externe molaliteit	$d_m$
0,00	1,04
0,50	1,10
1,02	1,07

Voor  $D_{22}$  volgen nu met (31a) de waarden.

Tabel VIIa

Externe molaliteit	$10^1 D_{22}$ (cm <sup>2</sup> /sec)
0,20	2,30
0,60	3,13
1,00	3,91



## RESULTATEN EN DISCUSSIE

1. Berekening  $r_{ik}$  voor het onderzochte systeem

Bij lage zoutconcentratie mag in (30)  $t_2/t_1=0$  worden gesteld; voor hoge is dit onzeker zodat we dan als gegeven ter bepaling van  $r_{ik}$  liever de osmotische zoutpermeabiliteit gebruiken (vergelijking (36)), welke bij lage concentratie onbekend is.

Stellen we 
$$r_{22}c_2 \leq r_{12}c_1$$

dan is de relatie (27) eveneens een gegeven voor berekening van  $r_{ik}$ .

We bepalen  $r_{ik}$  bij externe concentraties van respectievelijk 0,2 molaal en 1 molaal. Daar het hier een zeer selectief membraan betreft geldt

$$L_{23}/L_{13} \ll c_2/c_1$$

dus wordt (29)

$$c_1/d' L_E = f_{14} + r_{12}c_2 \quad (29a)$$

Voor berekening bij 0,2 molal gebruiken we nu (29a), (27), (37) en (30) terwijl bij 1 molal i.p.v. (30), (36) wordt gekozen. Dit levert dus  $r_{12}$ ,  $r_{13}$ ,  $f_{14}$  en  $f_{24}$ . De benodigde experimentele gegevens staan vermeld in de hoofdstukken III en V. Voorts berekenen we  $r_{33}$  uit tabel VIII en

$$RT/D_{33} = r_{13}c_1 + r_{33}c_3 \quad (39)$$

Bij de afleiding van (39), welke evenzo verloopt als die van (27) is wederom  $r_{23} = f_{34} = 0$  gesteld.

Tabel X geeft het resultaat

Tabel X

Externe molaliteit	$10^{-12}r_{12}$	$10^{-11}r_{13}$	$10^{-10}r_{33}$	$10^{-9}f_{14}$	$10^{-9}f_{24}$
0,2	1,0 (0,1)	2,1 (0,04)	—	1,0	8,9
1,0	0,6	0,9	2,4 (0,3)	0,4	3,3

Hierin ontbreken  $f_{34}$  en  $r_{23}$ . Voor  $f_{34}$  volgt een geschatte waarde hieronder; stelt men  $r_{23} \neq 0$  dan blijkt dit het meest van invloed in (30). Er volgt dan,

bij constante  $f_{14}$  een kleinere  $r_{12}$  hetgeen de resultaten niet essentieel wijzigt. Daar waarschijnlijk  $D_{11} \approx D_{22}$  volgt evenzo als met (27) voor  $r_{11}$  ongeveer  $1,5 \times 10^{12}$  joules cm sec (gemiddeld tussen 0,2 en 1 m). De waarden tussen haakjes stellen voor de  $r_{ik}$  in vrije oplossing<sup>30</sup>, die veel kleiner blijken dan in het membraan. Alle fricties nemen af met toenemende concentratie van elektrolyt, evenals in vrije oplossing, uitgezonderd  $r_{33}$ . Een punt van overeenkomst is echter weer, dat  $D_{33}$  hoofdzakelijk door  $r_{33}$  wordt bepaald<sup>42</sup>, althans bij 1 molal externe concentratie. Bij 0,2 molal doet in (39) alleen de eerste frictie-term mee, zodat dan de diffusie slechts van  $r_{13}$  afhangt. We komen hierop nog terug.

Met Tabel X is voor het eerst een *consistente* set  $r_{ik}(f_{ik})$ -waarden verkregen welke alle experimenten omvat, die onder de gegeven omstandigheden werden verricht. Teneinde het resultaat verder te controleren, willen we de gemaakte aanname  $r_{23} = f_{34} = 0$  toetsen aan het experiment d.m.v. (28) ( $f_{13} = r_{13}c_3$ )

$$1/t_3 = c_1/c_3 + f_{34}/r_{13}c_3 \quad (28)$$

Blijkbaar volgt in ons geval het elektrisch watertransportgetal  $t_3$  geheel uit de verhouding  $c_1/c_3$ . Tabel XI geeft de vergelijking met het experiment

Tabel XI

Externe molaliteit	$t_3$	$c_3/c_1$
0,20	20 $\pm$ 3	24
1,00	9,3 $\pm$ 1,5	11
1,88	6,6 $\pm$ 1	7,4
3,30	3,5 $\pm$ 0,5	4,7

De overeenstemming is voor de lagere concentraties vrij goed, zoals wel te verwachten is bij een membraan met zeer geringe crosslinking (0,1% divinylbenzeen, in het onderhavige geval). De waarde voor  $c_3/c_1$  bij 3,30 molal werd berekend onder aanname dat dan  $c_2$  gelijk is aan de buitenconcentratie. Bij hoge buitenconcentratie wordt het membraan minder elastisch (hetzelfde effect als crosslinking) zodat dan  $f_{34}$  in (28) een aanzienlijke waarde kan hebben. Dus verwachten we de grootste procentuele discrepantie tussen  $t_3$  en  $c_3/c_1$  in dat geval, hetgeen tabel XI demonstreert. De variatie in  $f_{13} (= r_{13}c_3)$  is te gering om rekenschap te geven van de stijging van de tweede term in het rechterlid van vergelijking (28).

Uit (28) volgt, dat  $c_3f_{34} \approx 0,2 c_1f_{13}$  is (tabellen IX en XI). Daar  $c_3f_{34}$  altijd samen met  $c_1f_{13} (= c_1r_{13}c_3)$  in de vergelijkingen voorkomt, lijkt de benadering  $f_{34} \rightarrow 0$  niet zo ernstig.

Stelt men alleen  $r_{23} = 0$ , dan volgt uit (25) en (8) voor de membraanselectiviteit

$$-t_2/t_1 = (c_2/c_1 f_{24}) \cdot (f_{14} + f_{12}(1 - c_1/c_2) + f_{13}/(1 + c_1f_{13}/c_3f_{34})) \quad (30a)$$

Vergelijking (30a) laat zien dat bij toenemende crosslinking (dus groter  $f_{34}$ ) de selectieve efficiency van het membraan wordt verlaagd. Evenwel volgt uit (28) dat crosslinking de elektroösmose, zo hinderlijk bij dialyseprocessen, tegengaat. Het is dus niet zo eenvoudig een goed ontzoutingsmembraan te vervaardigen.

De betekenis van de aanname  $L_{23}, M_{23} (f_{23}, r_{23}) \rightarrow 0$  blijkt nader uit recente metingen van Tombalakian, Barton en Graydon<sup>43</sup>. Zij bepaalden  $t_3$  voor een groot aantal membranen op polystyreensulfonzuur-basis in waterige NaCl-oplossingen en vergeleken deze met soortgelijke proeven in HCl-oplossingen. Het blijkt dan (tabel XII) dat steeds

$$f_{13}^{\text{NaCl}}/f_{13}^{\text{HCl}} \approx 5,5$$

Dit volgt met  $f_{34}^{\text{HCl}} \approx f_{34}^{\text{NaCl}}$  uit  $t_3^{\text{HCl}}/t_3^{\text{NaCl}}$  d.m.v. (28). De gevonden waarde 5,5 fluctueert niet meer dan ongeveer 10% tussen de membranen onderling, hetgeen plausibel is. Immers  $f_{13}$  stijgt ongeveer rechtevenredig met de crosslinking<sup>44</sup>, zowel voor HCl- als NaCl-conditioneeroplossingen zodat de verhouding constant blijft.

Tabel XII leert ook nog dat  $f_{34}$  meer dan lineair met de crosslinking van het polymeer toeneemt; immers  $f_{34}/f_{13}$  zou door toename van  $f_{13}$  juist moeten afnemen.

Tabel XII

Membraan no.	NaCl			HCl		
	$1/t_3$	$c_1/c_3$	$f_{34}/f_{13}$	$1/t_3$	$f_{34}/f_{13}$	$f_{13}^{\text{NaCl}}/f_{13}^{\text{HCl}}$
1-2	0,0625	0,0322	0,0303	0,21	0,18	6,0
1-4	0,0909	0,0497	0,0412	0,30	0,24	6,0
1-6A	0,1330	0,0618	0,0712	0,50	0,44	6,0
1-6B	0,1820	0,0643	0,1177	0,67	0,61	5,0
1-8	0,2220	0,0797	0,1423	0,83	0,75	5,5
1-10*)	0,2500	0,0923	0,1577	0,91	0,82	5,0

\*) De resp. indexen stellen voor de uitwisselingscapaciteit en mol % divinylbenzeen.

Tabel XII laat verder zien dat het in sommige gevallen mogelijk moet zijn om uit  $t_3^{\text{NaCl}}$  zonder meting  $t_3^{\text{HCl}}$  - lastig bepaalbaar vanwege de geringheid der effecten - te voorspellen. Voorts zou men uit elektroösmoseproeven aan polymere membranen de graad van crosslinking kunnen vinden.

Geldt  $r_{23} = 0$ , dan duidt dit erop, dat de negatieve ionen steeds de hydrofobe zijde van het polymeer opzoeken. Dit blijkt ook nog uit de grote verhouding  $f_{14}/f_{24}$ , waardoor een elektrostatische interactie van co-ion en membraanmatrix minder waarschijnlijk wordt<sup>40</sup>. Er is enige analogie met de olie-grenslagen van Ilani<sup>45</sup>, waar de oliesoort bepalend is voor de grootste doorlating



van ionen. Immers geringer ionpermeabiliteit en groter ionselectiviteit (formule (30)) corresponderen met de hoogste membraanpotentiaal, aangezien dan de transportgetal, resp. mobiliteitsverhouding ( $\approx f_{14}/f_{24}$ ) optimaal is. Bij de membranen, door Ilani onderzocht (glasfilter, gevuld met toluen of butanol) moet het voor de potentiaal weinig verschil maken, wat voor vulling de poriën hebben, als de ionen toch vlak langs het glas worden getransporteerd. Gevonden wordt echter, dat dit wel degelijk van belang is.

Voor ons negatieve membraan heeft het co-ion een zeer kleine mobiliteit, vergeleken met de Na-ionen (andersom dus als in vrije oplossing). Stelt men deze grootheden voor als  $u_2$  en  $u_1$ , dan is bij 1 molal externe concentratie van NaCl (tabel IV; formule (8))

$$u_2 \approx L_{12}/c_2; \quad u_1 \approx L_{11}/c_1$$

Nu volgt uit (25) voor  $f_{23} = f_{34} = 0$

$$L_{23}/L_{13} = L_{12}/L_{11} = r_{12}c_2/(r_{12}c_2 + f_{24})$$

Onder de gegeven omstandigheden is deze verhouding ongeveer 20 zodat, aangezien  $c_1/c_2$ , dan  $\approx 2$  is (tabel IX)

$$u_1/u_2 \approx 10$$

Bij lager concentratie neemt  $L_{12}/L_{11}$  weliswaar af, doch  $c_1/c_2$  neemt toe, zodat wellicht  $u_1/u_2$  constant blijft.

De gevolgtrekking dat het positieve ion, hoewel beïnvloed in haar beweging door de geladen matrix, toch een aanmerkelijke loopsnelheid heeft, stemt overeen met recente polyelektrolytheorieën<sup>4,6</sup>.

Het is van belang op te merken, dat het resultaat  $f_{14} \ll f_{24}$  niet beïnvloed wordt als we  $f_{34} \neq 0$  stellen. We vinden dan nl. uit (30a) door substitutie van  $(1/t_3 - c_1/c_3)_{0,2m}$  uit (28)

$$0 = f_{14} - 5f_{12} + 0,2f_{13}$$

Deze laatste relatie levert blijkbaar een nog kleinere  $f_{14}$  dan voor  $f_{34} = 0$ , bij 0,2 molal buitenconcentratie, wanneer ze gecombineerd wordt met de uitdrukking voor het membraan-geleidingsvermogen, berekend met dezelfde aanname uit (25)

$$c_1/d' L_E = f_{14} + f_{12} + f_{13}/(1 + c_1 f_{13}/c_3 f_{34}) \quad (29b)$$

Dit geeft

$$(c_1/d' L_E)_{0,2m} = f_{12} + f_{14} + 0,2f_{13}$$

Men berekent dus voor  $f_{34} \neq 0$  dezelfde  $f_{12}$  en uit (37) dezelfde  $f_{13}$  als voor  $f_{34} = 0$ , maar volgens (29b) en (30a) resulteert dit in een veel kleinere  $f_{14}$ .

Toename van  $f_{34}$  gaat blijkbaar (tabel X) gepaard met toename van  $r_{33}$ , hetgeen erop wijst dat bij hoge zoutconcentratie de geringe ruimte tussen de polymeerketens slechts individuele diffusie van watermoleculen toelaat. Bij groter verdunning zijn de 'gaten' groot genoeg voor groepsgewijze permeatie.



## 2. Berekening $r_{ik}$ voor een willekeurig ander membraan

We passen de thermodynamische methode nu nog toe op het Zeo-Karb 315-membraan, onderzocht door Mackay en Meares<sup>47</sup>. Daar deze auteurs hun berekeningen van  $f_{ik}$  (in hun nomenclatuur:  $X_{ik}$ ) uitvoerden aan een systeem, analoog aan het onze waren er dus, afgezien van  $f_{33}$  acht  $f_{ik}$  en  $f_{ii}$  te bepalen. Wegens het feit, dat  $r_{22}$  hier steeds met een kleine cofactor voorkomt (hoofdstuk IV) resulteert dit in zeven benodigde vergelijkingen, corresponderend met zeven experimenten. Daarnaast moet dus ook weer de membraansamenstelling bekend zijn. We zullen nu trachten deze  $r_{ik}$ ,  $f_{ik}$  uit door Mackay en Meares verkregen experimentele gegevens te vinden met een andere aanname dan door hen werd gemaakt.

Hieronder volgen allereerst de benodigde experimentele resultaten voor een Zeo-Karb-membraan in 0,05 m NaCl-oplossing. De symbolen zijn gedefinieerd als voorheen.

Tabel XIII

transportgetal $t_1$	0,98 eq./Faraday
transportgetal $t_3$	18 eq./Faraday
membraan-geleidingsvermogen	0,01 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
kationendiffusie $D_{11}$	$3,5 \times 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /sec
anionendiffusie $D_{22}$	$7,4 \times 10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /sec
kationengehalte $c_1$	$0,47 \times 10^{-3}$ mol/cm <sup>3</sup>
anionengehalte $c_2$	$0,124 \times 10^{-4}$ mol/cm <sup>3</sup>
watergehalte $c_3$	$0,41 \times 10^{-1}$ mol/cm <sup>3</sup>

We nemen nu het volgende aan. Wegens de grote permeabiliteit en het hoge watergehalte van het Zeo-Karb 315 worden daarvoor  $r_{13}$  en  $r_{23}$  gelijk gesteld aan respectievelijk  $\bar{r}_{13}^0$  en  $\bar{r}_{23}^0$ ; de twee laatste grootheden stellen voor  $r_{13}$  en  $r_{23}$  in een NaCl-oplossing, waarvan de concentratie het midden houdt tussen de Na-ionenconcentratie in het gezwollen membraan en die van de overeenkomstige conditioneeroplossing. Immers men mag niet zonder meer voor de membraanporiën besluiten, dat daarin de  $r_{ik}$  dezelfde waarde als in de buitenoplossing zullen hebben, aangezien een van beide ionsoorten in veel hoger concentratie aanwezig is, hetgeen resulteert in daling van  $r_{ik}$ . Dit blijkt ook uit Tabel X, waarin de verhouding  $r_{12}/r_{12}^0$  kleiner is dan  $r_{13}/r_{13}^0$  (index 0 slaat op de vrije oplossing).

Met de verkregen  $\bar{f}_{23}^0$  berekenen we uit (27)  $f_{21}$  nadat evenals bij Mackay en Meares  $f_{24} = 0$  is gesteld (wijde poriën).

Volgens (28) is in het onderhavige geval

$$t_3 \approx \bar{f}_{13}^0 / f_{34}$$

zodat ook  $f_{34}$  bekend is. Met (25) vinden we dan  $f_{14}$  volgens

$$c_1 F^2 / \kappa = c_1 / d' L_E \approx c_1 / d' L_{11} = \bar{f}_{13}^0 + f_{14} \quad (29c)$$

Hierin zijn resp.  $F$  de Faraday en  $\kappa$  het membraangeleidingsvermogen. Dat  $L_{11} \approx L_E$  is, volgt uit de waarde van  $t_1$  en vergelijking (8). Tabel XIV geeft de uitkomsten voor de verschillende  $f_{ik}$  (joules  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \times 10^8$ ).

Tabel XIV

$f_{11}$	$f_{12}$	$f_{21}$	$\bar{f}_{13}^0$	$\bar{f}_{23}^0$	$f_{14}$	$f_{34}$
2,8	0,07	2,5	1,5	0,8	2,7	0,08

De "zelffrictie"  $f_{11}$  tussen de Na-ionen onderling is te vinden met

$$RT/D_{11} = f_{11} + \bar{f}_{13}^0 + f_{14} \quad (27a)$$

De afleiding van (27a) verloopt analoog aan die van (27).

De berekening kan nu gecontroleerd worden door met de gegevens uit tabel XIV de verhouding  $t_2/t_1$  te bepalen met (8) en (25) en te vergelijken met de experimentele waarde in tabel XIII. Gevonden wordt 10/495 tegen experimenteel 1/49.

Daar bij lager zoutconcentratie het membraan-geleidingsvermogen vrijwel ongewijzigd blijkt, volgt uit  $c_1/d' L_E$  een evengrote waarde van  $(\bar{f}_{13}^0 + f_{14})$  als bij 0,05 m. Evenwel heeft  $D_{11}$  dan een veel lager waarde, nl.  $2,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Daar Meares steeds in (27a)  $f_{11} = 0$  stelde had hij dus in combinatie met (29c) twee strijdige vergelijkingen, wegens  $RT/D_{11} \neq c_1/d' L_E$  (resp. 10,7 en  $4,2 \times 10^8$  joule  $\text{cm}^{-2} \text{sec}$ ). Dit resulteerde dan ook in een absurde  $D_{22}$ , berekend volgens  $RT/D_{22} = f_{23} = 0$ . Men heeft dus bij membranen meer indicatie voor interacties  $r_{22}$  en  $r_{11}$  dan in vrije oplossing<sup>30</sup>.

## CONCLUSIES

1. Een volledige karakterisering van de permeabiliteitsverhoudingen ( $L_{ik}$ ) van een kationselectief membraan (gesulfoneerd polystyreen) in waterige keukenzoutoplossingen (concentratiegebied: 0,03 tot 4*N*) is uitgevoerd.

2. Gemeten werd: Osmose van water en NaCl; elektrisch transportgetal voor ionen en water; elektrisch geleidingsvermogen (Hoofdstuk III).

3. De resultaten van de metingen zijn samengevat in tabellen I t/m VI, hoofdstuk III. Deze tabellen bevatten de permeabiliteiten  $L_{11}$ ,  $L_{22}$ ,  $L_{33}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{13}$ . Hierbij is index 1 het Na<sup>+</sup>-ion, 2 het Cl<sup>-</sup>-ion en 3 het water.

4. Op grond van permeabiliteitsmetingen blijkt de elektrische beweeglijkheid van Na<sup>+</sup> in het membraan kleiner dan in vrije oplossing. De coëfficiënten  $L_{12}$  en  $L_{23}$  vertonen een maximum in hun verloop met de zoutconcentratie (Hoofdstuk III).

5. Een tweede, eveneens consistente karakterisering van alle meetbare membraaneigenschappen, nu met frictiecoëfficiënten ( $r_{ik}$ ) is uitgevoerd in hetzelfde concentratiegebied als voor de  $L_{ik}$ .

6. De volgende extra metingen bleken noodzakelijk: Diffusie van <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup>; diffusie van getritieerd water; bepaling van de membraan-samenstelling; dichtheidsmetingen (Hoofdstuk V).

7. De resultaten van de metingen zijn samengevat in tabel X, hoofdstuk VI. Deze bevat de frictiecoëfficiënten van componenten 1, 2 en 3 t.o.v. elkaar en t.o.v. het membraan (index 4). Aangezien frictie met het membraan steeds de constante concentratie  $c_4$  van het membraan bevat, zijn de grootheden  $c_4$  en  $r_{i4}$  samengevoegd tot  $r_{i4}c_4 = f_{i4}$ . De frictiecoëfficiënten worden gedefinieerd in Hoofdstuk IV.

8. Discussie van de resultaten uit Tabel X wijzen alleen wat betreft de frictie  $r_{33}$  op kwalitatief verschil met de vrije oplossing. In het membraan is  $r_{33}$  niet constant, maar stijgt met toenemende zoutconcentratie. Alle  $r_{ik}$ ,  $r_{ii}$  blijken aanzienlijk groter dan in vrije oplossing. De contacten van Cl<sup>-</sup>-ionen met water zijn waarschijnlijk zeldzaam; die van water en membraanmatrix eveneens (tenminste bij niet te hoge zoutconcentratie) terwijl laatstgenoemde meer dan lineair toenemen met de crosslinking van het membraan.

9. Wanneer men met een poriënmodel van een membraan bedoelt een model, waarin de fricties van componenten met uitzondering van de matrix dezelfde waarde hebben als in de vrije oplossing, dan is in ons geval duidelijk de onhoudbaarheid van deze opvatting gebleken.



10. In tegenstelling met wat veelal werd gemeend, blijkt niet de tegenionbinding aan het geladen polymer doch wel interactie van het co-ion met de membraanmatrix bepalend voor de selectiviteit (Hoofdstuk VI).

11. Toepassing van de irreversibel-thermodynamische behandeling op een willekeurig ander membraan levert informatie over de selectiviteit, uitgedrukt in de transportgetalverhouding van positieve en negatieve ionen door deze te berekenen uit andere transporteigenschappen. Het resultaat stemt vrij goed met het experiment overeen.



## LITERATUUR

1. Logie; *Chem. and Ind.*, (1957), 225.
2. Stromquist en Reens; *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1065 (1951).
3. Gregor en Sollner; *J. Phys. Chem.*, **58**, 409 (1954).
4. Winger, Bodamer en Kunin; *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 50 (1955).
5. Meares en Ussing; *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 142 (1959).
6. Bergsma en Kruissink; *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **2**, 307 (1961).
7. Schmid; *Z. Elektrochem.*, **54**, 424 (1950).
8. Teorell; *Progress in Biophysics*, **3**, 305 (1953).
9. Mackie en Meares; *Proc. Roy. Soc.*, **A232**, 485 (1955).
10. Onsager; *Physics Rev.*, **37**, 405 (1931).
11. De Groot en Mazur; "Non-Equilibrium Thermodynamics"; North Holland, Amsterdam (1961).
12. Staverman; *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 176 (1952).
13. Lorimer, Boterenbrood en Hermans; *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 141 (1956).
14. Spiegler; *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1408 (1958).
15. Laity; *J. Physic. Chem.*, **63**, 80 (1959).
16. Laity; *J. Chem. Physics*, **30**, 682 (1959).
17. Peterson en Gregor; *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 1051 (1959).
18. Casimir; *Revs. Mod. Phys.*, **17**, 343 (1945).
19. Kirkwood; "Ion Transport Across Membranes", ed. Clarke (Acad. Press, N.Y., 1954), 119.
20. Michaelis; *Naturw.*, **14**, 33 (1926).
21. Meyer en Sievers; *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649 (1936).
22. Manegold en Viets; *Kolloid. Z.*, **56**, 7 (1931).
23. Güntelberg; *Z. Phys. Chem.*, **123**, 199 (1926).
24. Brown; *J.A.C.S.*, **56**, 646 (1934).
25. Hills, Jakubović en Kitchener; *J. Pol. Sci.*, **19**, 382 (1956).
26. Manecke en Bonhoeffer; *Z. Elektrochem.*, **55**, 475 (1951).
27. Kobatake; *J. Chem. Physics*, **28**, 442 (1958).
28. Onsager; *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, **46**, 241 (1945).
29. Klemm; *Z. Naturforsch.*, **8a**, 397 (1953).
30. Laity; *J. Physic. Chem.*, **67**, 571 (1963).
31. Spiegler; *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 303 C(1953).
32. Caramazza, Dorst, Hoeve en Staverman; *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2215 (1963).

33. Hills, Jakubović en Kitchener; *J. Chim. Phys.*, **55**, 263 (1958).
34. Meares, *J. Chim. Phys.*, **55**, 273 (1958).
35. Jost; "Diffusion", 2nd ed., p. 45.
36. Schlögl; *Z. Phys. Chem.*, **3**, 73 (1955).
37. Schulz; *Z. Anorg. Chem.*, **301**, 97 (1959).
38. Neihof; *J. Physic. Chem.*, **58**, 916 (1954).
39. Wright; *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 89 (1954).
40. Kedem en Katchalsky; *J. Gen. Physiol.*, **45**, 143 (1961).
41. Grim en Sollner; *J. Gen. Physiol.*, **40**, 889 (1957).
42. Wang; *J. Physic. Chem.*, **58**, 686 (1954).
43. Tombalakian, Barton en Graydon; *J. Physic. Chem.*, **66**, 1006 (1962).
44. Boyd en Soldano; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6091 (1953).
45. Ilani; *J. Gen. Physiol.*, **46**, 839 (1963).
46. Lifson en Jackson; *J. Chem. Phys.*, **33**, 2410 (1962).
47. Mackay en Meares; *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1221 (1959).

## SUMMARY

A complete characterization in terms of permeabilities  $L_{ik}$  has been given for the system negative membrane (sulphonated polystyrene) in aqueous NaCl solution (concentration range: 0.03 to 4*N*). Experimental techniques employed are as follows: Osmotic water and salt flow; electric transport number of ions and water; electric conductivity (Chapter III).

Values obtained for  $L_{11}$ ,  $L_{22}$ ,  $L_{33}$ ,  $L_{12}$  and  $L_{13}$  are given in Table IV and fig. 7 (Chapter III). Index 1 refers to Na-ions, 2 to Cl-ions and 3 to water. Permeabilities  $L_{ik}$  are defined in Chapter II.

Based on results of permeability measurements the mobility of  $\text{Na}^+$  in the membrane appears to be smaller than in free solution. The concentration dependence of  $L_{12}$  and  $L_{23}$  shows a maximum (Chapter III). Another, still consistent characterization of all membrane transport properties has been given in terms of friction coefficients  $r_{ik}$ ,  $f_{ik}(=r_{ik}c_k)$  over the same concentration range. Additional experiments required by the  $r_{ik}$ -scheme are described in Chapter V (diffusion of  $^{36}\text{Cl}$  and tritiated water; membrane composition and density). Results for  $r_{12}$ ,  $r_{13}$ ,  $r_{33}$ ,  $f_{14}$  and  $f_{24}$  are given in Table X, Chapter VI. The coefficients  $f_{34}$  and  $r_{11}$  are estimated, whereas  $r_{23}$  could be neglected. Friction coefficients are defined in Chapter IV. From the data in Table X it is deduced that all frictions show the same concentration dependence as in free solution, except for  $r_{33}$ , which is not constant but increases with membrane salt content, as does  $f_{34}$ .

A pore model of the membrane, implying all frictions  $r_{ik}$  ( $k \neq 4$ ) = 0 appears to be unrealistic.

Application of irreversible thermodynamics to other membranes leads to a value for the selectivity ratio, in agreement with experimental data.



13. Hille, *Jakobson en Nijboer*, *Chem. Phys.*, **21**, 211 (1954).  
 14. *Memorie J. Chem. Phys.*, **21**, 273 (1954).  
 15. *J. Chem. Phys.*, **21**, 282, p. 43.  
 16. *Scholar J. Phys. Chem.*, **5**, 13 (1951).  
 17. *Science*, **2**, *Annals Chem.*, **50**, 100 (1951).  
 18. *Journal J. Phys. Chem.*, **28**, 714 (1954).  
 19. *Wigton Trans. Faraday Soc.*, **50**, 91 (1954).  
 20. *Kolthoff en Katchinsky*, *J. Gen. Phys.*, **43**, 103 (1961).  
 21. *Chem. Phys.*, **21**, 211 (1954).

In 1950 werd begonnen met de studie in de scheikunde aan de Gemeente-Universiteit van Amsterdam.

Het kandidaatsexamen werd in 1954 afgelegd.

Vervolgens werd de studie voor het doctoraal-examen verricht te Leiden onder leiding van de hoogleraren Prof. Dr. J. J. Hermans (fysische chemie), Prof. Dr. E. Havinga (organische chemie) en Prof. Dr. C. Visser (toegepaste wiskunde).

Het doctoraal-examen werd in juli 1957 afgelegd. In datzelfde jaar werd begonnen aan een onderzoek van synthetische membranen, aanvankelijk onder leiding van Prof. Dr. J. J. Hermans. Na vervulling van de militaire dienstplicht werd het onderzoek in 1960 voortgezet onder leiding van Prof. Dr. A. J. Staverman.

Vanaf 1 september 1956 tot 1 september 1963 was ik verbonden aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie der R.U. te Leiden als assistent; daarna sedert 1 september 1963 als wetenschappelijk medewerker van de Stichting Fundamenteel Onderzoek der Materie.

*Faded text, likely bleed-through from the reverse side of the page.*

Dr. F. Bergsma van Centraal Laboratorium TNO (Delft) ben ik veel dank verschuldigd voor de nuttige wenken, die hij mij in de loop van het onderzoek heeft gegeven. Grote steun ondervond ik verder bij het experimentele werk van de heren P. L. Polak en F. van Woudenberg, beiden chem. cand.

De ontwikkeling van de benodigde apparatuur was, vooral waar het nieuwe constructies betrof niet goed mogelijk geweest zonder de voortreffelijke technische hulp van de heren G. Selier en J. van Kooperen.

Het secretariaat verzorgde op efficiënte wijze de totstandkoming van het typoscript.

Tenslotte gaat mijn dank uit naar de heren W. F. Tegelaar en H. J. de Haas voor de minutieuze afwerking van de in het proefschrift verschenen figuren.



