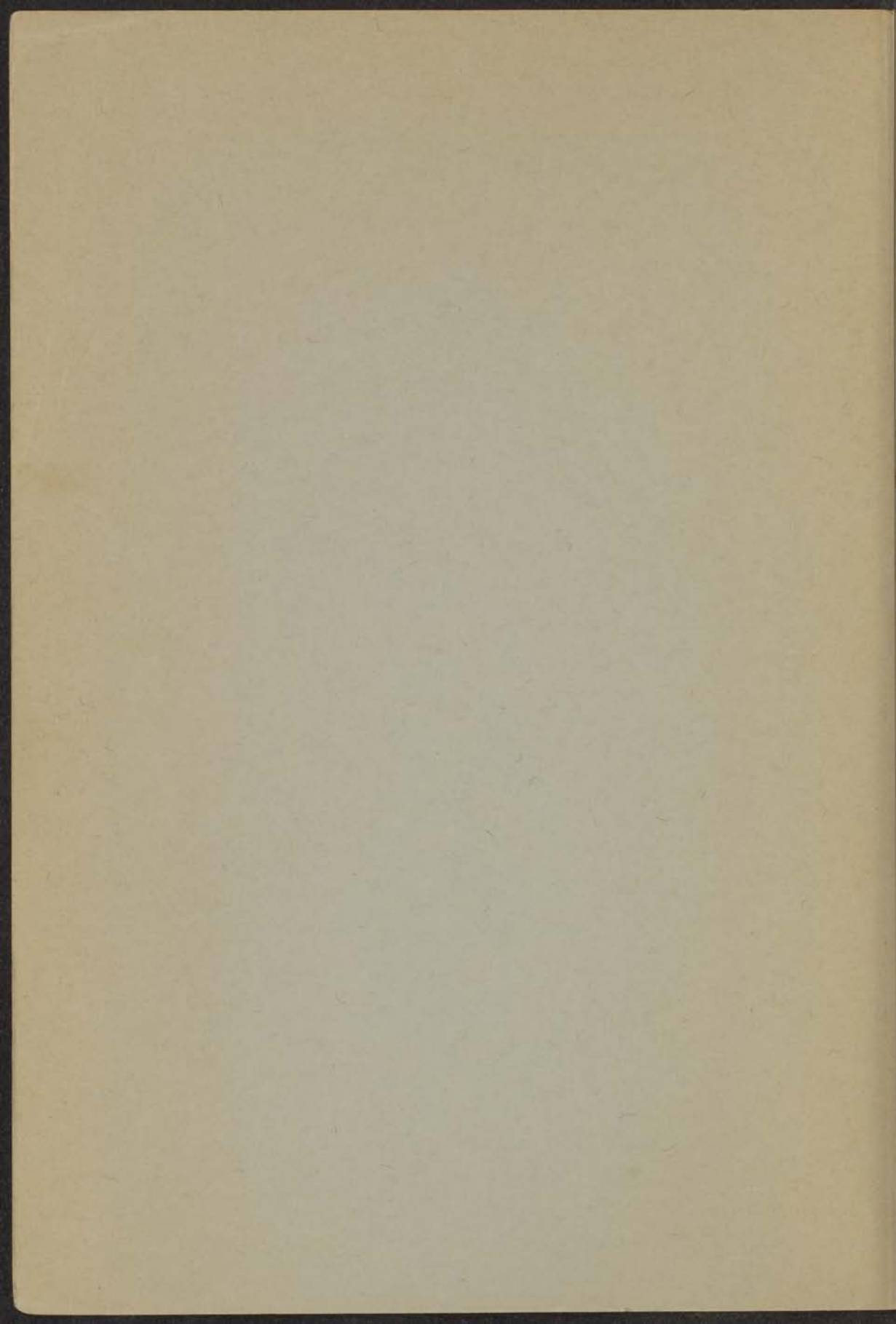


14 T
74^b

OSMOMETRIE MET
NIET-SEMIPERMEABELE MEMBRANEN

J. L. TALEN



OSMOMETRIE MET NIET-SEMIPERMEABELE 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. S. DRESDEN,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP
WOENSDAG 3 APRIL 1963 TE 15 UUR

door

JAN LODEWIJK TALEN

geboren te Delft in 1930

1963

FOTOLITHO-GRAFISCH BEDRIJF VAN DER GANG EN VAN WAGENINGEN
'S-GRAVENHAGE

OSMOMETRIE MET
NIET-SEMIPERMIEBARE MEMBRANEN

PROEFSCHRIFT

VOOR DE GRADE VAN DOCTOR IN DE WETENSCHAPPEN
AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM
DOOR
DR. J. G. STAVERMAN

PROMOTOR: PROF. DR. A. J. STAVERMAN

JOHN LOEWENKOP

INHOUD

HOOFDSTUK I: INLEIDING, DOEL EN SAMENVATTING	
1. Plaats van de osmometrie	5
2. Invloed van de polymeerchemie	6
3. Membraanproblemen	7
4. Niet-semipermeabele membranen	8
5. Doel en samenvatting van dit onderzoek	10
HOOFDSTUK II: THEORIE	
1. Definities	12
2. Werkhypothese	13
3. Uitwerking	16
HOOFDSTUK III: APPARATUUR	
1. Oriënterende proeven met cellulose membranen	18
2. Membranen van Vycor glas.	21
3. Constructie van osmometer en drukinrichting.	22
4. Interferometer	26
HOOFDSTUK IV: METINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN SACCHAROSE IN WATER	
1. Inleidende experimenten	36
2. Aanpassing van het meetschema	43
3. Snellere bepaling van $\Delta P^*/\Delta c$	45
4. Resultaten.	48
HOOFDSTUK V: ENKELE EXPERIMENTEN MET POLYAETHYLEEN- GLYCOLEN	
1. Inleiding.	54
2. Polyäthyleenglycol 10.000.	55
3. Polyäthyleenglycol 1.000	59
CONCLUSIES.	64
LITTERATUUR.	65
SUMMARY IN ENGLISH	67

INHOUD

HOOFDSTUK I. INLEIDING DOEL EN SAMENVATTING

1	1. Doel en samenvatting van dit verslag
2	2. Hier-vooropzeggende verhoudingen
3	3. Methodische opmerkingen
4	4. Inhoud van de hoofdstukken
5	5. Plaats van de experimenten

HOOFDSTUK II. THEORIE

6	1. Inleiding
7	2. Theorie van de oplosbaarheid
8	3. Theorie van de oplosbaarheid

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. METINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN SACCHAROSE IN WATER

9	1. Inleiding
10	2. Apparatuur
11	3. Meetmethode
12	4. Resultaten

HOOFDSTUK IV. REINIGING VAN SACCHAROSE

13	1. Inleiding
14	2. Apparatuur
15	3. Meetmethode

CONCLUSIES

LITERATUUR

VERWIJZINGEN

Hoofdstuk I

INLEIDING, DOEL en SAMENVATTING

1. PLAATS VAN DE OSMOMETRIE

Een eenvoudige berekening (1) leert, dat voor het bepalen van de colligatieve eigenschappen van een oplossing directe meting van de osmotische druk verreweg de meest gevoelige methode is. Drukken we dit uit in het hoogste moleculairgewicht van de deeltjessoort, aan oplossingen waarvan we nog net significante metingen kunnen doen, dan blijkt dat we, zowel bij ebullioscopie als bij cryoscopie niet veel verder kunnen komen dan enkele duizenden, terwijl de osmometrie ons daarentegen in staat stelt tot ver in het macromoleculaire gebied - de maximumgrens ligt daar bij een moleculairgewicht van ca 500.000 (2) - door te dringen.

Behalve deze bovenste grenzen, die natuurlijk geen absolute maxima zijn, maar uitsluitend bepaald worden door de nauwkeurigheid waarmee we - op dit ogenblik en zonder gebruik te maken van al te ingewikkelde meettechnieken (3, 4, 5) - subtiele verschillen in temperatuur en druk kunnen bepalen, bezitten alle colligatieve methoden van nature nog een beperking aan het gebied van hun toepasbaarheid van een geheel andere soort. In de desbetreffende theorieën ligt immers telkens de voorwaarde verankerd dat er een bepaald minimumverschil in fysische eigenschappen moet bestaan tussen de te analyseren stof en het daarbij te kiezen oplosmiddel. Zo moet bij het bepalen van de vriespuntsverlaging dit verschil zich manifesteren in het uitblijven van mengkristallen, terwijl voor een correcte bepaling van de kookpuntsverhoging noodzakelijk is, dat het oplosmiddel veel vluchtiger is dan de opgeloste stof.

De essentiële voorwaarde, waaraan we moeten voldoen bij directe bepaling van de osmotische druk is, dat van de, voor permeatie door het te gebruiken membraan aangeboden molecuulsoorten er de een de toegang onverbiddelijk geweigerd wordt, terwijl de ander - en nog wel liefst zo snel mogelijk - moet kunnen passeren (6). In dit geval is - zeker wanneer het verschil in afmetingen tussen beide molecuulsoorten minder extreem wordt - het mechanisme van zo'n selectie theoretisch minder doorzichtig (7, 37) en blijft een empirisch vastgestelde minimumgrens altijd maar erg betrekkelijk. Niettemin mogen we als praktische regel toch wel zeggen dat het vinden van zo'n semipermeabel membraan tot de uitzonderingen gaat behoren, zodra we moleculen in oplossing hebben met een moleculairgewicht van enkele duizenden of lager (8).

Een vergelijking op deze basis tussen de genoemde methoden leert dat osmometrie m.b.t. deze minimumgrens veel ongunstiger vooruitzichten biedt dan cryoscopie en ebullioscopie, pas zijn beste kansen krijgt in een gebied waarin deze laatsten niet meer toepasbaar zijn en daardoor uiteindelijk geen concurrerende maar eerder een aanvullende analysemethode is (9).

2. INVLOED VAN DE POLYMEERCHEMIE

In de loop van de historie zien we hoe, nadat van 't Hoff de formele analogie met de wetten van het ideale gas heeft aangetoond, en Gibbs erop gewezen heeft dat deze zienswijze als een bijzonder geval in de door hem ontwikkelde algemene beschouwingen ondergebracht kan worden, de osmotische druk tijdelijk verheven wordt tot een van de pijlers van de chemische thermodynamica (9). Juist door deze generalisatie echter blijkt - althans zolang we te maken hadden met betrekkelijk kleine moleculen in oplossing - verdere toepassing als exacte analysemethode geen dwingende noodzaak meer, omdat we immers altijd onze toevlucht kunnen nemen tot verwante methoden, die in principe - zij het dan minder nauwkeurig - precies dezelfde resultaten opleveren, t.w. het verband tussen oplosmiddelactiviteit en concentratie.

Zodra de fysische chemie zich gaat bezighouden met colloïdale dispersies en oplossingen van macromoleculen wordt de situatie echter geheel anders. Weliswaar worden voor het bepalen van de massa van de hierin opgeloste deeltjes in de loop van de tijd nog een aantal andere methoden ontwikkeld (10, 11), maar de daaraan ten grondslag liggende theorieën tonen aan dat deze - tenzij alle deeltjes identiek zijn - essentieel andere uitkomsten moeten geven dan de osmometrie. Willen we dus bij onderzoek van polydisperse oplossingen een zogenaamd aantalgemiddeld (2) bedrag vinden voor het moleculairgewicht dan blijft ons weinig anders over dan het verschijnsel van de osmotische druk zijn min of meer abstracte status te ontnemen en de osmometrie, dat is dus de directe nauwkeurige bepaling ervan, als concrete analysemethode in te voeren.

Dit geldt a fortiori in de polymeerchemie, waar we vrijwel steeds te maken hebben met een min of meer brede verdeling van moleculairgewichten, het natuurlijke gevolg immers van iedere polymerisatiereactie (12). Niet alleen is daar, o.a. voor het begrijpen van de reactiekinetiek, een vergelijking van het zo verkregen gemiddelde met de uitkomsten van andere methoden van moleculairgewichtsbepaling van belang - de verhouding geeft een indicatie voor de mate van polydispersiteit - maar bovendien is een thermodynamische analyse van de oplossing als geheel, onontbeerlijk voor verificatie van statistische theorieën over de wisselwerking tussen ketenmolecuul en omringend oplosmiddel (13).

Om meer dan een redenen dus bestaat er de behoefte aan een gevoelige methode waarmee het mogelijk is de colligatieve eigenschappen van deze oplossingen te meten en het is daarom te begrijpen dat, met de betrekkelijk recente opkomst van de polymeerchemie het verschijnsel van de osmotische druk min of meer een come-back heeft beleefd. Door deze ontwikkeling zijn het vooral polymeerchemici die het ijverigst zoeken naar bruikbare osmometermembranen, waar overigens nog bijkomt dat juist voor hen deze zaak ook nog een geheel ander aanknopingspunt biedt, doordat niet alleen de polymeeroplossingen, maar, helemaal los daarvan, de veelvuldig als membraan toegepast gezwollen driedimensionale gelstructuren tot het natuurlijke terrein van hun belangstelling behoren.

3. MEMBRAANPROBLEMEN

Voor het aanvaarden van de osmometrie als betrouwbare en algemeen bruikbare analysemethode moet als eerste voorwaarde gesteld worden dat we steeds, zodra ons een monster voor onderzoek wordt aangeboden, binnen korte tijd een bedrijfszekere osmometer in stelling kunnen brengen. In de praktijk zou dit dus moeten neerkomen op het maken van een snelle, doelgerichte keuze uit een beperkt aantal, van te voren reeds uitvoerig beproefde, standaardtypen osmometers en daarin te monteren membranen.

In de loop der jaren - vooral het laatste decennium is wat dat betreft vruchtbaar geweest - is er een groot aantal nieuwe osmometerconstructies voorgesteld, waarvan de meest gebruikte typen besproken worden in de samenvattende literatuur (2, 11, 14, 15). Belangrijker dan de vraag of deze overvloed nuttig en wenselijk is, is de overweging dat zelfs de meest ingenieuze constructie geen uitkomst biedt wanneer we er niet in slagen daarnaast ook nog een membraan te vinden dat bruikbaar is.

Het probleem daarbij is dat we nogal tegenstrijdige eisen stellen wanneer we van het membraan verwachten dat het tegelijkertijd:

- a) opgeloste stof volkomen tegenhoudt,
- b) oplosmiddel zo snel mogelijk doorlaat, *)
- c) voldoende stevig is als constructiemateriaal.

Het bestaan van de oplossing, dus de wederzijdse oplosbaarheid van beide componenten sluit immers, al mag er dan entropiewinst zijn, een al te extreem verschil in eigenschappen tussen deze twee uit, waardoor de zorgvuldige selectie - direct voor 100% - die het medium moet uitvoeren altijd betrekkelijk moeizaam tot stand zal komen en een werkelijk grote (soortelijke) doorlaatbaarheid voor het oplosmiddel niet te verwachten is. Alleen door het medium een geringe dikte en een groot oppervlak te geven kunnen we er nog het beste van maken, maar juist daardoor verzwakken we zijn mechanische eigenschappen.

Ondanks het feit dat men bij het zoeken naar semipermeabele media de ontwikkeling van de kunststofchemie op de voet volgt (16, 17, 18, 19) blijft dit soort onderzoek, vooral doordat gebrek aan theoretisch inzicht ons noodzaakt bij dat zoeken empirisch - dus min of meer op hoop van zegen - te werk te gaan, een grillig avontuur: terwijl enerzijds (7, 20, 21, 22) - o. a. uit de dramatische resultaten van een internationaal opgezet onderzoek (23, 24) - blijkt hoe moeilijk het is media te vinden die in staat zijn betrekkelijk grote polymere moleculen tegen te houden, slaagt anderzijds Meyerhoff (19) erin osmotische drukken te bepalen aan een membraan dat wel doorlaatbaar voor chloroform, maar niet voor benzeen blijkt te zijn.

Een gunstige combinatie van lage minimumgrenzen en grote weerstand tegen mechanische vervorming wordt gerealiseerd in de dampfase-osmometer, waarbij het membraan bestaat uit met oplosmiddeldamp verzadigde lucht, in toom gehouden door poreus glas aan weerszijden (25), en die vooral interessant is, omdat hier bij wijze van uitzondering, sprake is van een eenvoudig te doorzien mechanisme, dat aan de semipermeabiliteit ten grondslag ligt. Dit membraan sluit overigens, door de onderste en voorlopig ook de bovenste grens van toepasbaarheid, meer aan bij de andere colligatieve methoden en is daarom voor de polymeerchemie nog niet van belang.

De vraag of het dat ooit zal worden, ook al slagen we erin de maximumgrens tot ver in het macromoleculaire gebied te verleggen, komt verrassenderwijze uit een geheel andere hoek. Bij confrontatie met zulke lage mini-

*) Dit is vooral van belang bij het meten aan (noodzakelijk) verdunde oplossingen van macromoleculen, waarbij de osmotische drukken immers gering zijn en de evenwichtinstelling daardoor toch al een langzaam proces is.

mumgrenzen realiseert men zich de Pyrrhusoverwinning die ons misschien te wachten staat wanneer we tenslotte ons ideaal verwezenlijkt zouden zien: een membraan dat behalve het oplosmiddel, werkelijk alle andere aanwezige molecuulsoorten tegenhoudt (26). Dus behalve de polymeermoleculen en eventueel aanwezig, niet gereageerd hebbend monomeer - waar formeel nog geen bezwaar tegen in te brengen is - ook nog alle laag moleculaire verontreinigingen, resten weekmaker, vocht in een organisch oplosmiddel, e.d. Het is duidelijk dat, al betreft het praktisch te verwaarlozen gewichtsfracties, het aantal kinetisch actieve deeltjes dan wel degelijk groot genoeg kan zijn om een niet meer te verwaarlozen bijdrage in de grootte van de osmotische druk te veroorzaken, waardoor we dan voortaan niet meer te hoge, maar te lage uitkomsten voor het gemiddelde moleculairgewicht van het opgeloste polymeer gaan meten, waar we natuurlijk even weinig aan hebben.

Schulz (27) stelt daarom voor niet alleen membranen met een te grote, maar ook die met een te geringe afwijking van de semipermeabiliteit te diskwalificeren, hetgeen overigens - hij erkent dat direct - de situatie er niet eenvoudiger op zal maken.

4. NIET-SEMIPERMEABELE MEMBRANEN

Wanneer het vasthouden aan het historische thema van de noodzakelijke semipermeabiliteit dan zulke bezwaren met zich meebrengt is het begrijpelijk dat men zich gaat afvragen of deze bijzondere membraaneigenschap nu werkelijk wel een levensvoorwaarde is voor de osmometrie. Deze, op het eerste gezicht nogal lichtzinnige gedachte dringt zich trouwens al direct op als we een afwijking van de semipermeabiliteit constateren tijdens een - formeel tot mislukking gedoemde - bepaling van de osmotische druk: er valt immers wel degelijk iets te meten, alleen ontbreekt ons de theoretische basis om enige waarde te hechten aan onze waarnemingen, die ongetwijfeld in een of ander oorzakelijk verband moeten staan met het verschil in concentratie, dus in activiteit, dus in osmotische druk tussen de oplossing en het (niet meer zuivere) oplosmiddel.

Bij polydisperse oplossingen bestaat er tussen wel en niet semipermeabel nog een aantal tussenliggende varianten die samengevat zouden kunnen worden onder de categorie van gedeeltelijke semipermeabiliteit: sommige deeltjes worden wel, andere niet doorgelaten en alleen deze laatsten zijn het die de osmotische druk produceren (28, 29, 30).

Zouden we nu over een groot aantal membranen beschikken van tragsgewijs toenemende gedeeltelijke semipermeabiliteit, en met behulp van ijkstoffen of mengsels van bekende samenstelling (7, 31) in staat zijn van elk daarvan de minimumgrens van doorlaatbaarheid te bepalen, dan kunnen we daarmee al informatie krijgen over een bijzondere eigenschap van het mengsel, t.w. zijn moleculairgewichtsverdeling, die bij een experiment met een volledig semipermeabel membraan principieel onmogelijk te meten is. Belangrijk daarbij is echter, dat steeds de uiteindelijke evenwichtsdruk wordt afgewacht, waarbij de permeërende molecuulsoorten zich praktisch gelijkelijk (32) over beide osmometercellen verdeeld hebben. Zolang dit niet zo is kunnen deze nog een wezenlijke bijdrage leveren aan de waar te nemen verschijnselen in de osmometer: het kan bijvoorbeeld gebeuren dat het niveauverschil, aanvankelijk nul, via een maximum, een evenwichtswaarde bereikt die tussen beide inligt (33).

Met deze vraag, op welke wijze een dergelijk, tijdelijk verschil in concentratie van doorlaatbare moleculen zich in een osmometer zal manifesteren, betreden we het gebied van ons eigen onderzoek. Daarbij zullen we

ons voorlopig van de polydisperse oplossingen distantiëren en het uitgangspunt zo eenvoudig mogelijk houden: door niet meer dan twee molecuulsoorten, oplosmiddel en opgeloste stof, aanwezig te veronderstellen.

Confronteren we deze combinatie met een willekeurig membraan dan zijn er maar twee mogelijkheden: of het is wel, of het is niet semipermeabel. Gedeeltelijke semipermeabiliteit is natuurlijk uitgesloten al kunnen we - maar dat is heel wat anders - in sommige gevallen min of meer vaag spreken over een bijna semipermeabel membraan: wanneer het niveauverschil in onze osmometer, na het bereiken van een maximumhoogte, bij grondige bestudering toch, uiterst langzaam maar systematisch, blijkt af te nemen (39) of wanneer na afloop blijkt dat het, eens zuivere, oplosmiddelsporen opgeloste stof bevat.

Hoewel het analysevoorschrift ons dan formeel gebiedt het experiment als mislukt te beschouwen, lijkt dit tot op zekere hoogte niet helemaal rechtvaardig: of we deze afwijkingen wel of niet bespeuren hangt immers, behalve van de osmometerdimensies en de gevoeligheid van de toegepaste methode voor hoogte- resp. concentratiemeting (40) ook nog af van ons geduld. Op die manier kan misschien wel, door na afloop van het eigenlijke experiment maar lang genoeg te wachten met het afbreken van de opstelling, iedere illusie van semipermeabiliteit verstoord worden.

Deze gedachte suggereert al dat we graduele verschillen in afwijkingen van de semipermeabiliteit voor mogelijk houden en dat we in beginsel bereid zijn tot het accepteren van een praktische i. p. v. ideale graad van semipermeabiliteit. Het ligt voor de hand deze membraaneigenschappen uit te drukken in een getal, een zuivere kwaliteitsparameter dus, waarbij de ideale semipermeabiliteit dan gekarakteriseerd wordt door een bepaalde waarde daarvan. Afgezien van dit praktische aspect is het trouwens uit disciplinair oogpunt ook juist eerst een algemene theorie te ontwikkelen voor media die alles doorlaten en pas daarna als bijzonder grensgeval daaruit de eigenschappen van een semipermeabel membraan af te leiden.

Staverman (34) heeft zeer algemeen nagegaan door welke getallen alle denkbare permeabiliteitsverschijnselen, die optreden in een systeem van twee oplossingen, gescheiden door zo'n niet-semipermeabel membraan, kunnen worden beschreven. Hij baseert zich daarbij, nu er immers geen sprake is van evenwichtssituaties maar van (quasi)stationnaire toestanden, op de thermodynamica van de irreversibele processen. Daardoor is hij gedwongen zich te beperken tot systemen waarin de drijvende krachten (verschillen in concentratie, druk, potentiaal) klein zijn en wel zo klein dat de verschijnselen die zij veroorzaken lineair van deze krachten afhankelijk zijn. Als gevolg van het feit dat onder deze beperkende voorwaarden de relaties van Onsager gelden voor de coëfficiënten in de lineaire vergelijkingen tussen de geconjungeerde krachten en fluxen ontstaan er betrekkingen tussen meetbare grootheden die experimenteel kunnen worden gecontroleerd.

Een daarvan is de experimentele (schijnbare) osmotische druk die alleen gelijk is aan de ware wanneer het membraan volmaakt semipermeabel is. De verhouding tussen deze experimentele en theoretische grootheden, de reflectiecoëfficiënt, hangt af van de eigenschappen van oplossing en membraan en vervult dus de rol van kwaliteitsparameter: +1 voor een semipermeabel membraan, 0 voor een volkomen lek *) en andere waarden voor an-

*) In plaats van over "niet-semipermeabele" wordt in de literatuur meestal gesproken over "lekke" (30) of "permeabele" (35) membranen, welk gebruik wij - behalve in dit bijzondere geval - niet zullen volgen. De reflectiecoëfficiënt van een stuk filterpapier zal in vele gevallen wel praktisch nul zijn. Het is echter onjuist dit op te vatten als een universeel model voor een volkomen lek membraan: er is formeel immers geen bovenste grens aan de afmetingen die gedispergeerde deeltjes kunnen hebben en in uiterste consequentie ontleent filterpapier zijn bestaansrecht juist uitsluitend aan het feit dat het boven een bepaalde grens wel semipermeabel is.

dere gevallen. Inderdaad meet men in een aantal speciaal voor dat doel ingerichte experimenten met niet-semipermeabele membranen en oplossingen met bekende eigenschappen veel te lage (schijnbare) osmotische drukken, berekent de reflectiecoëfficiënt daaruit (16, 17, 35, 41) en steunt daarmee, zij het voorlopig kwalitatief, de theorie.

Toch is dit niet het enige aspect van de zaak: in de eerste plaats bepalen we op deze manier de reflectiecoëfficiënt door uit te gaan van een van te voren bekende osmotische druk, terwijl het juist gaat om het omgekeerde: het bepalen van de osmotische druk met behulp van een, onafhankelijk daarvan, te meten reflectiecoëfficiënt; en in de tweede plaats omdat een schijnbare verlaging van de osmotische druk niet het enige is wat door de theorie van Staverman voorspeld wordt, maar dat het juist de verdienste ervan is, dat ook aangegeven wordt hoe deze reflectiecoëfficiënt door een aanvullend ultrafiltratieëxperiment nog onafhankelijk bepaald kan worden.

Is deze theorie juist, dan hebben we daarmee de sleutel tot bepaling van de ware osmotische druk aan niet-semipermeabele membranen in handen; voor de praktijk zou dit betekenen dat de keuze van het juiste membraan aanzienlijk verlicht kan worden: we kunnen dan immers meer aandacht besteden aan de secundaire eigenschappen van het permeatiemedium, (b.v. zijn mechanische stabiliteit) en misschien kan zelfs voor uiteenlopende soorten oplossingen volstaan worden met een beperkt assortiment in de handel verkrijgbare membraansoorten.

5. DOEL EN SAMENVATTING VAN DIT ONDERZOEK

In het hierna te beschrijven onderzoek proberen we het experimentele antwoord te geven op de theorie van Staverman, althans voor het meest eenvoudige geval: geen elektrische ladingen, één oplosmiddel, één opgeloste stof en een membraan dat een uitdagende afwijking vertoont van de semipermeabiliteit.

In Hoofdstuk II worden de resultaten van Staverman's theorie gebruikt als werkhypothese, m.a.w. we gaan er voorlopig, zonder verdere discussie, van uit dat de transportvergelijkingen toegepast mogen worden, baseren daarop onze meetvoorschriften en laten de beslissing over aan de later uit te voeren experimenten.

In het daaropvolgende hoofdstuk wordt, na een bespreking van de bijzondere eisen die het voorgenomen experiment stelt aan het te gebruiken materiaal, de constructie beschreven van een Vycor osmometer, die alle gewenste eigenschappen in zich verenigt: er kan in geroerd worden, het membraan hoeft, zelfs als we ongebruikelijk hoge drukverschillen aanleggen, niet gesteund te worden en is lekvrij verbonden aan de osmometer, de oplossingen komen alleen in contact met glas en teflon en het geheel is eenvoudig te hanteren en te reinigen. In hetzelfde hoofdstuk onderzoeken we de bruikbaarheid van interferometrie als analysemethode en komen tot de conclusie dat, met het oog op nauwkeurige meting van de te verwachten geringe concentratieveranderingen, water verreweg het meest te verkiezen is als oplosmiddel.

In hoofdstuk IV volgen dan eerst enkele oriënterende experimenten aan water - suiker - Vycor, waarvan de resultaten zeer bemoedigend zijn: de waarde van de onafhankelijk bepaalde reflectiecoëfficiënt - ca 0,2 - komt goed overeen met de verhouding tussen de gemeten schijnbare en de bekende ware osmotische druk, wat betekent dat het moleculairgewicht van suiker, inderdaad in redelijke benadering te berekenen is en dat, als we de vereiste

correctie niet hadden toegepast, de fout in ieder geval vele malen groter geweest zou zijn. Binnen de grenzen van de nog vrij povere meetnauwkeurigheid vinden we geen systematische verandering van de onafhankelijk bepaalde reflectiecoëfficiënt met de concentratie, voor zover die ligt tussen $3\frac{1}{2}$ en 280 gram per liter.

Tijdens het uitvoeren van deze oriënterende metingen komen er echter nog twee onverwachte bezwaren naar voren: de betrekkelijk snelle groei van microorganismen in de suikeroplossing (bij voorkeur aan het poreuze Vycor) en de verandering van de membraaneigenschappen, in ieder geval van de permeabiliteit, na de, juist door die microorganismen veelvuldig noodzakelijke, reiniging van het poreuze glas.

Daarom wordt bij het uitvoeren van de definitieve metingen (die in hetzelfde hoofdstuk worden beschreven) een andere taktiek gevolgd: door een snellere meetprocedure slagen we erin binnen één week, vóórdat de microorganismen zichtbaar worden, bij één concentratie zowel de reflectiecoëfficiënt als de schijnbare osmotische druk te bepalen. Daarna reinigen we het membraan en doen hetzelfde bij een andere concentratie. Omdat zo uit ieder dubbelexperiment één waarde van de ware osmotische druk berekend kan worden, die zelf immers niet afhangt van het gebruikte membraan, is de kwaliteitsverandering nu geen bezwaar meer.

Het resultaat uit in totaal 24 metingen aan drie membranen is een moleculairgewicht van 366 ± 7 voor suiker (342), exclusief een systematische procedurefout, waarvan aan te tonen is, dat die verantwoordelijk is voor een ruim 5% te hoge uitkomst.

In het zesde hoofdstuk beschrijven we tenslotte een aantal experimenten met polyathyleenglycolen. Terwijl de reflectiecoëfficiënten van Vycor voor de suikeroplossingen tussen 2 en 280 gram per liter constant was blijkt hier dat bij concentraties beneden ongeveer 10 gram per liter de waarde ervan snel kleiner wordt, nul is bij ca 4 g/L, terwijl we bij nog lagere concentraties zelfs negatieve waarden meten. Dit stemt kwalitatief overeen met in de literatuur beschreven experimenten waarbij aan vergelijkbare systemen, en ook alleen bij lagere concentraties, schijnbaar negatieve osmotische drukken gemeten werden.

* * *

Hoofdstuk II

THEORIE

1. DEFINITIES

Een membraan heet semipermeabel, wanneer het wel doorlaatbaar is voor het oplosmiddel, maar niet voor de opgeloste stof (37). Scheiden we twee identieke oplossingen (zelfde samenstelling, druk, temperatuur) door zo'n membraan dan is er voldaan aan de voorwaarden van evenwicht, dank zij het feit dat de chemische potentiaal van het oplosmiddel overal in het systeem - in het membraan en aan weerszijden ervan - dezelfde waarde heeft.

Die van de opgeloste stof doet niet ter zake: beschouwingen over chemisch evenwicht zijn immers zinloos wanneer geen overgang van materie tussen de beschouwde deelsystemen mogelijk is. Vervangen we daarom de moleculen opgeloste stof aan één zijde van het membraan door die van een geheel andere, evenmin permeabele soort dan kunnen we, wanneer na deze ingreep de activiteit van het oplosmiddel weer dezelfde waarde heeft gekregen zonder enige reserve blijven volhouden dat het systeem in evenwicht verkeert.

Hetzelfde geldt, wanneer we aan een zijde de opgeloste stof geheel wegnemen, de oplossing daar dus vervangen door het zuivere oplosmiddel, op voorwaarde dat we door een adequate verandering van de hydrostatische druk er weer voor zorgen dat de chemische potentiaal van het oplosmiddel zijn vroegere waarde herkrijgt. Het verschil in hydrostatische druk tussen oplossing en oplosmiddel heet in dat geval, per definitie, de osmotische druk II van de oplossing.

Deze definitie moeten we zien als gebaseerd op een gedachtenexperiment met een fictief membraan van gepostuleerde semipermeabiliteit. De osmotische druk is dus een eigenschap die iedere oplossing bezit, helemaal afgezien van de vraag of we hem op de beschreven wijze experimenteel kunnen bepalen of niet.

Deze elementaire feiten uit de fysische chemie releveren we hier omdat de aard van ons onderzoek het gevaar van spraakverwarring met zich mee brengt.

Sommige auteurs hebben de gewoonte het begrip osmotische druk ook te gebruiken voor het waargenomen hydrostatische drukverschil in de stationnaire toestand, die kan optreden bij een concentratieverschil aan weerszijden van een niet-semipermeabel membraan. Op zichzelf zou voor deze, meer algemene definitie veel te zeggen zijn, ware het niet dat het begrip

"osmotische druk" al sinds enkele generaties (38) in de hoger gedefinieerde, engere, zin wordt gebruikt. Bijgevolg wordt - ongeacht de afwijking van de semipermeabiliteit - het verschil in de ware osmotische druk tussen beide oplossingen gegeven door met elk afzonderlijk het eerder genoemde gedachtenexperiment uit te voeren en de resultaten van elkaar af te trekken, wat volgens Staverman i. h. a. een ander bedrag zal opleveren.

Evenmin voldoet in dit verband de naam "experimentele osmotische druk" omdat deze een in beginsel correct uitgevoerd experiment, dus i. c. δ f het gebruik van een semipermeabel membraan δ f het aanbrengen van de additionele correctie bij afwijking daarvan, veronderstelt. Het bedoelde hydrostatische drukverschil zullen we daarom voortaan noemen het verschil in schijnbare osmotische druk ΔP^* .

2. WERKHYPOTHESE

Staverman toont aan dat consequente toepassing van de thermodynamica van de irreversibele processen resulteert in een aantal vergelijkingen, die het verband weergeven tussen het transport van de aanwezige permeabele deeltjessoorten door het membraan en de verschillen in concentratie, hydrostatische druk en elektrische potentiaal tussen beide zijden ervan. Wij zullen hier niet herhalen wat in de litteratuur (34) te vinden is en de resultaten - voor zover voor ons van belang - direct als uitgangspunt nemen.

We scheiden twee oplossingen van molecuulsoort 1 in oplosmiddel 0 door een voor beiden permeabel membraan, links α , rechts β , verschil in hydrostatische druk $\Delta P = P_\alpha - P_\beta$, in osmotische druk $\Delta \Pi = \Pi_\alpha - \Pi_\beta$. Als maat voor het transport van de component i ($= 0, 1$) door het membraan gebruiken we het aantal \dot{n}_i grammoleculen i dat per tijdseenheid door het hele membraan van α naar β stroomt.

Oorzaak van beweging van de component i blijkt te zijn niet alleen het verschil in de chemische potentiaal van i , maar ook in die van alle andere aanwezige molecuulsoorten. In eerste benadering is het verband lineair:

$$[1] \quad \dot{n}_i = \sum_k L_{ik} \Delta \mu_k \quad (i = 0, 1) \quad (k = 0, 1)$$

in welke vergelijkingen de relaties van Onsager, $L_{ik} = L_{ki}$, gelden.

Aangezien we te maken hebben met ongeladen deeltjes en temperatuurverschil nul is de chemische potentiaal μ_i alleen afhankelijk van hydrostatische druk en concentratie; voor verschillen erin tussen α en β geldt:

$$[2] \quad \Delta \mu_i = v_i \Delta P + \Delta \mu_i^c$$

waarin v_i het - constant veronderstelde - partiële molair volume van i is. Uit de definitie van de osmotische druk volgt onmiddellijk:

$$[3] \quad \Delta \mu_0^c = -v_0 \Delta \Pi$$

Voor oneindig kleine veranderingen in μ_i^c geldt volgens Duhem:

$$[4] \quad N_0 d\mu_0^c + N_1 d\mu_1^c = 0$$

Wanneer deze veranderingen (i.c. verschillen tussen de beide subsystemen) eindig zijn schrijven we, naar analogie daarvan:

$$[5] \quad N_0 \Delta \mu_0^c + N_1 \Delta \mu_1^c = 0$$

waarin de molfracties N_i waarden hebben inliggend tussen die in cel α en in cel β . Voor de verschillen in totale chemische potentiaal $\Delta \mu_i$ kan dan geschreven worden:

$$[6] \quad \Delta \mu_0 = v_0 (\Delta P - \Delta \Pi)$$

$$[7] \quad \Delta \mu_1 = v_1 (\Delta P + \Delta \Pi \phi_0 / \phi_1)$$

met ϕ_i voor de volumefracties i , die ook weer inliggen tussen die in α en β . Substitueren we nu nog gemakshalve $M_{ik} = L_{ik} v_i v_k$ dan vinden we na omwerking van [1] de transportsnelheden, nu uitgedrukt in volumeneenheden per tijdseenheid:

$$[8] \quad J_0 = \dot{n}_0 v_0 = \Delta P (M_{00} + M_{01}) - \Delta \Pi (M_{00} - M_{01} \phi_0 / \phi_1)$$

$$[9] \quad J_1 = \dot{n}_1 v_1 = \Delta P (M_{01} + M_{11}) - \Delta \Pi (M_{01} - M_{11} \phi_1 / \phi_1)$$

Vershillen in schijnbare osmotische druk ΔP^* worden gemeten wanneer $\Sigma J_i = J = 0$:

$$[10] \quad \Delta P^* = \left(1 - \frac{1}{\phi_1} \frac{M_{01} + M_{11}}{\Sigma \Sigma M_{ik}}\right) \Delta \Pi \quad (J = 0, \text{ maar } J_0^* = -J_1^* \neq 0)$$

De coëfficiënt van $\Delta \Pi$ vinden we door te meten bij een andere bijzondere voorwaarde: $\Delta \Pi = 0$. Dan is bij aangelegd drukverschil ΔP en eveneens te meten totaal volume transport J :

$$[11] \quad \Sigma \Sigma M_{ik} = J / \Delta P \quad (\Delta \Pi = 0)$$

terwijl uit verandering van concentratie bij dezelfde proef te berekenen is:

$$[12] \quad M_{01} + M_{11} = J_1 / \Delta P \quad (\Delta \Pi = 0)$$

zodat we voor het transportgetal van de component 1 vinden:

$$[13] \quad \tau_1 = \left(\frac{J_1}{J}\right)_{\Delta \Pi = 0} = \frac{M_{01} + M_{11}}{\Sigma \Sigma M_{ik}}$$

en voor het verband tussen schijnbare en ware osmotische druk:

$$[14] \quad \Delta P^* = \left(1 - \frac{\tau_1}{\phi_1}\right) \Delta \Pi = \sigma \Delta \Pi$$

waarin σ door Staverman de reflectiecoëfficiënt van het membraan voor de oplossing is genoemd.

Door eerst ΔP^* te meten en daarna met hetzelfde membraan τ_1 en dus σ te bepalen kan men dan de ware osmotische druk berekenen.

In principe zouden we dus het volgende moeten doen: we nemen een willekeurige zuivere, niet-ionogene, verbinding, zoeken daarbij een passend oplosmiddel en twee membranen: één semipermeabel, het andere niet-semipermeabel voor de gegeven oplossing en vergelijken dan de aan het eerste membraan direct gemeten osmotische drukken met de resultaten van metingen aan het niet-semipermeabele membraan volgens de voorgestelde methode.

Voorlopig zullen we echter alleen letten op overeenstemming tussen het bekende en het met deze methode te bepalen moleculairgewicht van de opgeloste stof: de metingen aan - en het zoeken naar - het semipermeabele membraan kunnen dan achterwege blijven en we zijn daardoor vrijer in de keuze van onze ijkstof.

Met het niet-semipermeabele membraan doen we dan twee soorten experimenten:

1. Bepaling van de gereduceerde schijnbare osmotische druk P^*/c bij diverse concentraties, door, net als bij evenwichtsosmometrie, het membraan te plaatsen tussen oplossing en oplosmiddel. Penetratie van opgeloste stof in het laatste maakt dat, wanneer we dat niet continu verversen, van werkelijk zuiver oplosmiddel al spoedig geen sprake meer is, zodat we in feite $\Delta P^*/\Delta c$ zullen meten.

2. Bepaling van de reflectiecoëfficiënt σ door aan weerszijden van ditzelfde membraan oplossingen van gelijke concentratie te plaatsen, gedurende enige tijd een drukverschil aan te leggen en de daardoor opgetreden volumenen concentratieveranderingen in beide of een van beide osmometercellen te bepalen.

Zijn deze grootheden in b.v. cel α eerst v en c , na het persen v' en c' , en richten we het experiment zo in dat aan de voorwaarden $\Delta\Pi = 0$ bij benadering voldaan blijft, dan kunnen we schrijven (met M voor het moleculairgewicht van de opgeloste stof 1):

$$[15a] \quad \sigma = 1 - \frac{\tau_1}{\phi_1} = 1 - \frac{(J_1/J)\Delta\Pi = 0}{n_1 v_1 / \sum n_i v_i}$$

$$[15b] \quad = 1 - \frac{(\dot{n}_1 M/J)\Delta\Pi = 0}{n_1 M/v}$$

$$[15c] \quad = 1 - \frac{d(cv)/dv}{c}$$

$$[15d] \quad = \frac{\ln c'/c}{\ln v/v'}$$

De integratie van [15c] tot [15d] impliceert dat de te meten grootheid een gemiddelde reflectiecoëfficiënt zal zijn, wanneer zij afhankelijk is van de concentratie. Dat laatste is theoretisch geenszins uitgesloten en dient gecontroleerd te worden door oplossingen van uiteenlopende concentraties aan ultrafiltratie te onderwerpen.

Criterium voor slagen of falen van de voorgestelde methode is dan vergelijking van het bekende moleculairgewicht van de opgeloste ijkstof met (a) het bedrag dat we gevonden zouden hebben wanneer we de afwijking van de semipermeabiliteit niet in rekening gebracht zouden hebben en (b) met dat wat we krijgen nu we dat wel doen.

We zullen dan bij extrapolatie moeten bedenken dat

$$[16] \quad \frac{\Delta \Pi}{\Delta c} = \frac{RT}{M} + B \frac{\Delta(c^2)}{\Delta c} + \dots = \frac{RT}{M} + B(c_\alpha + c_\beta) + \dots$$

zodat $\Delta P^*/\sigma \Delta c$ niet moet worden geëxtrapoléerd naar de limiet $\Delta c \rightarrow 0$, maar naar die van $(c_\alpha + c_\beta) \rightarrow 0$:

$$[17] \quad M_{\text{exp}} = RT \left[\lim_{(c_\alpha + c_\beta) \rightarrow 0} \Delta P^*/\sigma \Delta c \right]^{-1}$$

3. UITWERKING

Bepaling van de osmotische druk valt bij gebruik van niet-semipermeabele membranen dus uiteen in een tweetal geheel verschillende experimenten: het meten van het gereduceerde schijnbare osmotische drukverschil $\Delta P^*/\Delta c$ en van de reflectiecoëfficiënt: σ . Beide bepalingen moeten vanzelfsprekend met hetzelfde membraan en daarom bij voorkeur ook direct na elkaar in hetzelfde apparaat worden uitgevoerd.

Nemen we een willekeurige osmometer - twee cellen α en β , bekrond door open cilindrische stijgbuizen en gescheiden door een membraan - dan is het meest eenvoudig denkbare experiment om na het vullen van beide cellen met het zuivere oplosmiddel, de verplaatsing van de menisci in de tijd te volgen. Is de osmometer geplaatst in een gravitatieveld dan kunnen we een exponentieel in de tijd afnemend niveauverschil (netto, d.w.z. rekening houdend met verschillen in capillaire opstijging) verwachten met nul als eindwaarde.

Vervangen we aan een zijde het oplosmiddel door een oplossing waarvoor het membraan semipermeabel is, dan nadert het niveauverschil eveneens exponentieel naar zijn eindwaarde, die nu alleen niet meer nul is, maar gelijk aan de osmotische druk gedeeld door dichtheid en gravitatieconstante.

Zelfs al is het membraan niet semipermeabel, dan nog zouden we een dergelijk verloop naar een constante eindwaarde, nu bepaald door de schijnbare osmotische druk P^* , kunnen krijgen als we het secundaire effect van verlaging van het concentratieverschil konden tegengaan, b.v. door gebruik te maken van een inrichting tot continue verversing van de inhoud van beide cellen. Doen we dat laatste niet dan zal onder bepaalde omstandigheden - b.v. bij niveauverschil nul in 't begin en $0 < \sigma < 1$ - weliswaar ook een verschil in hydrostatische druk opgebouwd worden, maar van te voren staat al vast dat dit na het bereiken van een maximumwaarde weer moet gaan afnemen, op de misschien langzame, maar zekere weg naar de entropiedood, $\Delta P = 0, \Delta c = 0$, die het systeem wacht.

Het meten van deze maximumhoogte en dus van ΔP^* heeft alleen zin als we ook het concentratieverschil op dat ogenblik bepalen door de osmometer zo snel mogelijk te demonteren en de oplossingen te analyseren. Een andere mogelijkheid (35, 42) is om, na het bereiken van dit maximum het afnemende niveauverschil nog geruime tijd te blijven volgen en op basis van de zo waargenomen tijdafhankelijkheid te extrapoleren naar de tijd nul, het moment dus waarop de osmometer gevuld werd met oplossing van bekende concentratie resp. zuiver oplosmiddel. Een voorbeeld daarvan geven we in het volgende hoofdstuk (figuur 1).

Beide methoden sluiten elkaar wederzijds uit: of we demonteren de osmometer of we doen het niet en gaan door met meten. In het eerste geval krijgen we per experiment altijd maar één resultaat, in het andere kunnen we weliswaar tweemaal $\Delta P^*/\Delta c$ meten, maar afgezien van de onnauwkeurigheden die we introduceren door extrapolatie (zie curve a in figuur 1) kan deze methode vrij veel tijd kosten.

De procedure wordt efficiënter en nauwkeuriger zodra we variabele gasdrukken boven een van beide stijgbuizen aanbrengen. Daarmee zijn we immers in staat op elk gewenst moment $J = 0$ te maken en dus kort na elkaar de steeds afnemende waarden van $\Delta P^*(t)$ te meten; hoe vaker we dat doen, des te nauwkeuriger kunnen deze worden geëxtrapoleerd naar weerszijden, tijden van vulling en demontage.

Voor het meten van iedere ΔP^* zelf kunnen we dan nog - afhankelijk van de omstandigheden - kiezen uit twee methoden.

Leggen we een constante gasoverdruk aan, die, samen met de druk van de vloeistofzuil, iets kleiner is dan ΔP^* , dan zal de meniscus steeds langzamer gaan stijgen omdat tegelijkertijd ΔP groter en ΔP^* kleiner wordt, zodat het maximum, waarbij beiden dezelfde waarde hebben, afgewacht kan worden. In analogie met het meten aan semipermeabele membranen zullen we dit de statische methode noemen.

Het alternatief is om de gemiddelde snelheden van niveauverandering te meten bij een aantal drukverschillen hoger en lager dan ΔP^* en door interpolatie het drukverschil te bepalen waarbij deze snelheid nul zou zijn geweest. Bij deze dynamische metingen kunnen we verwachten dat de voortdurende afname van ΔP^* , die bij statische meting in ons voordeel was, een correctie achteraf noodzakelijk maakt, omdat we nu eenmaal een eindige tijd nodig hebben om gemiddelde snelheden te meten.

Willen we in dezelfde osmometer ook de reflectiecoëfficiënt bepalen dan geeft de betrekking $\sigma = (\ln c'/c) / (\ln v/v')$ direct aan welke grootheden gemeten moeten worden: concentratie en volumen van de celinhoud aan het begin van het experiment, het doorgeperste volumen (hoogtemetingen bij bekende capillairdiameter) en de concentratie na afloop van het persen. Het gaat daarbij om kleine verschillen in concentratie van oplossingen die zelf al vrij verdund zijn, zodat een nauwkeurige analysemethode nodig zal zijn.

Tijdens het persen wordt een concentratieverschil opgebouwd, zodat niet helemaal voldaan zal worden aan de voorwaarde $\Delta \Pi = 0$, en het drukverschil dus eigenlijk niet de enige oorzaak van transport is. Dit neveneffect moet daarom zo klein mogelijk worden gehouden door het aanleggen van een fors drukverschil $\Delta P \gg \Delta \Pi$ en door gebruik te maken van een éénkamerosmometer: één kleine cel waarin de concentratieverandering net groot genoeg is om gemeten te kunnen worden en één grote waarin de concentratie praktisch constant blijft.

* * *

Hoofdstuk III APPARATUUR

1. ORIËNTERENDE PROEVEN MET CELLULOSEMEMBRANEN

Op het eerste gezicht lijkt het, als er dan zo weinig semipermeabele membranen bestaan, geen groot probleem exemplaren te vinden die dat niet zijn.

Hoewel we inderdaad een duidelijke afwijking van de semipermeabiliteit verlangen, staat daar echter tegenover dat hoe lager de reflectiecoëfficiënt is, des te kleiner de te meten drukverschillen ΔP^* en concentratieveranderingen ($c'-c$) zullen worden en des te hoger de eisen zijn die gesteld moeten worden aan de nauwkeurigheid waarmee we deze grootheden willen bepalen. De vrijheid van keuze is dus maar betrekkelijk: aan een praktisch semipermeabel membraan valt niet veel te bewijzen, aan een praktisch volkomen lek niet veel interessants te meten en het gaat er dus om een medium te vinden met een reflectiecoëfficiënt van 0,5 of in de buurt daarvan.

Deze grootheid wordt, behalve door de eigenschappen van het te kiezen membraan, natuurlijk ook bepaald door de daarbij te gebruiken oplossing van zuivere ijkstof in enkelvoudig oplosmiddel.

Deze ijkstof mag geen ionen vormen in oplossing, omdat daarmee elektroosmotische effecten zouden worden geïntroduceerd, en het moleculairgewicht ervan moet precies bekend zijn. Hoe hoger dit moleculairgewicht is, des te kleiner wordt het aantal membraansoorten dat niet te gebruiken is vanwege hun te lage reflectiecoëfficiënt en des te vrijer wordt de keuze van het membraan. Uit een aantal verbindingen, die vanwege hun betrekkelijk hoge moleculairgewicht in aanmerking komen voor gebruik als ijkstof (43-48) kozen we aanvankelijk saccharose octaacetaat (SOA) met een moleculairgewicht van 679. Het werd opgelost in toluen, dat vanwege zijn goed reproduceerbare capillaire opstijging aanbevolen wordt voor nauwkeurige osmometrie (49).

Aangezien de in de polymeerchemie gangbare membraansoorten minimumgrenzen van doorlaatbaarheid hebben die i. h. a. (8) veel hoger liggen dan $M = 679$ en voor de combinatie SOA-tolueen dus niet semipermeabel zijn, lag het voor de hand daaruit een keuze te maken. We namen Ultracella filter van Membranfiltergesellschaft, Göttingen. Deze membraansoort - geregenerateerde cellulose (50) - wordt in vijf verschillende graden van doorlaatbaarheid aangemaakt, zodat met een enkele ijkstof al enige variatie in het programma gebracht kon worden.

Uit een aantal experimenten met deze membranen, gemonteerd in een osmometer van het Zimm-Myerson type (2, 14), bleek echter dat zij, ondanks hun bruikbaarheid voor evenwichtsosmometrie, minder geschikt waren voor ons soort onderzoek. Dit wordt begrijpelijk als we nagaan op welke punten de door ons toe te passen methode afwijkt van de normale gang van zaken:

- a) bij evenwichtsosmometrie meten we steeds dezelfde grootte Π zodat de uitkomsten van dynamische metingen desgewenst geverifieerd kunnen worden aan het statische eindresultaat; is het membraan niet semipermeabel dan meten we daarentegen een grootte die tijdens het experiment zelf voortdurend kleiner wordt en waarvan de constante eindwaarde, $\Delta P^* = 0$, triviaal is. Storingen die wel bij dynamische en niet bij statische metingen van invloed zijn, zoals balloneffect (66), verandering van permeabiliteit (40) of het ontstaan van een tijdelijke concentratiegradiënt loodrecht op het membraanoppervlak (65, 66), zijn dan dus niet meer te elimineren.
- b) Afgezien van de wenselijkheid balloneffect te voorkomen bij de meting van ΔP^* , vloeit de eis van grotere mechanische stabiliteit van de membranen trouwens ook al voort uit de noodzakelijkheid om ongebruikelijk hoge drukverschillen aan te leggen bij de ultrafiltratie.
- c) Omdat tijdens de bepaling van ΔP^* niet alleen oplosmiddel in de ene, maar ook opgeloste stof in de andere richting door het membraan stroomt, kunnen nu aan beide zijden daarvan concentratiegradiënten ontstaan, zodat, wanneer er in de cellen niet wordt geroerd, de verlaging in de gemeten waarden ΔP^* nu niet alleen permanent, maar ook veel ernstiger zal zijn.
- d) Verandering van de permeabiliteit voor oplosmiddel (m. a. w. van de capaciteit) van een semipermeabel membraan hoeft - vooral als het verlaging is - niet in te houden dat ook de kwaliteit ($\sigma = 1$) ervan verandert; bij een niet-semipermeabel membraan is dat daarentegen waarschijnlijk wel het geval. Bovendien is daarbij - omdat de opgeloste stof nu ook in het membraan geabsorbeerd kan worden - veel meer kans op dit soort verschijnselen, die volstrekt ontoelaatbaar zijn, omdat het dubbel-experiment, bepaling van $\Delta P^*/\Delta c$ en σ , immers alleen zin heeft wanneer het van begin tot eind aan hetzelfde membraan van dezelfde kwaliteit wordt uitgevoerd.

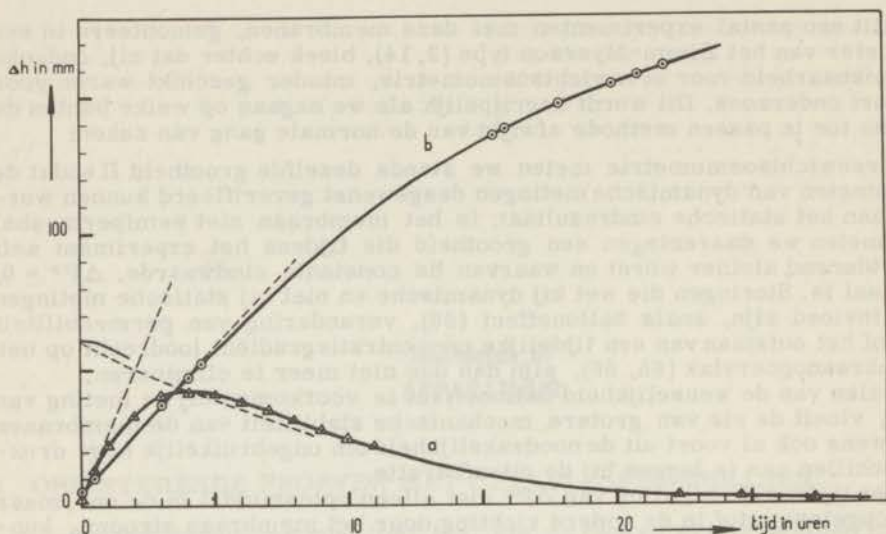
De door ons gekozen membranen nu hadden het praktische bezwaar dat noch hun chemische, noch hun mechanische stabiliteit voldoende waren.

Het gevolg van verandering in membraankwaliteit wordt geïllustreerd in figuur 1, waarin de spontane niveauverandering in een 1 mm capillair tegen de tijd is uitgezet, zoals we die tweemaal waarnamen in dezelfde osmometer, met hetzelfde (Ultracella feinst) membraan, beginnend bij praktisch hetzelfde niveauverschil tussen dezelfde oplossing (2 g/L SOA in toluen) en het zuivere oplosmiddel.

In de week tussen de opnamen a en b is de inhoud van de osmometer niet ververs tot vlak voor het tweede experiment, toen we de permeabiliteit voor toluen opnieuw bepaalden en constateerden dat de waarde daarvan was teruggelopen tot 10% van die welke we vlak voor experiment a gemeten hadden.

Het is mogelijk een ruwe schatting te maken van de verandering in σ die met deze verstopping gepaard is gegaan: de beginhelling van a is ongeveer tweemaal zo groot als die van b. De permeabiliteit was in geval b echter 10 maal kleiner geworden, zodat $\Delta P^*(0)$ daar ongeveer vijf maal zo groot geweest moet zijn. In de loop van deze week is de reflectiecoëfficiënt dus ongeveer vijf maal groter geworden.

De waarde $\Delta P^*(0)$ van a kunnen we, niet minder ruw, schatten, door evenwijdig aan de helling na het maximum een lijn door dit maximum te trek-



FIGUUR 1:

Verandering van membraankwaliteit.

- gemeten transport na plaatsing van een 2 g/L SOA oplossing in toluëen aan de ene, en zuiver oplosmiddel aan de andere zijde van een Ultracella feinst membraan.
- idem, nadat het membraan een week in dit milieu heeft verkeerd. De doorlaatbaarheid is tien maal kleiner geworden, de reflectiecoëfficiënt ongeveer vijf maal groter.

ken en te extrapoleren naar $t = 0$. We vinden $\Delta P^*(0) = \text{ca } 6 \text{ cm toluëen}$. Voor een oplossing van 2 g/L SOA ($3 \cdot 10^{-3} \text{ gmol/L}$) zou $\Delta \Pi$ - idealiter - ca 90 cm toluëen zijn, zodat dan σ (a) = ca 0,07, σ (b) = ca 0,35 en $\Delta P^*(0)$ in geval b ongeveer 30 cm toluëen geweest moet zijn.

Een systematisch onderzoek naar de aard en wetmatigheden van dit soort verschijnselen hebben we verder niet uitgevoerd, omdat dit ons te ver van het gestelde doel gevoerd zou hebben. Het bleek trouwens dat, ook al zou de kwaliteit niet of minder snel veranderen, deze membraansoort toch ook niet goed bruikbaar geweest zou zijn voor de aanvullende experimenten van ultrafiltratie bij hogere drukverschillen. Om deze te kunnen weerstaan was het noodzakelijk de membranen te steunen met behulp van aan de osmometer verbonden vlakke zeefplaten; deze moesten een vrij fijn patroon hebben, omdat er anders een redelijke kans was dat de slappe folies tijdens het persen plotseling - en met een explosie als gevolg - zouden scheuren. Hoe fijner zo'n zeef echter is, des te dunner moet de plaat zijn, waaruit hij vervaardigd is, omdat anders, hoe goed we ook roeren in de osmometercellen zelf, een vlotte circulatie vlak langs het membraanoppervlak (waar dat immers juist nodig is) illusoir wordt. Metalen platen met een dikte van enkele tiende millimeters bleken echter zelf vervormd te worden bij een drukverschil van 1 atm. en zouden dus op hun beurt weer gesteund moeten worden om ballon-effect te voorkomen.

Hoewel ook voor dit soort problemen wel een oplossing te vinden zal zijn, hebben wij er de voorkeur aan gegeven ons onderzoek voort te zetten met een membraansoort, die veel gunstiger vooruitzichten bood *).

*) Behalve de keuze van osmometer en membraan werd ook die van oplosmiddel en opgeloste stof nog herzien; daarop komen we terug in paragraaf 4.

2. MEMBRANEN VAN VYCOR GLAS

Poreus Vycor glas (51) lijkt ideaal: stevig, na eenvoudige reiniging steeds weer opnieuw te gebruiken met uiteenlopende soorten oplosmiddelen, bij hoge (52, 53, 54) en extreem lage (55, 56) temperaturen.

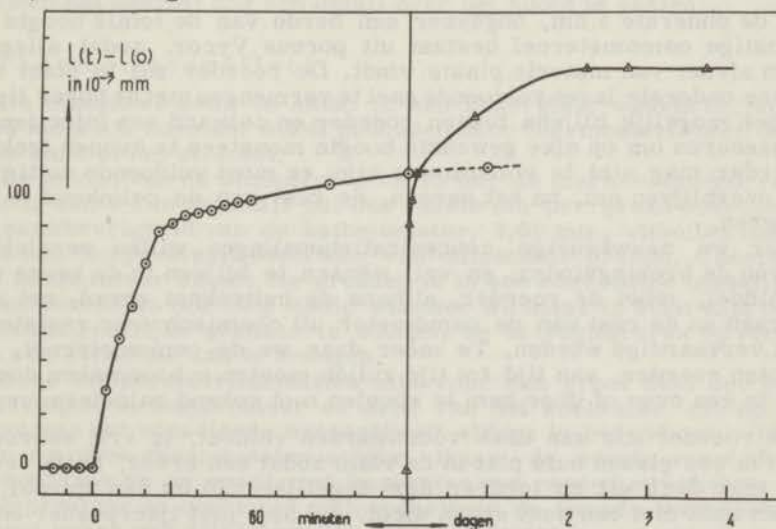
Het wordt vervaardigd door in een bepaalde verhouding silicium-, natrium- en booroxjde te smelten, waarbij een heterogeen glas ontstaat (57), en vervolgens de siliciumarme fase daarvan uit te logen, zodat een poreuze materie, ca 96% SiO₂, overblijft, met een poriëndiameter van enkele tientallen Angström (58). Dit is eigenlijk niet meer dan een tussenproduct waaruit, na verweken bij hoge temperatuur het niet-poreuze Vycor ontstaat dat in zijn eigenschappen, b.v. doorlaatbaarheid voor ultraviolet licht, vergelijkbaar is met die van kwarts (51).

Het poreuze glas was, althans in de voor ons doel meest praktische vorm (een buis, aan een zijde gesloten en aan de andere kant voorzien van een overgang naar Pyrex), niet te koop, maar dank zij de welwillendheid van de fabrikant (Corning Glass Works, Corning N.Y., U.S.A.) kregen we de beschikking over zes exemplaren.

Wanneer we het droge materiaal, dat uiterlijk praktisch niet te onderscheiden is van gewoon glas, zonder meer in water dompelen is er een grote kans dat het onmiddellijk barst. Dit, en het feit dat kapotte exemplaren niet te repareren zijn - het poreuze Vycor smelt pas bij hoge temperatuur en vormt in de vlam een schuim - is het enige wat er op valt aan te merken.

Omdat deze gevoeligheid erop wijst dat het materiaal zwelt bij opname van water, hebben we eerst onderzocht in welke mate dat het geval is.

Daartoe plaatsten we een tweede exemplaar verticaal onder een micrometerklok en maten de lineaire uitzetting wanneer we het materiaal zèer geleidelijk bevochtigen.



FIGUUR 2:

Zwelling van een 5 cm lang stuk poreus Vycor glas tijdens en na het opnemen van water.

In figuur 2 zien we dat het materiaal, lengte ca 5 cm, inderdaad merkbaar langer werd, voor een groot deel momentaan, daarna nog lange tijd in geringere mate.

Daaruit volgt, dat voortaan een droog membraan niet alleen zeer voorzichtig, b. v. met nat filtreerpapier, bevochtigd moeten worden, maar bovendien dat we dit minstens enkele dagen vóór de transportmetingen moeten doen, omdat anders het celvolumen nog kan veranderen.

De scherven van het eerste exemplaar stelden ons nog in staat na te gaan dat het poreuze Vycor ongeveer 20% van zijn gewicht aan water opneemt. Meten we ook nog het volumen van de scherf, dan kan behalve het soortelijk gewicht van het droge en het verzadigde Vycor ook dat van het materiaal minus de poriën berekend worden: $2,22 \text{ g/cm}^3$.

3. CONSTRUCTIE VAN OSMOMETER EN DRUKINRICHTING

Voor het oplossen van een aantal problemen, die het eerst aan de orde waren, roeren, lekken, thermometereffect, e. d., was de doorlaatbaarheid van het membraan niet van belang, zodat het risico van membraanbreuk daarbij geëlimineerd kon worden door gebruik te maken van een Pyrex dummy van dezelfde vorm en grootte.

3a. Roerder

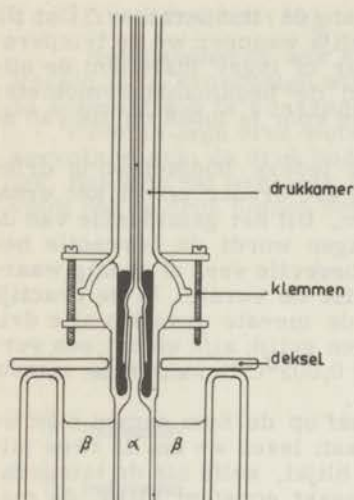
Willen we magnetisch roeren in deze buis, dan is de meest voor de hand liggende gedachte dat dat gebeurt om de verticaal gestelde cylinderas. De minste wrijving zal immers een roerder ondervinden die op één punt rust en praktisch loodrecht blijft staan, wat te realiseren is wanneer we hem zo lang mogelijk maken met bovenaan een diameter, die maar weinig kleiner is dan de inwendige diameter van de buis zelf. Bovendien moeten daarbij nog de volgende punten in acht genomen worden:

- Alleen de onderste 5 cm, ongeveer een derde van de totale hoogte van de toekomstige osmometercel bestaat uit poreus Vycor, zodat alleen daar aan- en afvoer van materie plaats vindt. De roerder zal in staat moeten zijn deze onderste lagen voldoende snel te vermengen met de hoger liggende.
- Het moet mogelijk blijven tussen roerder en celwand een injectienaald te laten passeren om op elke gewenste hoogte monsters te kunnen trekken.
- De roerder mag niet te volumineus zijn: er moet voldoende nuttig celvolumen overblijven om, na het persen, de rest van de celinhoud te kunnen analyseren.
- Wanneer we nauwkeurige concentratiebepalingen willen verrichten op basis van de brekingsindex, en vrij wensen te blijven in de keuze van het oplosmiddel, moet de roerder, althans de buitenkant ervan, net als het membraan en de rest van de osmometer uit chemisch zeer resistent materiaal vervaardigd worden. Te meer daar we de osmometercel, met de ingesloten roerder, van tijd tot tijd zullen moeten schoonmaken door verhitting in een oven of door hem te spoelen met rokend salpeterzuur.

Een roerder die aan deze voorwaarden voldoet, is vrij eenvoudig te maken: druk een glazen buis plat in de vlam zodat een brede, holle reep glas ontstaat, trek deze uit en tordeer hem tegelijkertijd tot een spiraal, smelt die aan één kant met een punt eraan dicht, vul hem met ijzerpoeder en smelt dan op de gewenste hoogte de andere zijde ook dicht.

3b. Drukkamer

Dankzij de graded seal aan de Vycor buis is het mogelijk het membraan lekvrij te lassen aan osmometerdelen van Pyrex. We verkiezen, ondanks het



FIGUUR 3:
Slijpstukgroep met drukkamer, capil-
lair en kwikslot.

grotere risico van lekkage, een demontabele slijpstukovergang tussen cel en capillair, waardoor het apparaat eenvoudiger te hantieren wordt en minder kwetsbaar is dan wanneer het capillair direct aan het membraan gesmolten zou zijn. Lekken door een slijpstuk is bovendien te vermijden door aan de buitenkant een kwikniveau van voldoende hoogte aan te brengen.

Willen we m.b.v. inert gas de druk in de cel hoger maken, dan voldoet dit kwikslot alleen als we dit zelf ook onder deze overdruk zetten, wat mogelijk is door om het capillair heen een drukkamer te bouwen van stevig glas, bij keuze waarvan er zorgvuldig op gelet moet worden, dat het capillairbeeld daardoor niet vertekend wordt.

Rond het kleine slijpstuk (B7) waarop het capillair rust komt dan een groter slijpstuk voor montage van deze drukkamer. Dit laatste zal met zijn betrekkelijk grote oppervlak juist de grote overdrukken moeten weerstaan, wat het gebruik van stevige klemmen noodzakelijk maakt. Daarom zijn voor dit

doel kogelslijpstukken te verkiezen, die weinig kwetsbaar zijn en bovendien niet nauwkeurig gecentreerd hoeven te worden t.o.v. het binnenste slijpstuk.

De constructie van deze slijpstukgroep is afgebeeld in figuur 3. Het zal blijken dat daarbij nog één detail over het hoofd is gezien.

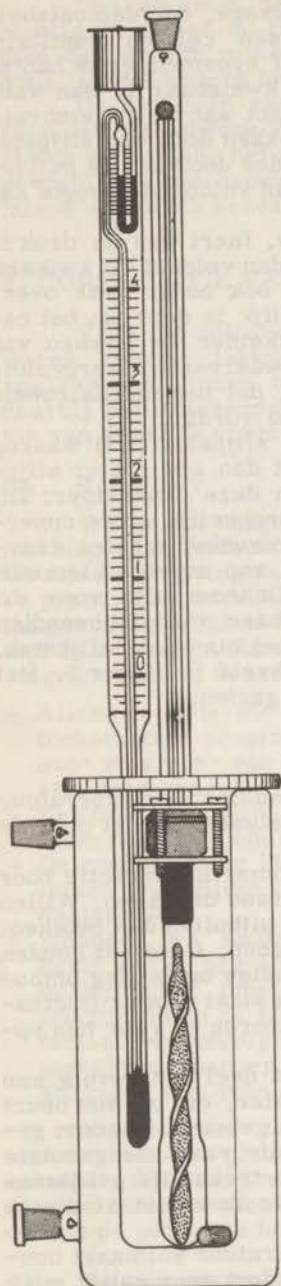
3c. Thermometereffect

De binnencel komt te staan in een bekeerglas, waarin de temperatuur zo goed mogelijk constant wordt gehouden door thermostaatwater dat door de dubbele wand ervan stroomt.

De inhoud van de binnencel is ca 15 ml, de thermometercorrectie voor tolueen in een 1 mm capillair zal dus enkele cm per graad bedragen. Willen we de nauwkeurigheid van de kathetometer, 0,01 mm, uitbuiten dan betekent dat dus een temperatuurbeheersing van duizendste graden. Constant houden van de temperatuur binnen die grenzen is in een eenvoudige opstelling onmogelijk en bovendien ook niet nodig wanneer we maar in staat zijn de fluctuaties binnen redelijke grenzen te houden, ze te registreren en voor hun optreden een correctie aan te brengen.

Deze temperatuurfluctuaties zijn voor een groot deel het gevolg van veranderingen in temperatuur en druk van het koelwater, die op hun beurt afhangen van het wisselende watergebruik elders in het gebouw. Daarom gebruiken we twee thermostaten achter elkaar: de eerste vangt de grootste schommelingen op en voedt met koelwater van reeds betrekkelijk gelijkmatige temperatuur en constante omloopsnelheid de tweede thermostaat die op zijn beurt water van 23°C door het apparaat pompt.

We bereiken hiermee weliswaar niet dat de temperatuur volmaakt constant blijft maar wel dat de snelheid waarmee hij verandert aanzienlijk minder is geworden; dat is het belangrijkste, omdat we het thermometereffect in de binnencel corrigeren op basis van temperatuurmeting in de buitencel, wat alleen correct zou zijn als beider inhoud volmaakt synchroon zou rea-



FIGUUR 4: Osmometer met Vycor membraan, ingebouwde spiraalroerder en concentrisch afgeslepen kogelslijpstukken. Totale hoogte ongeveer 55 cm.

geren op verandering van de temperatuur. Dat dit niet zo is zien we duidelijk wanneer we de temperatuur snel een graad hoger of lager instellen: de uitzetting van het kwik in de beckmannthermometer blijkt dan enkele minuten vóór te lopen op die van de vloeistof in de binnencel.

Daarom wordt bij iedere hoogtemeting drie-maal, 60 sec ervoor, 15 sec ervoor en 15 sec erna, de temperatuur afgelezen. Uit het gemiddelde van de laatste twee waarnemingen wordt de correctie berekend; of we aan deze correctie veel of weinig waarde moeten hechten beslist de eerste. In de praktijk blijkt overigens dat in de meeste gevallen alle drie de afgelezen temperaturen gelijk zijn en dat een verandering van meer dan $0,002^{\circ}\text{C}$ binnen deze minuut een hoge uitzondering is.

Wanneer we de proef op de som nemen zien we een merkwaardig resultaat: lezen we om de twee minuten de hoogte af dan blijkt, zelfs als de temperatuur in de buitencel volmaakt constant blijft, de meniscus zeer langzaam maar systematisch te stijgen. Wordt de opstelling een half uur alleen gelaten dan is het niveau weer tot de oude waarde gedaald, om weer op te lopen zodra we een nieuwe serie hoogtemetingen gaan verrichten.

Blijkbaar is er nog een tweede thermometer-effect: wanneer de waarnemer zich - juist vanwege het veelvuldig aflezen van de temperatuur - in de onmiddellijke nabijheid van het apparaat bevindt stijgt de temperatuur in het slijpstuk waarop het capillair rust. Het volumen daarvan is weliswaar maar klein, vergeleken met de totale celinhoud, maar omdat dit gedeelte buiten het bereik van de thermostaat valt zijn de temperatuursveranderingen erin veel groter en overtreft het resulterende, secundaire thermometer-effect ruimschoots de fout in de hoogtemetingen.

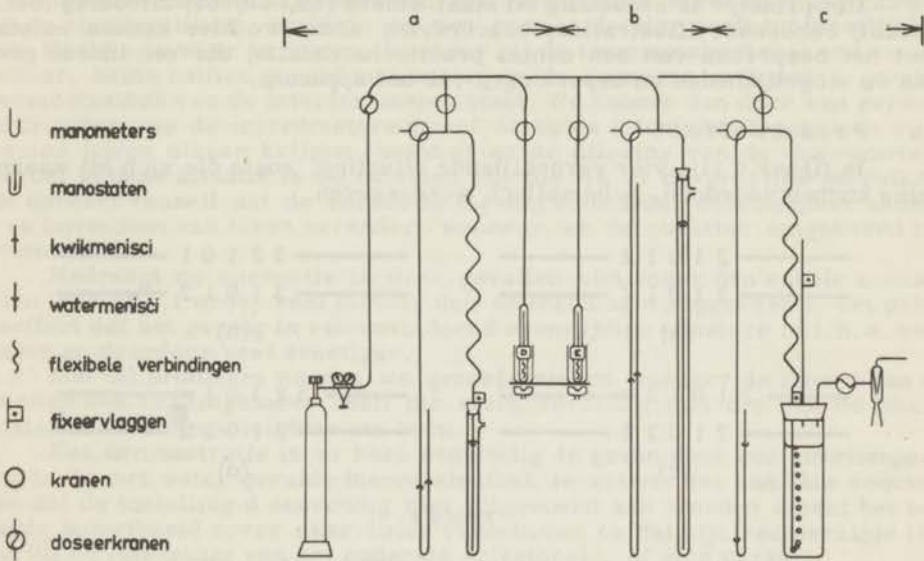
Gegeven de beperkte diameter van de buitencel - het maximum dat zonder lasbank geblazen kan worden - is de enige mogelijkheid dat we de kogelslijpstukken concentrisch afslippen tot het noodzakelijke minimum en daaromheen een zo klein mogelijke hoefijzervormige klem brengen, in het open einde waarvan een vrije doorgang openblijft voor de beckmannthermometer. Dit blijkt net te gaan en figuur 4 toont het type osmometer - de dummy hier vervangen door een Vycor membraan - zoals dat verder is gebruikt.

In de buitencel wordt geroerd door een in teflon gevat stukje ijzer dat, samen met de spiraalroerder, wordt aangedreven door een draaiende permanente magneet vlak onder het bekerglas. De glazen knikker die boven op het capillair rust dient om verdamping daaruit zoveel mogelijk te voorkomen tijdens de, soms dagenlange, experimenten.

3d. Drukinrichting

Het handhaven van een constante overdruk t. o. v. die van de buitenwereld is op eenvoudige wijze mogelijk door een inrichting zoals die in figuur 5a schematisch is weergegeven.

Een te lage druk wordt voorkomen door communicatie met een gasreservoir waarin de druk hoger is dan de gewenste, anderzijds garandeert een lek, dat zich op bepaalde hoogte onder het oppervlak van een kwikkolom bevindt dat de druk binnen het systeem niet te hoog wordt.



FIGUUR 5:
Schema van de drukinrichting met osmometers (D en E) in tweelingopstelling.

Om de gastoevoer te beheersen is een doseerkraan ingevoegd tussen de cylinder en de rest van het apparaat. Dit is eenvoudig een glazen kraan, in de plug waarvan we met een glasmes een ondiepe wig hebben gekrast. De snelheid waarmee het gas toegevoerd wordt kan dan afgeremd worden doordat het zich over enige afstand, afhankelijk van de stand van de kraan, door een nauw kanaal moet persen.

Het is duidelijk dat, door de buis, waaruit het gas ontsnapt meer of minder diep in de kwikkolom te steken, snel iedere gewenste overdruk kan worden ingesteld, tot een maximum dat afhankelijk is van de lengte van de manostaat, i. c. ongeveer 80 cm kwik.

In de tekening zien we verder nog de uitbreidingen, die in de loop van het onderzoek zijn aangebracht: (b) de tweelingopstelling en de inrichting voor niet variabele hoge overdruk, en (c) de inrichting voor kleine over- en onderdrukken.

Om een druk lager dan die van de atmosfeer te krijgen trekken we de buis waaruit (zie figuur 5c) het gas ontwijkt omhoog, draaien de toevoer uit de cylinder dicht, drukken de middelste buis omlaag en zuigen via een doseerkraan de lucht af.

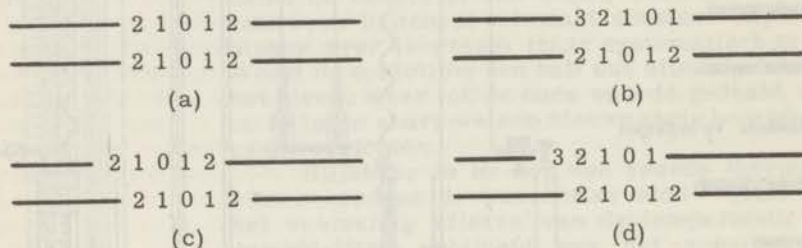
4. INTERFEROMETER

Het is te verwachten dat bepaling van de grootheid ($c'-c$), dat is dus de kleine verandering in de op zichzelf reeds vrij lage concentratie van de door te persen oplossing, een van de meest kritische experimenten zal zijn. Om deze verandering te meten gebruiken we een Zeiss interferometer van het Rayleigh-Haber-Löwe type, waarmee het mogelijk is van enkele ml oplossing snel en met een hoge graad van nauwkeurigheid de brekingsindex (t. o. v. die van een referentievloeistof), en dus de concentratie, te bepalen.

Het principe is eenvoudig en staat elders (59, 60, 61) uitvoerig met de daarbij behorende illustraties, beschreven, zodat we hier kunnen volstaan met het bespreken van een aantal praktische details, die een indruk geven van de mogelijkheden en beperkingen van het apparaat.

4a. Prismaeffect

In figuur 6 zijn vier verschillende situaties, zoals die zich bij waarneming kunnen voordoen, schematisch weergegeven.



FIGUUR 6

De ruimte tussen de horizontale lijnen geeft aan de lichtvlek die het - door een cylinderoculair in horizontale richting sterk verbrede - beeld is van de primaire spleet. De cijfers staan op de plaats van de interferentiemaxima en geven daarvan de, natuurlijk alleen bij gebruik van polychromatisch licht te onderscheiden, orde aan. De onderste regel is steeds het referentiepatroon, dat niet van plaats veranderen kan, met daarboven het meetpatroon.

Wanneer er geen cuvettenpaar in de interferometer staat zullen we i. h. a. beeldtype b waarnemen. Door de stand van de compensatorplaat te veranderen is het mogelijk het interferentiepatroon in het meetbeeld zo te verschuiven dat het precies boven het referentiebeeld komt te liggen, zodat de situatie a ontstaat. De stand van deze compensatorplaat wordt beheerst door een micrometerschroef met een spoed van 100 en een lengte van ruim 3000 schaaldelen. Een verschuiving over één orde komt overeen met een hoekverdraaiing van ca 33 schaaldelen.

In de nulstand m_0 van het lege apparaat (beeld a) lezen we ca 17 schaaldelen af, door tienvoudig instellen en aflezen nauwkeurig binnen 0,1 schaaldeel. Het justeren van de trommel tot $m_0 = 0,0$ heeft weinig zin omdat er tussen verschillende waarnemers een individueel verschil in appreciatie is van de instelling a (de een vindt consequent en nauwkeurig een nulstand die b.v. 0,8 schaaldeel hoger is dan die welke een ander afleest, wat misschien te wijten is aan gedeeltelijke kleurenblindheid) en verder omdat de nulstand

niet helemaal constant is, maar zeer langzaam - over een tijdsverloop van maanden - schommelt tussen 15 en 19 schaal delen. De reden hiervan is niet duidelijk; voor de praktijk betekent het dat bij iedere concentratiebepaling de nulstand opnieuw gemeten dient te worden.

Laten we nu het bovenste bundelpaar een verticaal prisma doorlopen dan verschuift het hele bovenste spleetbeeld, inclusief het interferentiepatroon, en ontstaat beeld c; met beelden van dit type hebben we in de praktijk vrijwel steeds te maken. Dat komt omdat de cuvetvensters noch volmaakt planparallel noch onderling exact evenwijdig zijn.

Dit prismaeffect is, voorzover het veroorzaakt wordt door afwijkingen van de planparalleliteit, zo klein dat het geen aanleiding geeft tot moeilijkheden. Beeld c is waar te nemen, wanneer bij de trommelstand m_0 , een cuvettenpaar, beide helften gevuld met water, in de eveneens met water gevulde thermostaatbak van de interferometer staat. We kunnen dan door een geringe verdraaiing van de micrometerschroef de beide interferentiepatronen weer precies boven elkaar krijgen (beeld d) en de aflezing van de micrometerschroef in deze situatie is de nulstand m_c die we in de praktijk gebruiken. Het spreekt vanzelf dat de correctie $m_c - m_0$ voor ieder cuvettenpaar anders is en bovendien van teken verandert wanneer we de cuvetten omgekeerd inzetten.

Bedraagt de correctie in deze gevallen niet meer dan enkele schaal delen (dus ca 0,1 orde, veel minder dan de tekening d suggereert), het prismaeffect dat het gevolg is van onvoldoend evenwijdige vensters is i. h. a. veel groter en daardoor veel ernstiger.

Met dit probleem worden we geconfronteerd wanneer de inhoud van de cuvetten een brekingsindex heeft die sterk verschilt met die van de (thermostaat)vloeistofmantel daar om heen.

Een demonstratie is al heel eenvoudig te geven door een cuvettenpaar leeg in de met water gevulde thermostaatbak te zetten: het kan dan voorkomen dat de instelling d eenvoudig niet uitgevoerd kan worden omdat het bovenste spleetbeeld zover naar links verschoven is dat zijn rechterzijde ligt voorbij de linkerkant van het onderste spleetbeeld, of vice versa.

Hetzelfde, in iets geringere mate, doet zich in de praktijk voor bij het gebruik van toluen in de cuvetten, tenzij we ook de thermostaatbak, in plaats van met water, vullen met toluen of een vloeistofmengsel met nage-noeg dezelfde brekingsindex.

4b. Bezwaren van organische oplosmiddelen

Elimineren we dit prismaeffect door de met toluen gevulde cuvetten te plaatsen in een toluenmantel, dan blijkt echter dat er nog andere, en minder overkomelijke, bezwaren zijn verbonden aan het gebruik van dit soort oplosmiddelen.

Om dat te illustreren vergelijken we de resultaten van twee experimenten: het bepalen van de nulstand m_c wanneer een met water gevuld cuvettenpaar zich in een met water gevulde mantel bevindt en die wanneer cuvetten en mantel met toluen gevuld zijn.

In het eerste geval, water dus, merken we dat de nulstand gedurende de eerste minuten na het inzetten van de cuvet enigszins verloopt, waarschijnlijk doordat de temperatuur in beide cuvetten helften nog niet volmaakt gelijk is (een temperatuurverschil van $0,001^\circ\text{C}$ tussen beide helften van een 80 mm cuvet veroorzaakt een verschuiving van bijna een schaaldeel). Een wachttijd van 20 minuten is echter ook voor de langste cuvetten voldoende en het beeld is dan perfect.

Doen we hetzelfde met toluen dan blijkt het nauwkeurig instellen van de nulstand niet mogelijk: de interferentielijnen van beide beelden zijn krom, staan scheef (als ze af en toe recht overeind gaan staan is dat alleen maar om van de ene naar de andere zijde te gaan overhellen) en we krijgen, hoe lang we ook wachten, waarden m_c die meerdere schaaldelen uiteenlopen.

De oorzaak ligt zeer waarschijnlijk in de ongunstige combinatie van een hogere temperatuurcoëfficiënt van de brekingsindex en een lagere soortelijke warmte dan die van water.

Cohen en Bruins (62, 63) hebben aangegeven welke uitgebreide voorzorgen nodig zijn om te bereiken dat bij metingen aan organische vloeistoffen een nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid bereikt kan worden die bijna, dus nog niet helemaal, gelijk is aan die welke verkregen wordt bij het werken met waterige oplossingen. Zij wijzen daarbij nog op een ander bezwaar, dat het gebruik van organische vloeistoffen, in hun geval waren dat tetrachlooraethaan en benzeen, met zich meebrengt: de grote invloed die reeds zeer kleine hoeveelheden water hebben op de brekingsindex.

Om daaraan het hoofd te bieden kunnen we twee mogelijkheden overwegen: of alle oplossingen volmaakt droog, of alles consequent met water verzadigd houden. Het laatste lijkt het eenvoudigste, maar, toegepast in de osmometer, is er een kans dat het poreuze Vycor, analoog aan het gedrag van droog silicagel, het water preferent zal absorberen en, zo het al niet geheel ondoorlaatbaar wordt voor toluen, toch aanzienlijk verstopt kan raken. Uit deze overweging volgt omgekeerd dat we, zelfs helemaal afgezien van de interferometerproblemen, al op onze hoede moeten zijn met het blootstellen van dit soort oplossingen en membranen aan de vochtige atmosfeer.

Het wordt duidelijk dat ook de keus van oplosmiddel onpractisch is geweest en dat we, in ieder geval om te beginnen, veel beter water kunnen nemen. Daarmee vervalt ook SOA als opgeloste stof en keren we terug naar het klassieke object van osmotische onderzoeken: de suikeroplossing.

4c. Temperatuurcorrectie

Wanneer gemeten wordt aan een cuvettenpaar met oplosmiddel aan de ene en oplossing aan de andere zijde zal, na compensatie, de stand van de micrometerschroef i. h. a. afhankelijk blijken te zijn van de temperatuur waarbij gemeten is, omdat dn/dT , de mate waarin de brekingsindex varieert met de temperatuur, voor beide vloeistoffen een andere waarde kan hebben.

Deze temperatuurafhankelijkheid zou geëlimineerd kunnen worden door de vloeistofmantel op een bepaalde temperatuur te houden d. m. v. een rondpompthermostaat. Daarmee worden echter juist snelle temperatuurfluctuaties opgewekt, wat zichtbaar is aan de onstandvastigheid van beide beelden, zodat het middel erger is dan de kwaal.

De situatie is tot op zekere hoogte vergelijkbaar met die welke zich voordeed bij de bestrijding van het thermometereffect in de osmometer: als we maar kunnen registreren en corrigeren is het niet zo erg belangrijk bij welke temperatuur gemeten wordt, waar we meer op moeten letten is dat de snelheid waarmee deze temperatuur verandert zo laag mogelijk is.

Daarom gebruiken we de watermantel alleen maar als dempvat: fluctuaties in de kamertemperatuur worden zo veel mogelijk vermeden, de interferometer wordt bekleed met een warmte-isolerende bekleding van schuimpolystyreen en de waterbak wordt tenslotte zelf ook nog eens zo goed mogelijk van de rest van het apparaat geïsoleerd.

De consequentie is dat we meten bij een, weliswaar voldoende constante, maar ook toevallige temperatuur. Om uit een bij willekeurige temperatuur T

gemeten verschil in brekingsindex het verschil in concentratie tussen oplossing en referentievloeistof te berekenen, wordt het verband $d(m-m_c)/dT$ bepaald voor een aantal suikeroplossingen bij diverse concentraties in diverse cuvetten tegen water. Met de gevonden relatie, steeds ca $-0,1\%$ per $^{\circ}C$, kan dan voortaan uit iedere netto trommelstand de waarde worden berekend die we gevonden zouden hebben bij een bepaalde standaardtemperatuur.

4d. Verdamping van oplosmiddel

Wanneer we de reproduceerbaarheid bepalen van een eenvoudige concentratiemeting blijkt, dat de voornaamste fout niet schuilt in de interferometer zelf, maar veroorzaakt wordt door verdamping van het oplosmiddel tijdens het vullen van de cuvetten.

Om dezelfde reden wordt de meetnauwkeurigheid niet verhoogd wanneer we, in plaats van in een korte cuvet water te gebruiken als referentievloeistof, een veel langere cuvet vullen met een oplossing als referentie tegenover het te analyseren mengsel.

Dat lijkt op het eerste gezicht immers een verleidelijke gedachte: stel dat we een suikeroplossing van 60 g/L ultrafiltreren totdat $c' = 61\text{ g/L}$. Normaal is dat we zowel de oplossing c vóór het persen als c' daarna in de ene helft brengen van een 5 mm cuvet tegenover water in de andere. Na compensatie is de trommelstand dan ongeveer 2555 , resp. 2600 schaaldelen. Zouden we nu in een 80 mm cuvet de oplossing c' tegenover c als referentievloeistof zetten dan verwachten we een verschil van ca 600 schaaldelen, waardoor de nauwkeurigheid in de bepaling van $(c'-c)$ aanzienlijk verhoogd zou kunnen worden.

Dit loont natuurlijk alleen wanneer er geen andere fouten gemaakt worden die groter zijn. Dat we dat wel doen blijkt duidelijk uit de grote spreiding van gemeten waarden voor m_c van de 80 mm cuvet wanneer deze aan beide zijden gevuld is met een oplossing van 60 g/L . Dat de oorzaak hiervan verdamping van oplosmiddel is, kan eenvoudig gedemonstreerd worden: neem de cuvet uit de interferometer, open het deksel van een cuvet helft gedurende enige tijd en blaas zacht, sluit de cuvet, zet hem in en meet weer m_c . De verandering hierin blijkt nu af te hangen van de tijd waarover we geopend en geblazen hebben, het teken ervan wordt bepaald door de vraag of het 't linker- dan wel het rechterdeksel was en het tarief bedraagt voor 5 ml oplossing van deze concentratie ruim een schaaldeel per seconde, overeenkomende met de verdamping van ca 10^{-4} ml water per seconde.

Het is niet mogelijk tijdens het vullen van de cuvetten deze verdamping te voorkomen en vanzelfsprekend lukt dat dan evenmin wanneer de oplossingen geanalyseerd worden op de normale - ook verder door ons verkozen - manier, in een 5 mm cuvet tegen water. De fout is daar naar verhouding zelfs groter door het wegvallen van de symmetrie: wanneer er nu tijdens het vullen aan beide zijden evenveel oplosmiddel verdampt heeft dat alleen consequenties voor de oplossing, maar niet voor het zuivere water natuurlijk. In principe meten we dan dus steeds iets te hoge concentraties. Van deze systematische fout merken we overigens niets wanneer we de reproduceerbaarheid bepalen van de experimentele eenheid: cuvet vullen, inzetten, wachten, instellen, aflezen en corrigeren voor nulstand en temperatuur. Wanneer deze waarden uiteenlopen - altijd minder dan $0,1\%$ - komt dat doordat de ene keer de fout door verdamping wat groter of kleiner is dan de andere keer. In deze spreiding is alleen het toevallige element overgebleven.

We moeten echter bedenken dat er bij bepaling van $c'-c$ weer wel een systematisch te hoog bedrag gevonden kan worden, omdat dan beide oplos-

singen niet meer dezelfde geschiedenis hebben: van de oorspronkelijke oplossing zonderen we enkele ml af ter bepaling van c , en daarna ca 15 ml voor het vullen van de binnencel. Na het persen zuigen we de inhoud van deze cel weer op en bepalen dan pas c' . Persen we niet dan zouden we dus eigenlijk verwachten dat $c' = c$, ware het niet dat de omweg via de binnencel extra verdamping van oplosmiddel veroorzaakt heeft.

De grootte daarvan wordt bepaald met de dummycel - in de loop van het onderzoek herhalen we het af en toe ook met de osmometercellen zonder te persen - en bedraagt 0 tot 6 schaaldelen bij een trommelstand van ca 2500, ongeacht de cuvetlengte en is dus recht evenredig met de concentratie. Naast een systematische verhoging van gemiddeld ruim 0,1% wordt dus bovendien nog een spreiding van dezelfde grootte geïntroduceerd die te wijten moet zijn aan moeilijk te achterhalen variaties in proceduredetails en gereduceerd kan worden door te middelen uit de resultaten van meerdere experimenten.

4e. Opgeloste stikstof

Dan is er nog een fout die, al is hij enigszins verraderlijk, wel te vermijden is: wanneer we de inhoud van de binnencel geruime tijd onder $3\frac{1}{2}$ atm stikstofdruk gezet hebben en er daarna een interferometercuvet mee vullen, ontwijkt het opgeloste gas betrekkelijk langzaam, wat zichtbaar is aan de steeds groter wordende gasbellen aan de cuvetvensters.

Daardoor kan af en toe het interferentiebeeld wat vaag worden. In de lange cuvetten, die altijd minder dan half vol zijn, is het eenvoudig deze bellen te verjagen door voorzichtig te schommelen, in de kortere cuvetten is het niet mogelijk ze kwijt te raken zonder de cuvet te openen. Liever dan nog een extra fout door verdamping te riskeren, laten we ze daarom meestal maar zitten en reduceren de grotere compensatiefouten door te middelen over een groter aantal waarnemingen.

Nu is bij gebruik van de 80 mm cuvet duidelijk te merken dat de brekingsindex van de oplossing verlaagd wordt door de opgeloste stikstof: de interferentielijnen staan nog lange tijd na het vullen en inzetten enigszins scheef en hun voet wijst in de richting waarin ze zich uiterst langzaam, naar rechts, voortbewegen. Het duurt meer dan een uur voordat ze loodrecht staan en op hun plaats blijven. De afgelegde afstand, gerekend vanaf een half uur na vullen en inzetten - eerder meten heeft geen zin vanwege de temperatuurongelijkheid - bedraagt ongeveer vijf schaaldelen. Voor de kortere cuvetten is dit natuurlijk evenredig minder, maar de algemene moraal is dat nooit eerder dan twee uur na het afleggen van de overdruk een concentratiemeting op basis van de brekingsindex mag worden uitgevoerd.

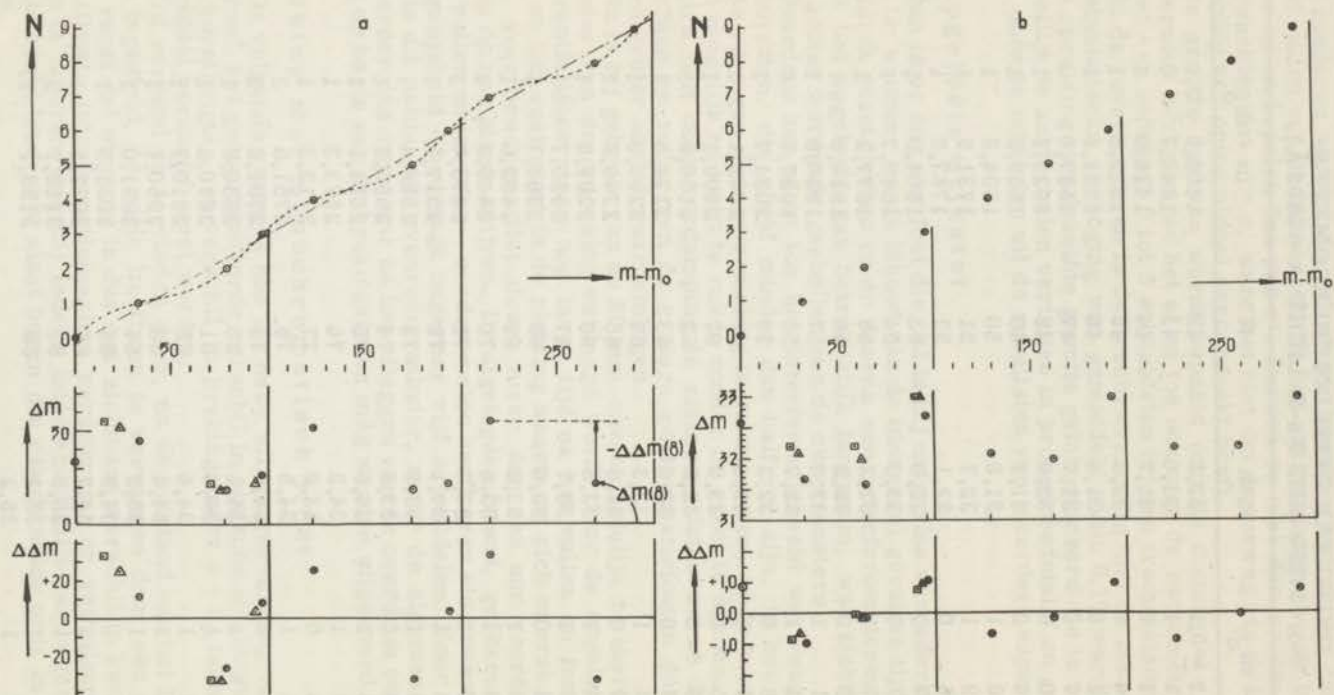
4f. IJking met monochromatisch licht

De volgende vraag is hoe uit deze aflezingen $m - m_c$ van de micrometerschroef, het gecompenseerde verschil in optische weglengte en dus, gegeven de cuvetlengte, het verschil in brekingsindex $n - n_0$ tussen oplossing en oplosmiddel berekend moet worden.

Dit verband is te vinden door, na de nulstand van het lege apparaat te hebben ingesteld, de witte lichtbron te vervangen door een monochromatische - vanaf dat moment is dus het zichtbare verschil in kwaliteit tussen de verschillende interferentiemaxima verdwenen - en vervolgens de trommelstanden te noteren waarbij iedere interferentielijn van hogere orde N in het bovenste beeld loodrecht staat boven die van de nulde orde in het referentiepatroon.

TABEL 1
 IJKING VAN ZEISS INTERFEROMETER
 No. 154289 MET Na-D LICHT ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$).

N	$m - m_0$	Δm	N	$m - m_0$	Δm
-6	-190,2 + 0,1	32,1	42	1408,9 + 0,1	35,8
-5	-158,1 - 1	31,0	43	1444,7 - 0	35,2
-4	-127,1 0	31,7	44	1479,9 1	35,6
-3	-95,4 0	32,3	45	1515,5 1	36,1
-2	-63,1 0	31,4	46	1551,6 1	35,4
-1	-31,7 0	31,7	47	1587,0 0	36,1
0	0,0 0	32,6	48	1623,1 1	36,1
1	32,6 0	31,7	49	1659,2 1	35,6
2	64,3 1	31,6	50	1694,8 1	36,7
3	95,9 1	32,7	51	1731,5 1	36,3
4	128,6 0	32,1	52	1767,8 1	36,2
5	160,7 0	32,0	53	1804,0 1	36,7
6	192,7 0	33,0	54	1840,7 1	36,5
7	225,7 1	32,2	55	1877,2 1	36,8
8	257,9 0	32,2	56	1914,0 1	36,8
9	290,1 1	33,0	57	1950,8 1	36,9
10	323,1 1	32,7	58	1987,7 0	37,0
11	355,8 0	32,3	59	2024,7 1	37,4
12	388,1 1	33,4	60	2062,1 1	37,0
13	421,5 0	33,0	61	2099,1 1	37,7
14	454,5 0	32,2	62	2136,8 1	37,7
15	486,7 0	33,6	63	2174,5 1	37,4
16	520,3 1	33,3	64	2211,9 1	37,9
17	553,6 0	32,8	65	2249,8 1	38,0
18	586,4 1	33,5	66	2287,8 1	37,9
19	619,9 1	33,7	67	2325,7 1	38,0
20	653,6 0	33,0	68	2363,7 1	38,3
21	686,6 1	33,8	69	2402,0 1	38,3
22	720,4 1	33,6	70	2440,3 1	38,4
23	754,0 1	33,3	71	2478,7 1	38,8
24	787,3 1	34,1	72	2517,5 1	38,9
25	821,4 1	33,9	73	2556,4 1	38,8
26	855,3 1	33,5	74	2595,2 1	38,9
27	888,8 1	34,5	75	2634,1 1	39,2
28	923,3 1	34,2	76	2673,3 1	39,0
29	957,5 0	33,9	77	2712,3 1	39,5
30	991,4 1	34,5	78	2751,8 2	39,4
31	1025,9 0	34,4	79	2791,2 2	39,6
32	1060,3 1	34,1	80	2830,8 1	40,0
33	1094,4 1	34,9	81	2870,8 1	39,9
34	1129,3 1	34,6	82	2910,7 1	40,0
35	1163,9 1	34,4	83	2950,7 1	40,3
36	1198,3 1	35,2	84	2991,0 1	40,3
37	1233,5 1	34,9	85	3031,3 1	40,8
38	1268,4 1	34,7	86	3072,1 1	40,6
39	1303,1 1	35,5	87	3112,7 2	40,4
40	1338,6 1	35,1	88	3153,1 1	
41	1373,7 1	35,2			



FIGUUR 7:
 Excentriciteit van de micrometerschroefpunt (Analyse).
 a: voorbeeld; b: Enkele waarden uit tabel 1.

In tabel 1 zien we het resultaat van ijking met NaD licht. De geleidelijk groter wordende middelbare fout (uit 10 waarnemingen) laat zien hoe de kwaliteit van het interferentiebeeld achteruit gaat - de lijnen worden vager - naarmate N hoger wordt.

Verder blijkt dat Δm langzaam, maar beslist onregelmatig groter wordt. Deze schommelingen liggen ver buiten de waarnemingsfout en moeten dus te wijten zijn aan een onvolmaaktheid in de constructie van het apparaat. Aannemelijk lijkt het volgende: de compensatorplaat is op zijn scharnierpunt bevestigd aan een hefboom. De arm daarvan rust tegen de spitse punt van de micrometerschroef. Liggt deze punt nu precies op de schroefas dan verdraait de compensatorplaat geleidelijk, ligt de punt echter enigszins excentrisch, en is de hoek tussen hefboom en as niet precies 90° , dan zal de compensatorplaat onregelmatig bewegen.

In het eerste geval kunnen we, over een kort traject, een lineair verband $N(m)$ verwachten, in het tweede geval is deze lijn alleen maar de as waaromheen de punten $N(m)$ regelmatig gegroepeerd liggen. Deze periodieke beweging, in eerste benadering een sinusoïde, moet dan een golflengte hebben die gelijk is aan $100/\cos \theta$ schaaldelen, waarin θ de hoek is die ingesloten ligt tussen $N(m)$ - gemiddeld - en de m -as. De factor 100 is het gevolg van het feit dat, wanneer we de micrometerschroef $360^\circ = 100$ schaaldelen verder draaien, de afwijking, waarvoor zijn excentrische punt verantwoordelijk is, weer precies dezelfde moet zijn.

In figuur 7a is een dergelijk verloop geconstrueerd. De situatie lijkt tot op zekere hoogte op ons concrete probleem (vgl. figuur 7b, waarin enkele bij elkaar behorende waarden (m, N) uit tabel 1 grafisch zijn weergegeven), omdat θ , en dus de gemiddelde verandering Δm die nodig is om het verschil in optische weglengte 5893 Å groter te maken (ca 32 schaaldelen), dezelfde zijn; alleen is de grootte van de storing nu erg overdreven. Zouden we in dit geval $N(m)$ meten, dan was het resultaat:

N	$m - m_0$	Δm	N	$m - m_0$	Δm
0	0	33	5	175	18
1	33	45	6	193	22
2	78	19	7	215	55
3	97	26	8	270	22
4	123	51	9	292	-

Nu is het niet mogelijk om andere dan hele waarden van N in te stellen. Alleen de getekende punten berusten dus op directe "waarneming", niet de sinusoïde die hen onderling verbindt, al weten we in dit geval natuurlijk wel dat deze bestaat omdat hij immers het uitgangspunt van de constructie is geweest.

De vraag is nu hoe we, uitsluitend aan de hand van in dit soort tabellen vermelde gegevens, het bestaan van een periodiciteit met golflengte $100/\cos \theta$ kunnen bewijzen, tot steun van de hypothese als zou de excentrische punt van de micrometerschroef deze afwijking veroorzaken. Met name in die gevallen waarin de deviaties veel te gering zijn om direct zichtbaar te zijn in de $N(m)$ tekening (zoals in fig. 7b, waarin alle punten op één rechte lijken te liggen).

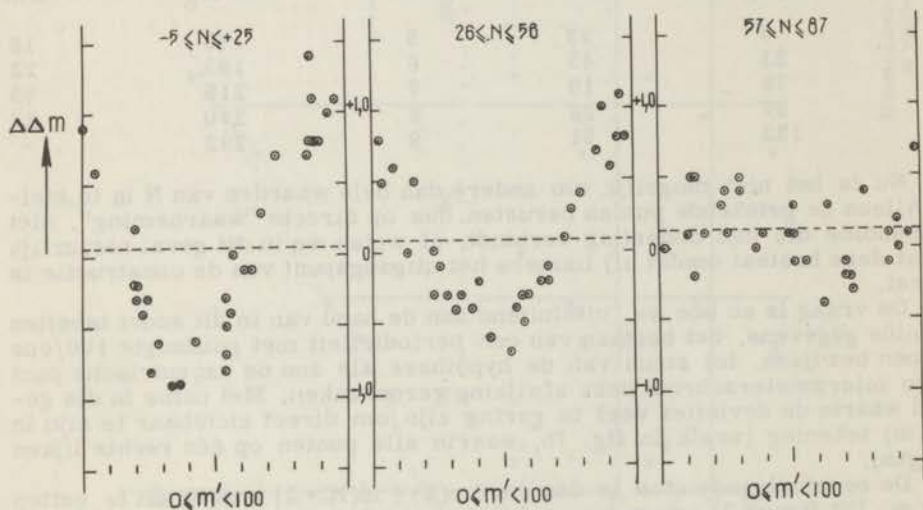
De eerstvolgende stap is dan om $\Delta m(N) = m(N + 1) - m(N)$ uit te zetten tegen m . Uit figuur 7a is zonder veel moeite te deduceren dat de grootte van Δm afhangt van de waarde m waarvan we uitgaan. De enige praktische moeilijkheid is alleen weer dat we gebonden zijn aan het schaarse waarnemings-

materiaal uit de tabel, dat slechts de omcirkelde punten in de $\Delta m(m)$ figuur oplevert. Dankzij echter het feit, dat de grootte van de storing exact dezelfde hoort te zijn wanneer de stand van de micrometerschroef precies 100 schaaldelen of een veelvoud daarvan hoger is, mogen we alle waargenomen punten concentreren in één gebied van honderd schaaldelen, i.c. $0 \leq m' < 100$, waarin m' een gereduceerde waarde van m is die we krijgen door er het adequate veelvoud van honderd van af te trekken (in dit geval komen de driehoekjes in de figuur uit het naasthogere honderdtal en de vierkantjes uit het gebied $200 \leq m < 300$). Het is duidelijk dat de, nu reeds zichtbaar wordende periodiciteit, steeds duidelijker zal worden naarmate we de bovenstaande tabel uitbreiden met "metingen" bij $m < 0$ en $m \geq 300$, voorzover het bereik van de micrometerschroef dat toelaat.

Doen we hetzelfde in ons concrete geval, figuur 7b, dan is het bestaan van eenzelfde - te bewijzen - periodiciteit ook al vaag aantoonbaar, althans wanneer de schaal van de ordinat Δm aanzienlijk vergroot wordt. De situatie is nu echter minder ideaal, omdat de gemiddelde helling van $N(m)$ kleiner, en dus Δm gemiddeld groter wordt bij hogere N . In plaats van dat de uit hogere honderdtallen getransponeerde Δm waarden op één curve liggen, worden ze nu relatief steeds groter, tot ruim 40 bij de hoogste trommelstanden (zie tabel 1), waardoor het beeld al spoedig onduidelijk wordt. Om aan dit bezwaar het hoofd te bieden zetten we niet Δm , maar de verandering $\Delta \Delta m = \Delta m(N) - \Delta m(N-1) = m(N+1) + n_1(N-1) - 2m(N)$ uit tegen m' , wat ook weer een periodieke functie moet opleveren.

Het resultaat zien we in figuur 7a en b, en -voorzover het de verdere uitwerking van tabel 1 betreft - eveneens in figuur 8. Daarbij is tenslotte nog het materiaal van tabel 1 in drie stukken verdeeld, elk van ca 30 opeenvolgende waarnemingen, omdat ook nog de amplitude van de sinusoïde allengs minder wordt naarmate de waarde van N stijgt.

Blijkbaar wordt bij $m > 2000$ de hoek tussen trommelas en hefboom ongeveer 90° . Dat betekent dat we alleen in dat gebied met recht voor een wil-



FIGUUR 8:
Excentriciteit van de meterschroefpunt (Bewijs).

Bibliotheek
Chemie
Complex
der R.U.

Wassenaarseweg
Postbus 75
Leiden

telefoon 01710-48333

toestel: 3910

Dit boek
uiterlijk terug op:

15 MEI 1970



lekeurige trommelstand lineair mogen interpoleren tussen twee hele waarden van N , en dat het ook om deze reden de voorkeur verdient de concentraties c en c' zo te kiezen dat we steeds deze hoge trommelstanden kunnen aflezen.

Door deze ijking kunnen we ons het bereiden van een zeer groot aantal suikeroplossingen en het daarmee onnauwkeuriger empirisch bepalen van het verband $m(c)$ besparen.

4g. Schijnbare ordeverschuiving

Nu blijkt bij het instellen van deze hoge trommelstanden zich nog één merkwaardige moeilijkheid voor te doen: terwijl het referentiebeeld duidelijk spiegelsymmetrisch is om het midden van de nulde orde lijn, zoals ook hoort, ligt het centrum van symmetrie in het bovenste beeld in een interferentie-minimum, m. a. w. aan weerszijden van deze donkere lijn liggen twee visueel gelijkwaardige maxima, die beiden even veel of even weinig in aanmerking komen om opgevat te worden als nulde orde lijn.

In de symboliek van figuur 6 uitgedrukt zien we dus een meetbeeld van het type - 21001 - met dien verstande dat de cijfers hier alleen maar een schijnbare interferentieorde aangeven. We worden hier geconfronteerd met het verschijnsel van de schijnbare ordeverschuiving, dat al vijftig jaar geleden door Adams (64) is beschreven en dat veroorzaakt wordt door de verschillen in dispersie $n(\lambda)$ tussen oplossing en glazen compensatorplaat.

Deze verschuiving kan in de loop van het hele traject meerdere malen optreden. Hoe merkwaardig de empirische $m(c)$ -figuur er gaat uitzien als we er geen rekening mee houden toont Weissberger (59). In ons geval zitten we bij $m = 3000$ kennelijk net midden in zo'n schijnbare overgang, de vraag is alleen of dat er een is tussen de nulde en de eerste orde of dat het al een overgang is tussen twee hogere orden.

Om daar achter te komen compareren we beide visueel gelijkwaardige maxima na elkaar met het centrum van het referentiebeeld, berekenen daaruit twee waarden voor N , en, gegeven de concentratie, de cuvetlengte en de golflengte waarbij geijkt is, ook twee waarden van $\frac{(n - n_0)}{c}$, de een dus ca $40/3000 = 1,3\%$ hoger dan de ander.

Eén van beiden blijkt overeen te komen met de waarde van $\frac{(n - n_0)}{c} = 1,43 \cdot 10^{-4} L/g$ die we voor dezelfde oplossing in kortere cuvetten en dus bij lagere trommelstanden ook vinden en dat is dus de ware nulde orde lijn, waarop voortaan moet worden ingesteld.

Hierbij zijn we ervan uitgegaan dat de lengte van de cuvet die is, welke op ieder exemplaar staat aangegeven in duizendste millimeters. Dit is met eenvoudige middelen niet te controleren, behalve langs (deze) optische weg met een ijkoplossing, en dan nog maar alleen wanneer we geen, of steeds exact dezelfde, fout maken door verdamping van het oplosmiddel. Hoewel wij, op grond van onze metingen, eraan twijfelden of de laatste decimaal in de opgegeven lengte te vertrouwen was, hebben we dat niet systematisch onderzocht: voor ons was immers voldoende om ervoor te zorgen, dat voor meting van c en c' steeds dezelfde cuvetten gebruikt werden.

* * *

Hoofdstuk IV

METINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN SACCHAROSE IN WATER

1. INLEIDENDE EXPERIMENTEN

In het vorige hoofdstuk zijn de overwegingen aangegeven, die geleid hebben tot de keuze van:

- ijkstof: rietsuiker (sucrose Analar),
- oplosmiddel: gedestilleerd water,
- membranen: poreus Vycor glas,
- osmometers: zie fig. 4 en 5,
- analysemethode: interferometrie.

Teneinde inzicht te krijgen in de mogelijkheden en beperkingen van deze combinatie hebben we eerst een aantal inleidende experimenten uitgevoerd, waarvan er hierna enkele beschreven worden.

1a. Balloneffect

Zodra we met stikstof een overdruk aanleggen is duidelijk te zien, dat de meniscus in het capillair momentaan een stuk daalt. Als er geen luchtbellen zijn ingesloten moet dit het gevolg zijn van de compressibiliteit van water plus balloneffect. De invloed van het eerste is te berekenen, het surplus interesseert ons.

Omdat het plotseling aanleggen van een grote overdruk gevaarlijker is dan het plotseling laten wegvallen ervan doen we de meting omgekeerd: eerst wordt de snelheid bepaald waarmee bij een gegeven overdruk de meniscus daalt, dan berekenen we daaruit het niveau op het moment dat we die druk laten wegvallen en tenslotte meten we de hoogte bij de overdruk nul direct daarna. Uit een groot aantal metingen bij wegvallende overdrukken van uiteenlopende waarden blijkt dat de spontane stijging van de meniscus steeds voor 40% verklaard kan worden door uitzetting van het water.

De resterende 60% zijn dus te wijten aan een balloneffect, althans in ruimere zin, want het lijkt waarschijnlijk, dat eerder dan vervorming van de stevige Vycor wand, het samendrukken van de dunne en platte roerderwand verantwoordelijk is voor deze drukafhankelijke verandering van het celvolumen.

1b. Permeabiliteit

De snelheid waarmee in het hierboven beschreven experiment de meniscus telkens daalt vóór het wegvallen van de overdruk blijkt evenredig te zijn met het totale drukverschil, ongeacht de grootte daarvan. De permeabiliteit van het membraan voor water is dus (tussen 2 en 200 cm kwik) onafhankelijk van ΔP en bedraagt voor membraan A $21,8 \text{ mm}^3$ per uur per atmosfeer drukverschil ($0,61 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^4 \text{ sec g}^{-1}$). Gegeven een dikte van ca $0,1 \text{ cm}$ en een oppervlakte van ca 28 cm^2 is dus de soortelijke doorlaatbaarheid (65) $G = 2,10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ sec g}^{-1}$. Deze specifieke materiaalconstante zullen we verder niet gebruiken omdat oppervlakte en dikte van de membranen toch niet veranderd kunnen worden en bovendien omdat deze grootheden niet nauwkeurig te meten zijn: de overgang tussen poreus en niet-poreus Vycor is vloeiend en om de dikte te bepalen zou het membraan eerst stukgeslagen moeten worden.

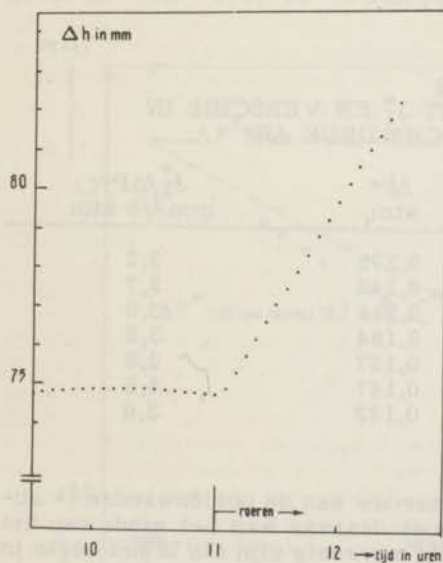
1c. Roeren

Nu er in beide cellen geroerd kan worden, gaan we na of het effect daarvan groter is dan de experimentele fout.

De binnencel van osmometer A wordt gevuld met een suikeroplossing van $34,274 \text{ gram}$ per liter. Teneinde de zichtbaarheid van het wellicht nauwelijks merkbare effect te verhogen wordt er een zeer nauw capillair op geplaatst. De inwendige diameter daarvan ($0,4 \text{ mm}$) is te klein om de dunste vulnaald te kunnen laten passeren, zodat het capillair eerst spontaan vol moet lopen, nadat de buitencel met water is gevuld.

Vanaf het ogenblik, dat de meniscus voldoende hoog is gestegen, na bijna twee etmalen, wordt de overdruk zo geregeld, dat het niveauverschil verder ongeveer op peil blijft.

Al die tijd wordt niet geroerd; dit gaan we pas doen vlak nadat, op de zesde dag, in een statische ΔP^* bepaling de meniscus zijn maximum hoogte heeft bereikt. In figuur 9 is te zien wat er dan gebeurt: om ca $10,20 \text{ uur}$ was ΔP^* exact gelijk aan ΔP (waarvan het aandeel dat door het gas geleverd wordt, ruim 19 cm kwik , constant blijft van $09,30$ tot $12,30 \text{ uur}$) en daarna begon de meniscus te dalen. Direct nadat we om $11,00 \text{ uur}$ zijn gaan roeren echter verandert de transportsnelheid aanzienlijk, wat betekent, dat vanaf dat ogenblik een andere, i.c. veel grotere, overdruk nodig is om de stroom opnieuw tegen te houden. Het verschil in schijnbare osmotische druk tussen de oplossingen in de onmiddellijke nabijheid van het membraan was vlak voor het roeren $19,7$ en vlak daarna $21,9 \text{ cm kwik}$, een verschil dus van (in dit bijzondere geval) ruim 10% .



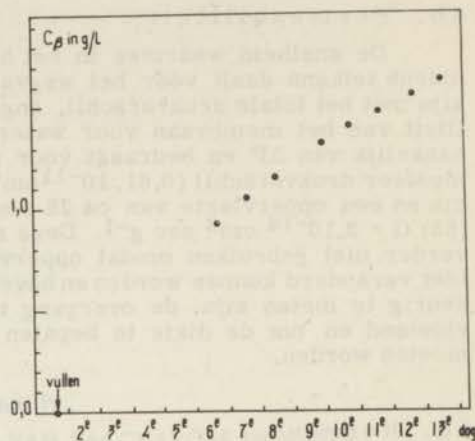
FIGUUR 9:
Statische meting van ΔP^* , en invloed
van roeren op J

1d. Tussentijdse analyse

Uit figuur 10 blijkt dat de permeatie van saccharose door het membraan desgewenst op de voet gevolgd kan worden door van tijd tot tijd de concentratie van de oplossing in de buitencel te bepalen. Alleen mogen er geen monsters worden getrokken of terug gespoten vlak vóór een meting van ΔP^* , omdat daarmee het temperatuurevenwicht verstoord wordt en in dit bijzondere geval kon dat ook niet vóór de zesde dag, omdat dan de roerstilte voortijdig verbroken zou zijn.

Gegeven het volumen 220 cm³ van de vloeistof in de buitencel kan berekend worden hoe groot het transport van saccharose J_1^* was op tijdstippen halverwege de concentratiemetingen. In tabel 2 staan deze vermeld, evenals de naar dezelfde tijd geïnterpoleerde waarden van ΔP^* . We zien dat de grootheid $J_1^*/\Delta P^*$ niet systematisch verandert, wat in dit geval van praktisch ideale oplossingen en

(nog aan te tonen) concentratieonafhankelijke reflectiecoëfficiënten betekent, dat het transport J_1^* evenredig is met het concentratieverschil Δc , zodat (in deze stationnaire toestand) de diffusiewet van Fick (67) ook opgaat voor de oplossingen in het membraan.



FIGUUR 10:
De concentratietoename van de oplossing in de buitencel als gevolg van het transport $\int J_1^* dt$

TABEL 2
VERBAND TUSSEN TRANSPORT J_1^* EN VERSCHIL IN
SCHIJNBARE OSMOTISCHE DRUK ΔP^*

dag : tijd	J_1^* mm ³ /h	ΔP^* atm	$J_1^*/\Delta P^*$ mm ³ /h atm
7:03.00	0,87	0,272	3,2
8:00.30	0,67	0,244	2,7
9:04.30	0,63	0,211	3,0
10:07.30	0,64	0,184	3,5
11:04.30	0,46	0,167	2,8
12:04.30	0,47	0,147	3,2
13:04.00	0,40	0,133	3,0

1e. Suikerbalans

Wanneer er geen adsorptie van saccharose aan de poriënwallen (= adsorptie in het membraan) plaats vindt moet daarvan aan het einde van het experiment in de beide oplossingen evenveel aanwezig zijn als in het begin in de binnencel alleen.

Tabel 3 laat zien, dat dit binnen de waarnemingsfout het geval is. Op basis van het later te vermelden resultaat $\Delta P^*/\Delta c$ is ook nog een tussentijdse balans opgemaakt.

TABEL 3
MATERIEBALANS

dag : tijd	hoeveelheid aanwezige suiker in mg		totaal
	binnencel α	buitencel β	
1:17.00	522	0	522
6:15.00	322 *)	203	525
13:13.00	159	364	523

) uit gemeten c_β en ΔP^ en met $\Delta P^*/\Delta c = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ L atm/g}$.

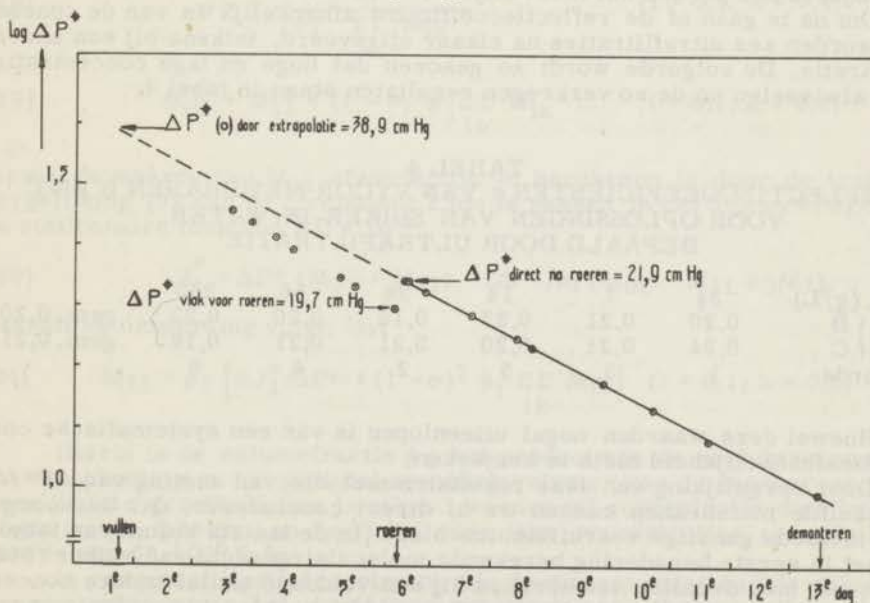
1f. Bepaling van σ uit $\Delta P^*/\Delta \Pi$

De logarithmen van de in het bovenstaande experiment gemeten waarden van ΔP^* zijn in figuur 11 uitgezet tegen de tijd.

Vanaf het moment van roeren is het verband duidelijk lineair, wat, ongeacht de osmometerdimensies, ook zo hoort wanneer $J_1^*/\Delta c$ constant is en geen suiker wordt geabsorbeerd in het membraan (68).

Uit de iets grotere helling van $\log \Delta P^*(t)$, die vooraf ging aan het moment van roeren is te zien dat de geïnduceerde vermindering van het concentratieverschil tussen de oplossingen vlak bij het membraan nog iedere dag sterker werd en dat het gedurende de eerste twee dagen binnengestroomde oplosmiddel dus niet alleen verantwoordelijk was voor de schijnbare verlagening in ΔP^* .

De dertiende dag, direct na de laatste bepaling van ΔP^* (9,52 cm Hg) werd de osmometer gedemonteerd en de concentratie van de oplossingen in beide cellen bepaald: binnen 10,14 g/L en buiten 1,63 g/L, dus $\Delta c = 8,51 \text{ g/L}$, zodat $\Delta P^*/\Delta c = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ L atm per gram}$.



FIGUUR 11:
Invloed van roeren op $\Delta P^*(t)$

Wanneer we de, na de zesde dag gevonden waarden van $\log \Delta P^*(t)$ terug extrapoleren naar $t = 0$ en de beginconcentratie corrigeren voor het binnengestroomde water dan is het resultaat $\Delta P^*(0) = 38,9$ cm kwik en $\Delta c(0) = 33,4$ g/L en dus $\Delta P^*/\Delta c = 1,53 \cdot 10^{-2}$ L atm per gram.

Bedenken we, dat voor ideale oplossingen bij 23°C $\Delta\Pi/\Delta c = 7,11 \cdot 10^{-2}$ L atm per gram, dan is de op deze wijze bepaalde reflectiecoëfficiënt van membraan A in eerste benadering $\sigma = \Delta P^*/\Delta\Pi = 0,21$. Voor de membranen B en C vinden we daarna bij concentraties tussen 50 en 70 g/L voor $\Delta P^*/\Delta\Pi$ ongeveer dezelfde waarden (vgl. tabel 5).

1g. Bepaling van σ door ultrafiltratie

Van de osmometers B en C worden binnen- en buitencel enige malen gespoeld en daarna gevuld met oplossing van dezelfde, bekende concentratie c. Het volumen v van de binnencel is van te voren bepaald door te meten hoeveel vloeistof vanuit een buret toegevoegd kan worden totdat de cel gevuld is tot aan de bovenkant van het binnenslijpstuk.

Nadat ongeveer een etmaal een drukverschil van $2\frac{1}{2}$ atm is aangelegd en daardoor een volumen $v-v'$ is doorgeperst (te berekenen uit de tevoren gemeten permeabiliteit van het membraan voor de oplossing) wordt de concentratie van de oplossing in de binnencel opnieuw gemeten. We bepalen alleen de verandering in concentratie van de oplossing in de binnencel en niet de veel geringere in de, meer dan tien maal grotere, buitencel. Dit laatste zou trouwens toch aanleiding geven tot onjuiste resultaten, omdat uit de niet hermetisch afgesloten buitencel oplosmiddel kan verdampen, waardoor de concentratie daar ondanks het persen meestal praktisch gelijk blijft of iets toeneemt. Dit is niet storend, maar zelfs gewenst, omdat hierdoor beter voldaan wordt aan de voorwaarde dat het concentratieverschil tussen beide cellen tijdens het persen nul moet blijven.

Om na te gaan of de reflectiecoëfficiënt afhankelijk is van de concentratie worden zes ultrafiltraties na elkaar uitgevoerd, telkens bij een andere concentratie. De volgorde wordt zo gekozen dat hoge en lage concentraties elkaar afwisselen en de zo verkregen resultaten staan in tabel 4.

TABEL 4
REFLECTIECOEFFICIËNTEN σ VAN VYCOR MEMBRANEN B EN C
VOOR OPLOSSINGEN VAN SUIKER IN WATER,
BEPAALD DOOR ULTRAFILTRATIE

conc. (g/L)	$3\frac{1}{2}$	7	14	28	56	280	
σ } B	0,20	0,21	0,23	0,16	0,20	0,22	gem. 0,20
} C	0,24	0,21	0,20	0,21	0,21	0,18	gem. 0,21
volgorde	1	3	5	2	4	6	

Hoewel deze waarden nogal uiteenlopen is van een systematische concentratieafhankelijkheid niets te bemerken.

Door vergelijking van deze resultaten met die van meting van $\Delta P^*/\Delta c$ aan dezelfde membranen kunnen we al direct concluderen, dat de voorgestelde methode gunstige vooruitzichten biedt. In de laatste kolom van tabel 5 staat het in eerste benadering berekende moleculairgewicht van suiker (342). Zouden we met dezelfde membranen bij een voldoende aantal andere concentratieverschillen ook de waarde van $RT\sigma\Delta c/\Delta P^*$ bepalen (de reden waarom we dat niet direct doen volgt nog) dan waren we in staat nog te corrigeren

voor de geringe afwijking in idealiteit door $M(\text{exp})$ te berekenen in de limiet van oneindige verdunning. Uit de voorlaatste kolom van tabel 5 blijkt dat de divergentie tussen het schijnbare en het ware moleculairgewicht in ieder geval veel groter zal zijn.

TABEL 5
COMBINATIE VAN DE RESULTATEN VAN ULTRAFILTRATIE EN
METING VAN $\Delta P^*/\Delta c$, GEMETEN BIJ TWEE CONCENTRATIES AAN
DE VYCOR MEMBRANEN B ($\sigma = 0,20$) EN C ($\sigma = 0,21$)

Membraan	Δc g/L	ΔP^* atm	$\Delta P^*/\Delta c$ 10^{-2}L atm/g	$RT\Delta c/\Delta P^*$	$RT\sigma\Delta c/\Delta P^*$
B	70,5	1,067	1,513	1606	321
	51,8	0,780	1,506	1613	323
C	70,5	1,116	1,583	1535	321
	56,7	0,892	1,573	1544	324

1h. Berekening van de coëfficiënten M_{ik}

Uit de resultaten van deze experimenten kunnen ook de afzonderlijke coëfficiënten M_{ik} berekend worden, die voorkomen in de transportvergelijkingen [8] en [9] op blz. 14. De sommen $M_{01} + M_{11}$ en $M_{00} + M_{01}$ volgen uit de gemeten waarden van $\sum_{ik} M_{ik}$ [11] en σ [15d]:

$$[18] \quad \sigma = 1 - \frac{1}{\phi_1} \frac{M_{01} + M_{11}}{\sum_{ik} M_{ik}} \quad (i = 0,1; k = 0,1)$$

$$[19] \quad M_{01} + M_{11} = (1 - \sigma) \phi_1 \sum_{ik} M_{ik} \quad (i = 0,1; k = 0,1)$$

terwijl de waarde van M_{11} afzonderlijk te berekenen is door de transportvergelijking [9] van de component 1 toe te passen in het bijzondere geval van de stationnaire toestand $\Delta P = \Delta P^*$:

$$[20] \quad J_1^* = \Delta P^* (M_{01} + M_{11}) - (\Delta P^*/\sigma) (M_{01} - M_{11} \phi_0/\phi_1),$$

waaruit na omwerking volgt, dat

$$[21] \quad M_{11} = \phi_1 \left[\sigma J_1^*/\Delta P^* + (1 - \sigma)^2 \phi_1 \sum_{ik} M_{ik} \right] \quad (i = 0,1; k = 0,1)$$

Hierin is de volumefractie ϕ_1 het product van de gewichtconcentratie van de oplossing en het partiële specifiek volumen van de saccharose daarin. Deze laatste grootte kan berekend worden uit concentratie-dichtheidsmetingen (c.q. -tabellen) en heeft bij deze lage concentraties een gemiddelde waarde van $62 \cdot 10^{-5} \text{ L/g}$.

In een ultrafiltratieëxperiment zijn de concentraties van de oplossingen aan weerszijden van het membraan praktisch aan elkaar gelijk, zodat daar duidelijk is wat er met c en dus met ϕ_1 en $M_{ik}(c)$ bedoeld wordt. Voor de

bepaling van $\Delta P^*/\Delta c$ is daarentegen steeds noodzakelijkerwijze $c_\alpha \neq c_\beta$, zodat we hier niet precies weten welke concentratie c gesubstitueerd moet worden voor de berekening van M_{11} . We nemen hiervoor de gemiddelde concentratie $\bar{c} = \frac{1}{2}(c_\alpha + c_\beta)$; dit is enigszins willekeurig, maar omdat zal blijken dat $M_{00} \gg M_{01} \gg M_{11}$ is het effect van de benadering niet groot *).

Tabel 6 vermeldt de aldus berekende coëfficiënten van de membranen B en C, elk voor twee gemiddelde concentraties. Met behulp van de partiële specifieke volumina van water en suiker kunnen hieruit desgewenst de thermodynamische constanten $L_{ik} = M_{ik}/v_i v_k$ voor dit systeem direct berekend worden.

TABEL 6
COËFFICIËNTEN M_{ik} VOOR WATER, SUIKER EN
VYCOR MEMBRANEN B EN C

Membraan	\bar{c} g/L	$\Sigma \Sigma M_{ik}$ mm ³ /h atm	$J_1^*/\Delta P^*$ mm ³ /h atm	M_{00} mm ³ /h atm	M_{01} mm ³ /h atm	M_{11} mm ³ /h atm
B	32,8	23,7	3,4	22,9	0,362	0,020
	29,1	23,8	3,5	23,2	0,324	0,017
C	33,5	19,6	2,9	19,0	0,301	0,018
	31,0	19,7	2,7	19,1	0,282	0,016

1i. Microörganismen

Bij gebruik van de Vycor membranen in waterige suikeroplossingen verschijnt na ongeveer een week een licht aanslag op het membraan, dat steeds verder aangroeit totdat er tenslotte witte vlokken aanhangen. Kennelijk zijn dat microörganismen, die suiker consumeren en omzetten, waardoor de resultaten, vooral die van de subtiële (c'-c)metingen, dubieus worden.

Nu de membranen door een las zijn verbonden aan de slijpstukken kunnen ze niet meer gereinigd worden door verhitting in een oven, omdat de ingebouwde roeders daar niet tegen bestand zijn (meestal springen deze dan uit elkaar). Ritscher (69) beveelt aan het poreuze glas schoon te maken door het te behandelen met rokend salpeterzuur, gevolgd door meervoudige spoeling met water. Doen we dat echter, dan blijkt daardoor de permeabiliteit van het membraan hoger te worden, hetgeen formeel betekent, dat de daarop volgende experimenten uitgevoerd worden met een membraan van andere eigenschappen en dat de daaruit verkregen resultaten niet zonder meer gecorreleerd mogen worden met die van vorige experimenten.

Wanneer we dus een aantal onderling vergelijkbare metingen van $\Delta P^*/\Delta c$ en σ willen uitvoeren aan eenzelfde membraan moet óf de vorming van deze microörganismen voorkomen worden óf de snelheid van de metingen zodanig worden opgevoerd dat zonder tussentijdse reiniging, dus binnen een week, de nodige informatie is verkregen **).

*) Voor σ worden de gemiddelde waarden uit tabel 4 gesubstitueerd.

***) Naderhand zal blijken, dat vergroting van de permeabiliteit (van 22,2 tot 29,7 mm³/h atm, na een jaar verblijf in HNO₃) de reflectiecoëfficiënt van membraan A niet merkbaar heeft beïnvloed en dat tussentijdse reiniging dus toch geen bezwaar is.

Het lukt niet de microorganismen doeltreffend te weren: de dubbele glazen wand van de buitencel verhindert effectieve bestraling van de oplosingen met ultraviolet licht en het toevoegen van een giftig agens stuit op het principiële bezwaar dat daardoor het aantal aanwezige componenten met één vermeerderd wordt. Enkele proeven met calomel tonen inderdaad aan dat bijkomende osmotische effecten optreden en bovendien blijkt, dat de vorming van microorganismen door de aanwezigheid van deze stof toch niet wordt tegengehouden. Het lijkt daarom doeltreffender het probleem op te lossen door de metingen sneller uit te voeren.

2. AANPASSING VAN HET MEETSHEMA

De vorming van microorganismen en de verandering in permeabiliteit van het poreuze glas tijdens de daardoor noodzakelijke reiniging, staan niet toe om veel langer dan ongeveer een week te experimenteren met eenzelfde membraan, zonder zijn eigenschappen te veranderen.

Toch hoeft dit een moleculairgewichtsbepaling niet in de weg te staan. Deze immers berust op extrapolatie van een voldoende aantal bepalingen van de ware osmotische druk, een grootte die, in tegenstelling tot de elementen $\Delta P^*/\Delta c$ en σ waar hij uit berekend wordt, niet van de gebruikte membraan soort afhangt, maar uitsluitend van de aard van de oplossingen zelf.

Zodra we dus bij één bepaald concentratieverschil de schijnbare osmotische druk en de daarbij behorende waarde van σ hebben bepaald - wat mogelijk moet zijn binnen een week - mogen de eigenschappen van het membraan door de behandeling met salpeterzuur gerust veranderen (desnoods nemen we zelfs een heel ander membraan) voordat we doorgaan met de volgende bepaling van $\Delta \Pi/\Delta c$.

Deze overweging is de basis voor het meetschema dat gevolgd wordt bij het uitvoeren van de definitieve metingen aan oplossingen van suiker in water.

Door de membranen maar korte tijd te behandelen met koud salpeterzuur kunnen we bovendien de verandering van permeabiliteit zo klein mogelijk houden en wanneer de reflectiecoëfficiënt desondanks systematisch verandert kan het waargenomen verband $\sigma(c)$ alsnog gecorrigeerd worden door de experimenten uit te voeren in een geschikte volgorde van concentraties, bijvoorbeeld van hoog naar laag en daarna weer terug.

Er blijft dan nog één principiële moeilijkheid over: wat bedoelen we met $\Delta P^*/\Delta c$ en de daarbij behorende waarde van σ , wanneer de reflectiecoëfficiënt - wat, zoals we in het volgende hoofdstuk nog zullen zien, heel goed mogelijk kan zijn - varieert met de concentratie? Wanneer we voor ultrafiltratie aan beide zijden van het membraan een oplossing c_1 plaatsen is het duidelijk wat met $\sigma(c_1)$ bedoeld wordt; de relatie tussen c_1 en het paar $c_\alpha \neq c_\beta$ waarbij de met $\sigma(c_1)$ te conjugerende waarde van $\Delta P^*/(c_\alpha - c_\beta)$ bepaald moet worden is echter duister.

We voeren daarom als regel ad hoc in dat voor het bepalen van σ een oplossing wordt gebruikt van ongeveer dezelfde concentratie als die welke bij bepaling van ΔP^* tegenover het oplosmiddel wordt geplaatst. In dit bijzondere geval van water-suiker-Vycor verwachten we overigens (vgl. tabel 4) geen noemenswaardige afhankelijkheid $\sigma(c)$ en is het probleem dus nogal academisch.

De nog te beschrijven ervaringen met polyaethyleenglycolen tonen aan

hoe belangrijk het is voor de bepaling van σ uit te gaan van een volledig geacclimatiseerd membraan. Criteria voor controle zijn: reproduceerbare permeabiliteit voor de oplossing en reproduceerbare waarde van de reflectiecoëfficiënt.

Het is daarom nodig tweemaal te ultrafiltreren, voorafgegaan en gevolgd door bepaling van de permeabiliteit, wat in totaal drie dagen zal kosten. Daarbij gevoegd een dag voor schoonmaken van het membraan, opnieuw bepalen van de permeabiliteit voor water en voor acclimatisatie, blijven er, als er iedere week een nieuw dubbelexperiment moet worden uitgevoerd, nog twee dagen over voor bepaling van $\Delta P^*/\Delta c$ en één reservedag.

Behalve door onvolledige acclimatisatie kan een bepaling van σ ook bedorven worden, wanneer het membraan, na reiniging met salpeterzuur niet voldoende nagespoeld is met gedestilleerd water. Veel tijd is daarvoor niet beschikbaar: nadat het membraan 5 à 10 minuten behandeld is met salpeterzuur wordt het enige uren gespoeld in snelstromend kraanwater, waarna het tweemaal in gedestilleerd water wordt opgewarmd om tenslotte, tijdens bepaling van de permeabiliteit nog eens enkele uren onder een drukverschil van $2\frac{1}{2}$ atm met gedestilleerd water te worden doorstroomd.

In de verwachting dat beide effecten, uittreden van verontreiniging en onvoldoende acclimatisatie, zich minder zullen wreken in bepaling van $\Delta P^*/\Delta c$, dan in die van σ , meten we na het schoonmaken van het membraan altijd eerst twee dagen lang schijnbare osmotische drukken en pas daarna de reflectiecoëfficiënt.

Toevallig is halverwege de reeks experimenten het probleem van een onvoldoend uitgewassen membraan actueel geworden: net op het moment dat meting aan oplossingen van de laagste concentratie, 1 g/L, aan de orde was, brak membraan D. Om toen toch door te kunnen meten in de tweelingopstelling moest dit exemplaar vervangen worden door het, als laatste van de zes overgebleven, membraan A, dat al meer dan een jaar in salpeterzuur stond.

Het ligt voor de hand dat we hiermee in het begin veel meer kans zouden hebben op storingen door uittredende verontreiniging, die bovendien bij deze lage concentratie relatief het meest van invloed zijn.

Daarom hebben we op dat moment eerst met A, en ter vergelijking ook met E, een dubbelexperiment uitgevoerd met zuiver oplosmiddel aan beide zijden van het membraan: bepaling van de waarde ΔP^* , en van de verandering ($c'-c$) na "ultrafiltratie" van het oplosmiddel, wat in beide gevallen natuurlijk nul hoort op te leveren.

Voor A vonden we een membraanasymmetrie ΔP^* van $+ 5,3 \pm 0,2$ cm water, wat, indien we met een concentratieverschil van 1 gram per liter gewerkt hadden een ca 35% te hoge waarde in ΔP^* opgeleverd zou hebben. De fout in de reflectiecoëfficiënt zou nog groter geweest zijn: in de 80 mm cuvetten vonden we na 34 uur persen een verandering van 12 schaaldelen in m_c ; zouden we de oplossing van 1 g/L even lang bij $2\frac{1}{2}$ atm hebben doorgeperst, dan was de schijnbare verandering ($c'-c$) en dus de gemeten waarde van σ ongeveer 60% te hoog geweest door deze storing.

De asymmetrie van membraan E was ongeveer tien maal kleiner; de verandering in m_c was daar 3 schaaldelen, wat toch nog een systematische fout van ca 15% in σ zou hebben betekend.

Het was duidelijk dat metingen aan oplossingen van deze lage concentraties, in het bijzonder aan membraan A, geen vertrouwenwekkende resultaten zouden opleveren en op grond van deze ervaringen zijn de verdere experimenten uitgevoerd met oplossingen van veel hogere concentratie. De volgorde is daardoor geworden: 28, 7, 2, (0), 56 en 14 gram per liter.

3. SNELLERE BEPALING VAN $\Delta P^*/\Delta c$

De twee waarden van ΔP^* op de tijdstippen dat Δc bekend is - die van vullen en demonteren van de osmometer - worden berekend door extrapolatie van de tussenliggende, gemeten, waarden $\Delta P^*(t)$ en de fout erin (70) hangt daardoor af van:

- de nauwkeurigheid waarmee iedere individuele waarde van $\Delta P^*(t)$ gemeten wordt,
- het aantal van deze metingen, en
- de lengte van de extrapolatietrajecten in verhouding tot het tijdsverloop tussen de eerste en de laatste meting van de schijnbare osmotische druk.

De eenvoudige apparatuur staat niet toe de metingen van $\Delta P^*(t)$ zelf veel nauwkeuriger uit te voeren. Omdat de fouten daarin hoofdzakelijk bepaald worden door die in de, altijd iets door thermometer-effect beïnvloede, transportmetingen, zijn deze onafhankelijk van de grootte van ΔP^* en is te verwachten dat, nu er ook metingen bij veel kleinere concentratieverschillen dan voorheen op het programma staan, de relatieve fout in die gevallen veel groter zal zijn.

Nu we bovendien maar ongeveer 35 uur voor meting ter beschikking hebben wordt verder het aantal $\Delta P^*(t)$ metingen vanzelf beperkt en zullen tenslotte ook de extrapolatietrajecten relatief langer zijn dan bij de inleidende metingen het geval was.

Om, ondanks deze drievoudige achteruitgang, de fout in de einduitkomst $\Delta P^*/\Delta c$ gering te houden is het van belang om zo snel mogelijk na het vullen de eerste, en zo kort mogelijk voor het demonteren de laatste schijnbare osmotische druk te bepalen en bovendien in de tijd daartussen ook een zo groot mogelijk aantal waarnemingen te verrichten.

De statische methode is daarvoor ongeschikt: uit figuur 9 bleek al, dat het vrij lang duurt voordat we een overtuigend maximum bereiken, en dat bovendien het resultaat is een nauwkeurige waarde van ΔP^* op een niet bijzonder nauwkeurig vast te stellen tijdstip. Beseffen we dat het daar nog ging om een vrij groot concentratieverschil en een uitzonderlijk nauw capillair - om de vulnaald in te kunnen brengen zijn we nu gebonden aan een minimumdiameter van 0,6 mm, dus een ruim tweemaal zo groot doorsneeoppervlak - dan is het duidelijk dat snelle metingen op deze manier, zeker bij kleine Δc , uitgesloten zijn.

Bij de dynamische metingen worden de transportsnelheden gemeten bij overdrukken hoger en lager dan ΔP^* , waarbij alleen de waarden $\Delta P^* + \Delta P$ van belang zijn zodat het daarbij weinig uitmaakt of het concentratieverschil groot of klein is. Het enige bezwaar is daarbij dat ΔP^* zelf tijdens de metingen verandert, waardoor tot nog toe steeds correctie achteraf noodzakelijk was. Aan dit bezwaar is echter op eenvoudige wijze tegemoet te komen, wanneer we wat meer systematisch te werk gaan.

Daartoe wordt de hele dagom beurten - bij twee vaste drukverschillen, waarvan de één iets lager en de ander iets hoger is dan ΔP^* - de snelheid gemeten waarmee de meniscus gedurende een vastgestelde periode, b.v. 25 minuten, stijgt, resp. daalt.

De afstand die de meniscus in de eerste periode aflegt noemen we de gemiddelde snelheid op het moment $12\frac{1}{2}$ minuut na het begin. Het is dus de transportsnelheid J in een ongebruikelijke eenheid, wat geen bezwaar is als de capillaardiameter maar constant is en de periode steeds even lang.

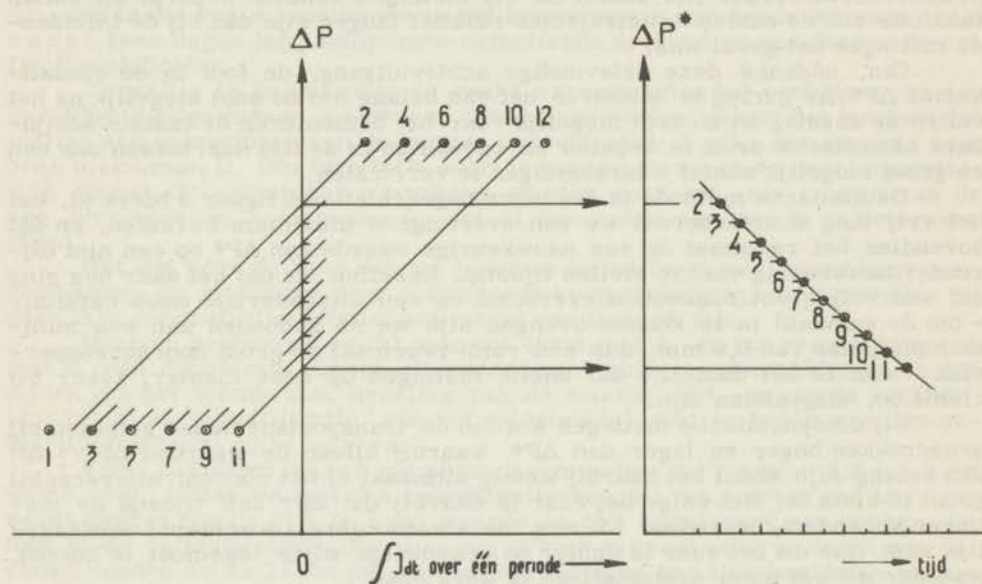
Het verwisselen van druk tussen twee opeenvolgende perioden kan snel gebeuren door de juiste standen van de manostaatbuis m. b. v. twee metalen vlaggetjes (zie figuur 5) t. o. v. twee vaste punten te fixeren. Omdat in de

tweelingopstelling de periode van de ene osmometer altijd twee minuten achter loopt bij die van de andere is het echter nodig voor dit omwisselingsinterval vijf minuten uit te trekken. Op die manier meten we dus om het uur de snelheid waarmee de meniscus stijgt bij de lage, en precies een half uur daarna, daalt bij de hoge overdruk.

Omdat ΔP^* voortdurend kleiner wordt zal de snelheid van stijgen steeds afnemen, die van dalen toenemen. Zetten we dus de gemeten transporten $\int J dt$ uit tegen het drukverschil en verbinden we de gemeten punten dan ontstaat een zigzag lijn.

Dat laatste moeten we nu juist niet doen, omdat dat immers weer de aanvullende correctie voor afnemende $\Delta P^*(t)$ noodzakelijk zou maken, maar de oplossing ligt voor de hand: wanneer we in de tweede periode gemeten zouden hebben bij het zelfde drukverschil als tijdens de eerste en de derde, hadden we een snelheid waargenomen die in ligt tussen, en in eerste benadering het gemiddelde is van, de beide andere. Verbinden we dus dit berekende punt met het waargenomen dan vinden we door interpolatie ΔP^* op het juiste moment, $12\frac{1}{2}$ minuut na het begin van de tweede periode.

Door dat consequent vol te houden is het mogelijk ieder half uur het verschil in schijnbare osmotische druk te meten, zoals figuur 12 laat zien.



FIGUUR 12:
Dynamische meting van $\Delta P^*(t)$

Als de kwaliteit van het membraan constant is moeten alle lijnen in die figuur evenwijdig lopen, wat bij suikeroplossingen inderdaad het geval blijkt te zijn. Zou het membraan in de loop van de tijd verstopten dan moeten de lijnen een waaier gaan vormen.

Voor de uitvoering is het noodzakelijk eerst door een snelle oriënterende meting de waarde van ΔP^* ruw vast te stellen. Wanneer we eenmaal

weten hoe het verloop $\Delta P^*(t)$ ongeveer zal zijn worden de twee overdrukken zo gekozen dat ΔP^* op het midden van de dag ongeveer halverwege tussen beide in ligt.

Om zoveel mogelijk de quasistationnaire toestand $\Delta P(t) = \Delta P^*(t)$ te benaderen worden de twee overdrukken niet te ver uit elkaar genomen, hoogstens 5 cm kwik, zodat halverwege het experiment het door de menisci in beide richtingen af te leggen traject ongeveer $1\frac{1}{2}$ mm per 25 minuten bedraagt.

Het eerste experiment, met een saccharoseoplossing van 28 g/L aan membranen D en E, werd uitgevoerd in duplo, d.w.z. de osmometers werden de avond van de eerste dag gedemonteerd en de volgende ochtend weer gevuld om de reeks $\Delta P^*(t)$ opnieuw te bepalen. Uit de resultaten ervan blijkt echter dat we nog één bron van storingen hebben onderschat: het nalopen van vloeistof van de capillairwanden gedurende de eerste tijd na het vullen (40).

Om een zo groot mogelijke uitwijkmogelijkheid te hebben worden de capillairen nooit verder dan tot de halve hoogte, d.i. ca 15 cm onder de top, gevuld. De capillairwand daarboven is in het begin bedekt met een vloeistoflaag; dat is niet alleen moeilijk te vermijden, maar bovendien wenselijk om de juiste capillaire opstijging te bevorderen, vooral als de menisci stijgen; van de overmaat die aan de wand hangt stroomt dus in het begin het grootste deel naar beneden.

Nu beginnen we nooit eerder dan een uur na vullen met de eigenlijke metingen omdat immers eerst de osmometer op temperatuur moet komen en bovendien nog een ruwe bepaling van ΔP^* nodig is. Het blijkt echter dat het veel langer, ongeveer drie uur, duurt voordat de drainage praktisch beëindigd is: zetten we $\log \Delta P^*$ tegen de tijd uit dan liggen vanaf het vijfde, alle punten op een rechte lijn, de waarden die we daarvoor gemeten hebben zijn daarentegen duidelijk te groot. Dat dit niet veroorzaakt wordt door een diepzinniger osmotisch effect bleek naderhand uit het in de vorige paragraaf beschreven blanco experiment waarin aan beide zijden van het membraan water gesteld werd en waarbij hetzelfde verschijnsel werd waargenomen.

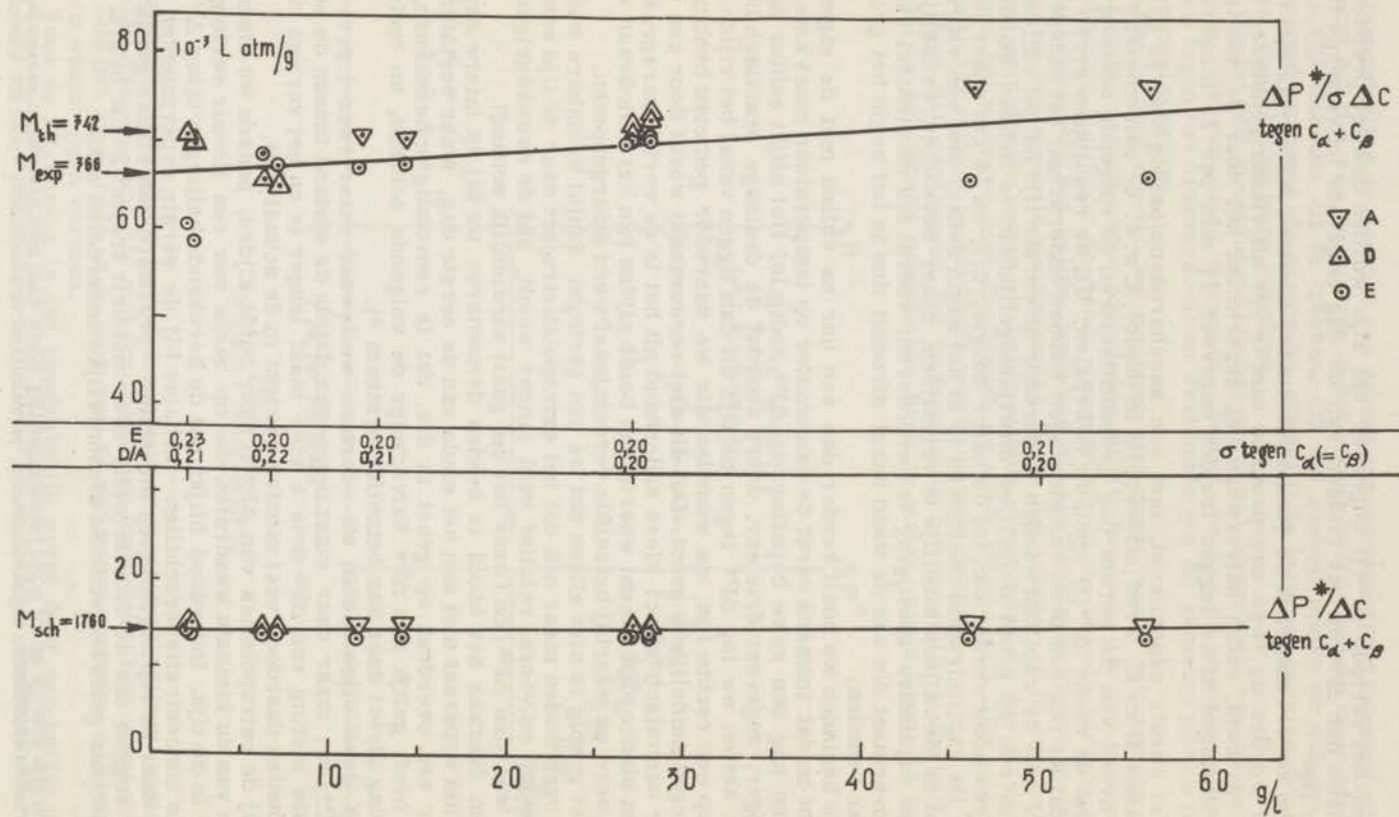
Het gevolg is niet alleen dat we een geringer aantal bruikbare waarnemingen overhouden maar ook dat het extrapolatietraject naar de tijd van vulling absoluut en vooral relatief veel langer wordt, wat de nauwkeurigheid in de twee waarden $\Delta P^*/\Delta c$ (waar het om gaat) aanzienlijk schaadt.

Om daaraan het hoofd te bieden demonteren we bij de latere experimenten het apparaat niet aan het einde van de eerste dag, maar verlaten het, nadat er een overdruk op gezet is die, dat is eenvoudig te berekenen, een waarde heeft gelijk aan ΔP^* halverwege de volgende ochtend, en meten de tweede dag direct door aan hetzelfde systeem *).

Op deze wijze meten we voortaan weliswaar maar twee i.p.v. vier maal $\Delta P^*/\Delta c$, maar daar staat tegenover dat nu de afstand tussen de eerste en laatste meting van ΔP^* drie à vier maal langer is en het verlies van de eerste punten daardoor veel minder gewicht in de schaal legt.

Bij de extrapolaties van $\Delta P^*(t)$ naar beide zijden, passen we steeds de methode van de kleinste kwadraten toe op basis van een lineair verloop van $\log \Delta P^*$ in de tijd. Inderdaad blijkt dat de berekende hellingen $d(\log \Delta P^*)/dt$ voor alle concentratieverschillen - behalve bij de eerste experimenten wanneer we daar de vijf beginpunten meetellen - praktisch aan elkaar gelijk zijn, wat wil zeggen dat de functie zelfs over het hele traject $2 < \Delta c$ in g/L < 56 lineair is; dan geldt het voor de afzonderlijke onderdelen zeker.

*) Het is overigens duidelijk dat dit in een tweelingopstelling alleen maar goed kan aflopen wanneer beide systemen - reflectiecoëfficiënt, beginconcentraties, permeabiliteit en celvolumina - praktisch identiek zijn.



FIGUUR 13:
Experimentele bepaling van het schijnbare en het ware moleculairgewicht van suiker.

4. RESULTATEN

De waarden, gevonden door $\Delta P^*/\Delta c$ bij $(c_\alpha + c_\beta)$, vormen de onderste reeks punten in figuur 13. Berekenen we met behulp van de methode van de kleinste kwadraten de beste lijn door deze verzameling en bepalen we het snijpunt daarvan met de ordinaat dan vinden we voor het intercept de waarde van $\Delta P^*/\Delta c$ bij $(c_\alpha + c_\beta) = 0$:

$$\lim_{(c_\alpha + c_\beta) \rightarrow 0} \frac{\Delta P^*}{\Delta c} = (1,38 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ L atm/g.}$$

Hieruit kan direct het schijnbare moleculairgewicht berekend worden, de waarde dus, die we zouden vinden, wanneer we ΔP^* ten onrechte zouden beschouwen als het verschil in de ware osmotische druk; met $T = 296^\circ\text{K}$ vinden we M (schijnbaar) = 1760.

Boven deze rij gemeten punten in figuur 13, zijn de waarden van σ aangegeven, zoals die gevonden werden bij de verschillende concentraties (de abcis hier te lezen als $c_\alpha = c_\beta$) en die, gecombineerd met $\Delta P^*/\Delta c$, de bovenste verzameling punten $\Delta P^*/\sigma\Delta c$ opleveren.

Trekken we nu weer de beste lijn en berekenen we opnieuw het moleculairgewicht dan vinden we M (exp) = 366 ± 7 en een tweede viriaalcoëfficiënt $B = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ L}^2\text{atm/g}^2$.

Bij deze berekening is aan alle punten hetzelfde gewicht toegekend, omdat de toevallige fouten in $\Delta P^*/\Delta c$ zelfs bij de laagste concentratieverschillen kleiner bleken te zijn dan die in de reflectiecoëfficiënten, welke relatieve nauwkeurigheid immers onafhankelijk van de concentratie is. De - i. c. middelbare - fouten in helling en intercept werden berekend volgens (70).

Hoewel het duidelijk is dat toepassing van de door Staverman voorgestelde correctie een aanzienlijk beter resultaat tot gevolg heeft, is het verschil tussen experiment ($M = 366$) en theorie ($M = 342$) toch groter dan de experimentele fout ± 7 .

Er zijn twee mogelijke verklaringen voor deze discrepantie:

- a) In paragraaf 4d van hoofdstuk III is aangetoond dat een vrij grote fout in de bepaling van de reflectiecoëfficiënt wordt veroorzaakt doordat de verandering $c'-c$ niet alleen het gevolg is van verschil in permeatiesnelheid tussen de twee componenten, maar ook van verdamping van oplosmiddel tijdens het ultrafiltratieexperiment. Dit laatste veroorzaakt een verhoging van ca $3/2500 = 0,12\%$ in c' en dus van ca 6% in de - onder de gegeven experimentele omstandigheden steeds gerealiseerde - vijftig maal kleinere verandering $c'-c$; het gevolg is dus ook een systematische verhoging van ca 6% in σ , ongeacht de concentratie waarbij deze gemeten wordt.
- b) De uitslag van het blanco experiment aan membraan E, beschreven in paragraaf 2 van dit hoofdstuk, laat verder zien dat uit het membraan tredende verontreiniging gedurende de eerste dagen na de salpeterzuurbehandeling ook een bron kan zijn van systematische fouten. Voor de oplossing van 2 g/L zou - als we de resultaten van deze éne ervaring als criterium mogen nemen - de verhoging in ΔP^* ongeveer 2% en die in σ ongeveer 8% bedragen; het gevolg daarvan is een verlaging van ca 6% in $\Delta P^*/\sigma$ voor oplossingen van deze, en evenredig minder voor oplossingen van hogere concentratie. Dat zou dan ook kunnen verklaren waarom we, zie figuur 13, bij de laagste concentraties een lichte stijging in de gemeten reflectiecoëfficiënten waarnemen.

Op deze twee gronden lijkt de conclusie gewettigd dat de 5 tot 9% te hoge uitkomst te wijten is aan fouten in het experiment en dat het inderdaad mogelijk is om met behulp van een niet-semipermeabel Vycor membraan het moleculairgewicht van suiker te bepalen.

Vergroting van de doorlaatbaarheid: om de kwaliteitsverandering - waar overigens niets van is gebleken - zo klein mogelijk te houden werden de membranen voor ieder nieuw dubbelexperiment slechts 5 à 10 minuten met koud rokend salpeterzuur behandeld. Niettemin zien we (tabel 7) toch nog een duidelijke toename van de doorlaatbaarheid.

TABEL 7
VERANDERING VAN DE DOORLAATBAARHEID VOOR WATER,
VAN POREUS VYCOR GLAS NA BEHANDELING VAN 5 à 10 MINUTEN
MET KOUD ROKEND SALPETERZUUR; IN MM³/H ATM

Volgorde	E	D	A
1	33,1	31,0	-
2	33,6	31,4	-
3	33,9	31,6	-
4	34,4	-	29,7
5	34,7	-	29,8

De, ondanks zijn langdurig verblijf in salpeterzuur, toch nog lage waarde voor A zou het gevolg kunnen zijn van het feit dat we dit membraan, en ook B en C, in het begin van ons onderzoek vrij vaak gereinigd hebben door verhitting in een oven bij 500°C, waardoor het - vergelijk de wijze waarop de fabrikant zijn niet-poreuze Vycor maakt - waarschijnlijk minder permeabel geworden is.

Permeabiliteit voor oplossing: de reproduceerbaarheid hiervan was een van de criteria voor de betrouwbaarheid van de σ metingen. De doorlaatbaarheid werd steeds driemaal gemeten: direct na het plaatsen van oplossing aan weerszijden van het membraan, dan na ongeveer 16 uur doorpersen en tenslotte nog eens twee dagen daarna, na de tweede bepaling van de reflectiecoëfficiënt. Van verstopping in de tussentijd was geen sprake. De permeabiliteit neemt af met toenemende concentratie van de oplossingen; om de invloed van de kwaliteitsverandering te elimineren vermelden we in tabel 8 de permeabiliteit voor oplossing in verhouding tot die voor water en, ter vergelijking, daarnaast de (reciproke) relatieve viscositeit η_0/η en eronder het resultaat bij een extreem hoge concentratie, gevonden tijdens de inleidende experimenten.

TABEL 8
RELATIEVE PERMEABILITEIT VAN VYCOR MEMBRANEN VOOR
SUIKEROPLOSSINGEN (WATER = 1,000)

volgorde	membranen	conc. (g/L)	rel. perm.	η_0/η
3	D en E	1,925	0,994	0,995
2	D en E	6,522	0,980	0,983
5	A en E	12,585	0,964	0,968
1	D en E	26,986	0,922	0,932
4	A en E	50,070	0,849	0,876
0	B en C	280,111	0,35	0,410

We zien dat de permeabiliteit sterker afneemt met de concentratie dan het geval geweest zou zijn wanneer we haar bepaald zouden hebben aan een volkomen lek membraan. Het lijkt er dus op dat de suikermoleculen, in hun bewegingen enigszins belemmerd door de starre membraanmaterie, op hun beurt de snelheid van het water afremmen, zoals ook wel te begrijpen is *).

De coëfficiënten M_{ik} werden weer berekend door substitutie van de gemiddelde concentraties $\bar{c} = \frac{1}{2}(c_\alpha + c_\beta)$ in de waarden voor ϕ_1 en ΣM_{ik} . Zij staan, naast de suikerbalans en de gevonden waarden voor $J_1^*/\Delta P^*$, vermeld in tabel 9.

TABEL 9
SUIKERBALANS, RELATIEVE TRANSPORTSNELHEID EN
COËFFICIËNTEN M_{ik}

mbr	\bar{c} g/L	balans in mg	$J_1^*/\Delta P^*$	M_{00} allen in mm ³ /h atm	M_{01}	M_{11}
D	0,977	34-33	3,5	31,5	0,016	0,0005
E	0,976	34-34	4,0	33,8	0,016	0,0005
D	3,244	111-112	4,1	31,0	0,048	0,002
E	3,241	113-115	4,4	33,2	0,051	0,002
A	6,392	214-216	3,8	29,0	0,089	0,003
E	6,371	229-231	4,6	33,8	0,103	0,004
D	13,696	444-446	4,0	29,4	0,192	0,008
E	13,660	455-454	4,2	31,4	0,205	0,009
A	25,571	852-856	3,5	26,8	0,331	0,016
E	25,511	913-918	4,4	31,1	0,380	0,020

Nu is een onderlinge vergelijking tussen de verschillende waarden M_{ik} beter te maken wanneer we rekening houden met het feit dat het metingen betreft aan membranen van onderling steeds verschillende permeabiliteit. Als we de coëfficiënten M_{ik} relatief t. o. v. de permeabiliteit voor het zuivere oplosmiddel (uit tabel 7) berekenen krijgen we resultaten die veel beter overeenstemmen. In figuur 14 zijn deze, samen met de uit tabel 6 voor B en C berekende relatieve coëfficiënten, uitgezet tegen de concentratie.

We zien dat de concentratie-afhankelijkheid van deze relatieve coëfficiënten voor alle vijf de membranen practisch dezelfde is; bij deze lage waarden van \bar{c} is het verloop nog vrijwel lineair:

$$M_{00}(\bar{c})/M_{00}(0) = (1 - 0,0038 \bar{c} + \dots)$$

$$M_{01}(\bar{c})/M_{00}(0) = (47 - 0,15 \bar{c} + \dots) \cdot 10^{-5} \bar{c}$$

$$M_{11}(\bar{c})/M_{00}(0) = (1,7 + 0,02 \bar{c} + \dots) \cdot 10^{-5} \bar{c}$$

Het lijkt er dus op dat we, nu de verschillen in capaciteit geëlimineerd zijn, de zuivere kwaliteitsparameters hebben overgehouden die karakteristiek zijn voor het systeem water-saccharose- (dit soort) Vycor.

*) In dit verband brengen we nog als resultaat van een experiment uit het inleidende onderzoek naar voren, dat bij temperatuurverandering tussen 20° en 25°C, de permeabiliteit van het poreuze glas voor het zuivere oplosmiddel wel omgekeerd evenredig blijkt toe te nemen met de viscositeit van water (waarvoor $d \ln \eta_0/dT$ ruim -2% per graad bedraagt bij deze temperaturen).

Als dat zo is kan voortaan, ongeacht de afmetingen van het membraan het transport van water en suiker voorspeld worden in afhankelijkheid van $M_{00}(0)$, c_α , c_β en ΔP . Houden we de concentraties voldoende laag om termen van hogere orde te mogen schrappen en ronden we af tot eenvoudige getallen, dan krijgen we empirische transportvergelijkingen van de gedaante:

$$J_0/M_{00}(0) = \{1 - 2 \cdot 10^{-3}(c_\alpha + c_\beta)\} \Delta P - 2 \cdot 10^{-2}(c_\alpha - c_\beta)$$

$$J_1/M_{00}(0) = 2 \cdot 10^{-4}(c_\alpha + c_\beta) \Delta P - 2 \cdot 10^{-3}(c_\alpha - c_\beta).$$

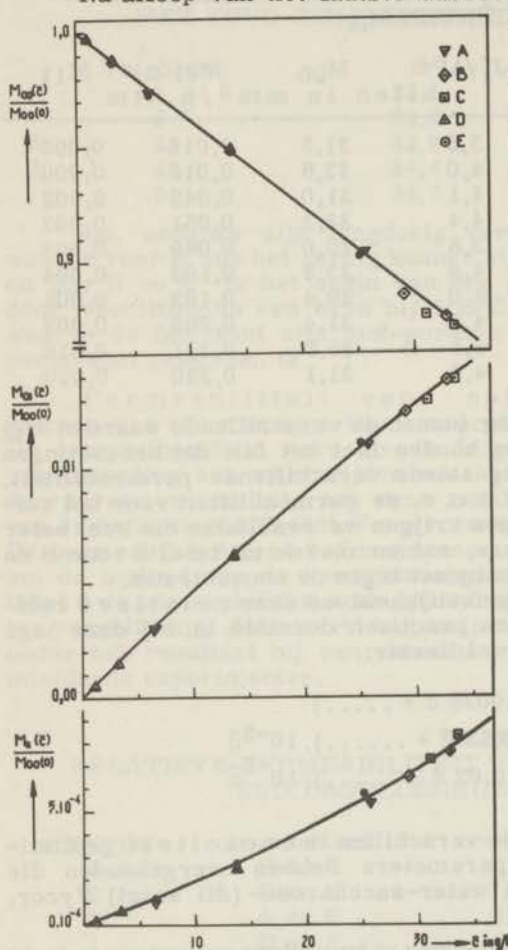
Tenslotte hebben we dan nog proberen na te gaan of het al of niet roeren in de cellen ook van invloed is op de reflectiecoëfficiënt, wanneer deze door ultrafiltratie bepaald wordt.

Na afloop van het laatste dubbele experiment vulden we A en E opnieuw met een saccharoseoplossing van 14 g/L, persten weer een etmaal, maar nu zonder te roeren, en be-

paalden $\ln(c'/c)/(v/v')$. Voor A vonden we de waarde 0,24; het viel daarbij op dat er dit maal niets te merken was van ontwijkende stikstof uit de oplossing in de interferometercuvetten.

Nu hebben we hierbij de normale procedure toegepast: na het persen bevindt zich nog ca 14 ml oplossing in de binnencel; daarvan gebruiken we altijd de bovenste 2 à 3 ml voor het spoelen van de (droge) injectiespuit, die we daarna gebruiken om - punt van de naald nu op de bodem van de cel - de rest van de oplossing op te zuigen en te verdelen over de twee cuvetten. Omdat we echter niet geroerd hebben introduceren we daardoor nu een fout: er is een grote kans dat onder in de cel, ter hoogte van het poreuze Vycor, de concentratie wel hoger is geworden, maar meer naar boven niet. De gemiddelde concentratie van het totaal zal dan lager zijn dan die van het resant dat we verzamelen, nadat uit de bovenste laag eerst enkele ml zijn verwijderd.

Dat is eenvoudig na te gaan: uit de binnencel van E verzamelen we voorzichtig de bovenste lagen en analyseren die apart van de overblijvende oplossing. Het resultaat is overduidelijk: voor de schijnbare reflectiecoëfficiënt vinden we: boven (hier weer ontwijkende stikstof) 0,01 en onder 0,33.



FIGUUR 14:
Concentratieafhankelijkheid van de relatieve
coëfficiënten $M_{ik}/M_{00}(0)$

De waarde 0,24 voor A moet dus te hoog geweest zijn; de juiste procedure is: persen zonder roeren, dan, nadat de druk is afgelegd, enkele minuten roeren en tenslotte op de normale wijze monsters trekken en analyseren. Doen we dat, dan krijgen we voor de reflectiecoëfficiënten van A en E weer 0,21 resp. 0,19 en concluderen dat het effect van al of niet roeren op de bepaling van σ , door ultrafiltratie niet groter is dan de experimentele fout.

* * *

7. SOLVAATWYDERKUNDTODEN

De wijze dat men de zuivere polymeren verkrijgt, wordt hieronder beschreven. De polymeren worden eerst met water gewassen en daarna met alcohol. De alcohol wordt vervolgens afgedampt en de polymeren worden in vacuo gedroogd.

De hoeveelheid van het oplosmiddel wordt hieronder beschreven. De oplosmiddel wordt eerst met water gewassen en daarna met alcohol. De alcohol wordt vervolgens afgedampt en de polymeren worden in vacuo gedroogd.

De polymeren worden eerst met water gewassen en daarna met alcohol. De alcohol wordt vervolgens afgedampt en de polymeren worden in vacuo gedroogd. De polymeren worden eerst met water gewassen en daarna met alcohol. De alcohol wordt vervolgens afgedampt en de polymeren worden in vacuo gedroogd.



Hoofdstuk V

ENKELE EXPERIMENTEN MET POLYAETHYLEENGLYCOLEN

1. INLEIDING

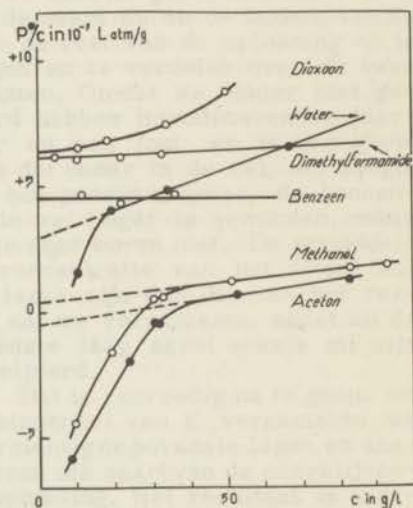
De belangstelling voor het nauwkeurig meten van osmotische drukken - met of zonder semipermeabele membranen - is voornamelijk gegrond op de hoop daardoor meer exacte informatie te verwerven over macromoleculen.

Naast de in het vorige hoofdstuk beschreven experimenten met saccharose zijn daarom ook nog enkele proeven gedaan met polymeeroplossingen, die trouwens ook op praktische gronden aantrekkelijk leken: afwezigheid van microorganismen en bovendien waarschijnlijk hogere - dus, onder dezelfde experimentele omstandigheden, nauwkeuriger te bepalen - waarden van de reflectiecoëfficiënt.

De keuze viel op polyaethyleenglycol (hierna: PEG), dat goed oplosbaar is in water - gezien de ervaringen met de interferometer welhaast een *conditio sine qua non* - en dat desgewenst, door herhaalde duplicatie (44, 45) i. p. v. polymerisatie, moleculairuniform te bereiden is. Dit laatste kan in een later stadium van onderzoek te pas komen voor een empirische bepaling van het verband σ (M) aan één membraan m. b. v. een aantal chemisch zeer nauw verwante verbindingen van ondubbelzinnig gegeven moleculairgewichten.

Een bijzondere aantrekkelijkheid van PEG lag nog in het feit, dat tijdens dit onderzoek een publicatie verscheen van Elias (35), die (schijnbare) osmotische drukken gemeten had van PEG-oplossingen aan Vycor membranen en die daarbij in enkele gevallen abnormaal lage en zelfs negatieve waarden voor de schijnbare osmotische druk vond (zie figuur 15).

Aangezien de osmotische druk zelf niet negatief kan worden moeten het wel



FIGUUR 15:
Gereduceerde schijnbare osmotische drukken van PEG 4,000 in verschillende oplosmiddelen, gemeten aan Vycor membranen. Resultaten van Elias (35).

de reflectiecoëfficiënten zijn die in voorkomende gevallen bij lagere concentraties van teken veranderen en dat zal dan ook moeten blijken wanneer we dit soort oplossingen aan ultrafiltratie onderwerpen.

Hoewel de gesignaleerde anomalieën het duidelijkst zichtbaar waren bij oplossingen in aceton en methanol en veel minder bij water was er, zoals reeds opgemerkt, voor ons geen andere keus dan het laatste als oplosmiddel te gebruiken. De fracties, waarmee de hierna te beschrijven oriënterende experimenten werden uitgevoerd, zijn PEG 10.000 (Anorgana) en PEG 1.000 (Fluka).

2. POLYAETHYLEENGLYCOL 10.000

Het blijkt dat, door de nu grotere viscositeit van de oplossingen, het aandrijven van de spiraalroeders moeilijk wordt wanneer de concentratie in de binnencel hoger is dan ca 100 g/L en onmogelijk wanneer deze hoger is dan ca 200 g/L.

De binnencel van osmometer B werd, zonder voorafgaande acclimatisatie gevuld met een oplossing van 90,6 g/L en gezet in de met water gevulde buitencel.

Geëxtrapoleerd naar het tijdstip van vullen was ΔP^* 66,8 cm Hg, naar het tijdstip van demonteren, 160 uur daarna, 60,7 cm Hg. Voor $\Delta P^*/\Delta c$ vonden we respectievelijk $9,71 \cdot 10^{-3}$ en $9,31 \cdot 10^{-3}$ L atm/gram. Zoals later zal blijken is de reflectiecoëfficiënt ongeveer 0,9, zodat, met lim ($c \rightarrow 0$) $\Pi/c = 2,43 \cdot 10^{-3}$ L atm/g voor $M = 10.000$, te berekenen is dat de tweede viriaalcoëfficiënt (aangenomen dat de hogere nul zijn) ongeveer $9 \cdot 10^{-5}$ L²atm/g² is.

Het verschil ΔP^* in schijnbare osmotische druk nam ongeveer tien maal langzamer af dan het geval was bij suikeroplossingen, zodat voor meting ervan de statische methode niet in aanmerking kwam.

Wanneer we de permeabiliteit van het membraan berekenen uit de gemeten transporten tijdens dynamische meting van ΔP^* valt op dat het poreuze glas gaandeweg verstopt raakt: voor water was de doorlaatbaarheid 29,3 mm³/h atm, voor deze oplossing meten we vijf uur na vullen 23,0, een dag daarna 14,3 en vervolgens een langzamere afname tot 12,4 mm³/h atm op de zevende dag na vullen.

Als we in de loop van het experiment monsters uit de buitencel analyseren, bemerken we dat er nog een ander merkwaardig verschil in gedrag is tussen deze oplossingen en die van suiker: terwijl ΔP^* en dus de concentratie binnen lager wordt, blijft het water in de buitencel practisch zuiver. De balans, opgemaakt aan het einde van het experiment, vertoont een tekort van bijna 70 mg polymeer, dat dus in het verstopte membraan moet zitten.

De theorie van Staverman is gebaseerd op het bestaan van een stationaire toestand, waarbij voor ieder molecuul dat aan de ene kant het membraan binnen gaat, er op hetzelfde ogenblik aan de andere kant een van dezelfde soort uitkomt. In dit experiment was daar geen sprake van. Niettemin blijkt, als we de waarde van $\Delta P^*/\Delta c$ in het begin vergelijken met die aan het einde, dat de reflectiecoëfficiënt niet sterk gewijzigd is, ondanks de grote verandering in membraankwaliteit.

Dit neemt niet weg dat het voor een bepaling van σ door ultrafiltratie wel degelijk nodig zal zijn uit te gaan van een voldoende geacclimatiseerd membraan. Zelfs al zou de waarde van de reflectiecoëfficiënt zelf ongevoelig zijn voor dit soort veranderingen van de membraankwaliteit, dan zal immers toch nog de gemeten verandering $c'-c$ van de concentratie in de binnencel voor een deel het gevolg zijn van het feit dat polymeer aan de oplossing ont-

trokken wordt door absorptie in het membraan, onverschillig of we persen of niet.

Zolang het nog onzeker is dat het membraan voldoet aan de voorwaarden voor correcte bepaling van σ , zullen we daarom de, door ultrafiltratie te meten, grootheid $\ln(c'/c)/\ln(v/v')$ de schijnbare reflectiecoëfficiënt s^* noemen.

Omdat we er van uitgaan dat de invloed van deze adsorptie aan de poriënwand *) op de fout $\sigma-s^*$ relatief kleiner zal zijn bij hogere concentraties, waarbij bovendien het membraan sneller verzadigd zal worden, persen we eerst door de niet geacclimatiseerde membranen B en C een oplossing van 64 gram PEG 10.000 per liter (voortaan te schrijven als 64P10, en m.m. hetzelfde voor andere concentraties en andere fracties).

Na 38 uur blijkt beider permeabiliteit gereduceerd te zijn tot ongeveer 40% van de oorspronkelijke waarde.

Daarna bepalen we, door nog 23 uur te ultrafiltreren, de waarde van s^* en vinden voor B 0,87 en voor C 0,82. Wanneer in de tussentijd nog meer polymeer geabsorbeerd zou zijn, kan hoogstens $\sigma > s^*$, anderzijds echter moet (omdat het membraan immers niet semipermeabel is) $\sigma < 1$, zodat de fout $\sigma-s^*$ betrekkelijk klein moet zijn.

Persen we daarna twee dagen lang een oplossing van lagere concentratie, 16P10, door, dan blijkt echter uit de toch weer (nu 5%) afgenomen permeabiliteit dat er nog geen sprake was van een adsorptieevenwicht. De waarde van s^* voor deze oplossing is 0,74 voor B en 0,69 voor C.

Doen we tenslotte hetzelfde met 4P10, dan vinden we weliswaar aanvankelijk een (enkele procenten) hogere doorlaatbaarheid, maar wanneer de ultrafiltratie langer voortgezet wordt blijkt de permeabiliteit toch gaandeweg af te nemen, totdat na zes dagen de waarde ervan minder dan één derde is geworden van die, welke het membraan oorspronkelijk bezat voor het zuivere oplosmiddel.

In tabel 10 wordt het geschetste verloop van de permeabiliteit nog eens geresumeerd, met daarna nog de langzame toename van de doorlaatbaarheid voor het zuivere oplosmiddel wanneer we dit door het gedeeltelijk verstopte membraan persen.

TABEL 10
VERANDERING VAN DE PERMEABILITEIT VAN DE VYCOR
MEMBRANEN B EN C DOOR OPLOSSINGEN VAN
POLYAETHYLEENGLYCOL 10.000 IN WATER

Permeabiliteit in $\text{mm}^3/\text{h atm}$ voor:	B	C
Water door het schone **) membraan	29,6	24,1
64P10 na 38 uur	10,8	9,8
16P10 na 40 uur	9,5	8,2
4P10 na 40 uur	9,7	8,5
4P10 na 6 dagen	9,0	7,9
Water door het vuile **) membraan (direct)	9,1	8,1
Idem na 1 dag	9,5	8,5
Idem na 2 dagen	9,7	8,8
Idem na 7 dagen	10,4	9,5

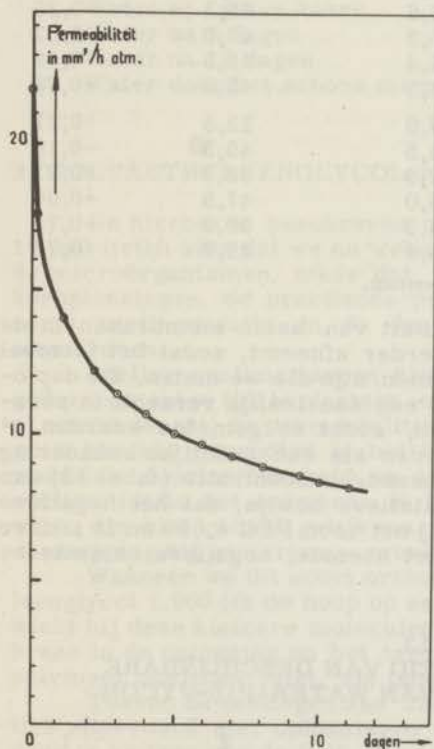
*) Of, zo men wil, absorptie in het membraan.

**) Korthedshalve spreken we in dit verband over schone en vuile membranen om aan te geven dat er niet, resp. wel polymeer in geabsorbeerd is.

TABEL 11
 PERMEABILITEIT VAN MEMBRAAN E
 VOOR WATER EN, NA VERWARMEN, VOOR 4P10

Permeabiliteit in $\text{mm}^3/\text{h atm}$ voor:	E
Water door het schone membraan	23,3
4P10 na $1\frac{1}{2}$ uur verwarmen	10,2
4P10 de volgende dag	10,3
Water door het schone membraan	23,8
4P10 na $\frac{1}{2}$ uur verwarmen	14,4
4P10 de volgende dag	13,4
4P10 na 2 dagen	12,4
4P10 na $3\frac{1}{2}$ uur verwarmen	9,2
4P10 de volgende dag	9,9
4P10 na 2 dagen	9,9

De schijnbare reflectiecoëfficiënten voor 4P10 (0,29 voor B en 0,22 voor C) zijn aanzienlijk lager dan die, welke we vonden voor de meer geconcentreerde oplossingen, conform dus de verwachting, die gebaseerd is op de resultaten van Elias.



FIGUUR 16:
 Permeabiliteitsvermindering van Vycor membraan D na confrontatie met een 4 g/L oplossing van polyäthyleenglycol 10.000 in water.

Het is duidelijk, dat bepaling van de ware reflectiecoëfficiënt door ultrafiltratie nu veel meer tijd zal kosten dan het geval was bij de suikeroplossingen: eerst moet immers gewacht worden op de langzame instelling van het adsorptieëvenwicht en daarna moet, teneinde bij een drukverschil van $2\frac{1}{2}$ atm eenzelfde volumen te ultrafiltreren, en dus bij eenzelfde waarde van σ de verandering $c'-c$ even nauwkeurig te meten als voorheen, iedere oplossing zelf ook nog driemaal langer worden doorgeperst.

Het loont daarom de moeite na te gaan of de acclimatisatie niet versneld kan worden door verwarming van het membraan in de oplossing, analoog aan de snellere adsorptie van kleurstoffen aan actieve kool door verwarmen van hun waterige oplossing.

De, in tabel 11 samengevatte, resultaten van enkele proeven met 4P10 aan membraan E tonen aan, dat de wachttijd op deze wijze inderdaad aanzienlijk verkort kan worden. Verder lijkt het er op, dat we niet alleen te kort (een half uur), maar blijkbaar ook te lang ($3\frac{1}{2}$ uur) kunnen verwarmen. In het vervolg worden daarom de membranen steeds $1\frac{1}{2}$ uur in de bijna kokende oplossingen opgewarmd en daarna wordt bovendien, vóór de eerste meting van s^* , nog minstens 10 uur oplossing onder $2\frac{1}{2}$ atm er doorheen geperst ter verdere acclimatisatie.

Figuur 16 laat zien hoe lang het duurt voordat de permeabiliteit van membraan D redelijk (en nog niet eens volmaakt) constant is na acclimatisatie met 4P10 bij kamertemperatuur; het voordeel van verwarmen is dus evident.

De waarde van s^* , in beide gevallen bepaald door ultrafiltratie tussen de laatste twee permeabiliteitsmetingen, bedraagt $-0,03$ voor D en $+0,21$ voor E.

Aansluitend aan deze proeven wordt een reeks ultrafiltratieexperimenten uitgevoerd met P10 oplossingen van, weer in afwisselende volgorde, lagere en hogere concentraties, waarbij steeds, vóór de eigenlijke meting van s^* , het membraan op de boven beschreven wijze wordt geacclimatiseerd. De resultaten staan vermeld in tabel 12.

TABEL 12
ULTRAFILTRATIE VAN POLYAETHYLEENGLYCOL 10.000
IN WATER DOOR DE VYCOR MEMBRANEN D EN E

embr.	conc. in g/L	permeabiliteit voor en na het persen in mm ³ /h atm		perstijd in uren	s^*
	4	8,4	8,2	22,0	-0,03
↑	2	7,2	7,3	45,0	-0,38
D	2 *)	7,3	6,8	65,5	-0,36
	32	4,9	5,2	47,0	+0,87
↓	1	5,4	5,4	89,5	-0,96
	8	4,5	4,5	45,5	+0,78
-	4	9,9	9,9	22,5	+0,21
↑	2	8,3	8,5	45,5	-0,18
E	2 *)	8,5	7,9	66,0	-0,21
	32	5,7	6,0	47,5	+0,90
↓	1	6,2	6,3	90,0	-0,75
	8	5,2	5,4	46,0	+0,79

*) Onmiddellijk na de vorige meting, zonder tussentijds te verwarmen.

We zien duidelijk hoe de permeabiliteit van beide membranen in de loop van deze experimenten nog steeds verder afneemt, zodat het formeel nog steeds niet de ware reflectiecoëfficiënten zijn die we meten. De dublobepalingen aan 2P10 geven echter, ondanks een aanzienlijk verschil in perstijd, behoorlijk reproduceerbare resultaten, zodat de gemeten waarden s^* toch waarschijnlijk wel gezien mogen worden als een redelijke benadering van σ . Zetten we ze in volgorde van afnemende concentratie (tabel 13) dan blijft er weinig twijfel over aan het kwalitatieve bewijs, dat het negatieve reflectiecoëfficiënten waren die Elias - zij het voor PEG 4.000 en in andere oplosmiddelen - vond en niet, zoals hij het noemde, negatieve osmotische drukken.

TABEL 13
CONCENTRATIEAFHANKELIJKHEID VAN DESCHIJBARE
REFLECTIECOËFFICIËNTEN s^* VAN WATER-P10-VYCOR

c in g/L	32	8	4	2	1
s^* D	+ 0,87	+ 0,78	- 0,03	- 0,37	- 0,96
s^* E	+ 0,90	+ 0,79	+ 0,21	- 0,20	- 0,75
volgorde	4	6	1	2/3	5

De gemeten permeabiliteiten die in tabel 12 vermeld staan, zijn voldoende nauwkeurig om de decimaal er in te vertrouwen. Merkwaardig is dat de doorlaatbaarheid van de membranen gedurende de eerste dagen na verwarmen (de waarnemingen aan 4P10 en 2*P10 tellen hier dus niet mee) eerder toe- dan afneemt, om pas later (zie 2*P10) weer verder te dalen. Iets dergelijks zien we ook in tabel 11, die ons verleide tot de conclusie dat $3\frac{1}{2}$ uur verwarmen te lang was.

Tenslotte hebben we nagegaan of het polymeer ook weer snel gedesorbeerd kan worden door het verstopte membraan $1\frac{1}{2}$ uur te verwarmen in het zuivere oplosmiddel. Dat blijkt, zie tabel 14, niet het geval te zijn.

TABEL 14
PERMEABILITEIT VOOR WATER VAN DE VYCOR MEMBRANEN
D EN E, WAARIN POLYAETHYLEENGLYCOL 10.000
GEABSORBEERD IS

Permeabiliteit in $\text{mm}^3/\text{h atm}$ voor:	D	E
8P10	4,5	5,4
Water na $1\frac{1}{2}$ uur koken	5,2	6,0
Water na 6 dagen	5,4	6,1
Water na 12 dagen	5,5	6,2
Water door het schone membraan	24,1	25,9

3. POLYAETHYLEENGLYCOL 1.000

De hierboven beschreven metingen aan waterige oplossingen van PEG 10.000 lieten zien dat we nu weliswaar geen last meer hebben van aangroeiende microorganismen, maar dat, vergeleken met de experimenten met suikeroplossingen, de praktische problemen zijn toegenomen door de nu langzame acclimatisatie en de daarbij toenemende verstopping van de Vycor membranen.

Sneller acclimatiseren bleek weliswaar mogelijk door het membraan gedurende enige tijd te plaatsen in de bijna kokende polymeeroplossing, maar, al neemt daarbij de permeabiliteit aanzienlijk af, van verzadiging is dan nog geen sprake. Bovendien is het niet ondenkbaar, gezien de tijdelijk groter wordende doorlaatbaarheid na deze verwarming, dat door deze geforceerde acclimatisatie het polymeer in het poreuze glas geabsorbeerd wordt op een wijze die niet geheel gelijkwaardig is aan het resultaat van een langzame verstopping bij kamertemperatuur.

Wanneer we dit soort oriënterende proeven voortzetten met polyäthyleenglycol 1.000 (in de hoop op een snellere instelling van het adsorptieëvenwicht bij deze kleinere moleculen) blijkt dat door verwarming van het membraan in de oplossing nu het tegengestelde bereikt wordt: kennelijk wordt dit polymeer daardoor juist, zie tabel 15, gedeeltelijk gedesorbeerd.

Tussen de metingen aan 32P1 en 4P1 werd nog een aantal ultrafiltraties uitgevoerd met oplossingen van verschillende concentratie; om een indruk te krijgen van de fout, die geïntroduceerd wordt door voortijdig ultrafiltreren, hebben we daarbij met opzet geen acht geslagen op al of niet voldoende acclimatisatie van het membraan en werd aan de meest verdunde oplossing de ultrafiltratie tweemaal herhaald.

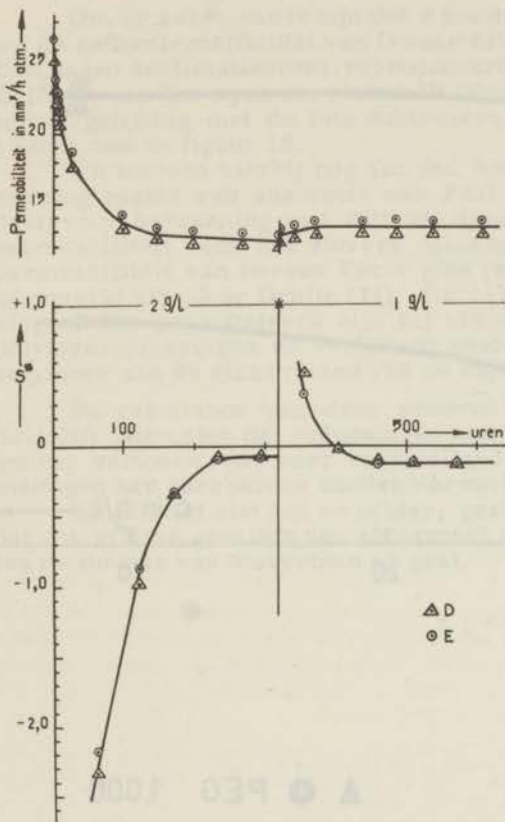
TABEL 15
 VERANDERING IN PERMEABILITEIT VAN DE VYCOR MEMBRANEN
 D EN E NA VERWARMEN ERVAN IN OPLOSSINGEN VAN
 PEG 1.000 IN WATER

Permeabiliteit in mm ³ /h atm voor:	D	E
Water door het schone membraan	24,1	25,9
32P1, na 3 uur verwarmen	7,5	7,7
32P1, 5 uur daarna	6,9	7,2
32P1, na 3 dagen (koud) persen	6,5	6,9
4P1, na 1½ uur verwarmen en persen	13,2	13,8
4P1, 5 uur daarna	12,1	12,8
4P1, de volgende dag	11,2	12,0
4P1, na 1½ uur verwarmen (zonder persen)	14,3	14,7
4P1, 4 uur daarna	13,0	13,8
4P1, de volgende dag	11,4	12,2
4P1, na drie dagen	10,6	11,4

Tabel 16 toont het dramatische resultaat: de eerste drie waarden van s^* zijn ongeveer aan elkaar gelijk, en het ziet er, zeer onvoorzichtig geconcludeerd, naar uit dat we zelfs bij 2P1 nog geen noemenswaardige concentratieafhankelijkheid van de reflectiecoëfficiënt zullen vinden, totdat onmiddellijk daarna de catastrofie duidelijk wordt: we zien dan hoezeer de bepaling van de reflectiecoëfficiënt beïnvloed kan worden door desorptie (de drie opeenvolgende waarden van s^* voor 1P1) en door adsorptie (vergelijk de twee waarden van s^* voor 2P1) van polymeer aan het membraan.

TABEL 16
 INVLOED VAN ONVOLLEDIGE ACCLIMATISATIE OP s^* VOOR
 POLYAETHYLEENGLYCOL 1.000 IN WATER
 (VYCOR MEMBRANEN D EN E)

mbr.	conc. in g/L	permeabiliteit voor en na het persen in mm ³ /h atm		perstijd in uren	s^*
	32	6,9	6,5	63,5	+ 0,42
	8	7,6	9,0	47,5	+ 0,45
↑	2	10,6	11,4	71,0	+ 0,44
	1	11,9	12,6	46,0	+ 0,61
D	1	12,6	12,8	43,0	+ 0,21
↓	1	12,8	12,9	68,0	- 0,07
	2	11,5	11,4	65,5	- 0,26
	4	10,5	10,1	45,5	- 0,10
-	32	7,2	6,9	64,0	+ 0,41
	8	8,2	9,6	48,0	+ 0,45
↑	2	11,4	12,2	70,5	+ 0,42
	1	12,7	13,4	47,0	+ 0,57
E	1	13,4	13,7	43,0	+ 0,19
↓	1	13,7	13,7	68,0	- 0,06
	2	12,4	12,1	66,0	- 0,24
	4	11,4	10,9	46,0	- 0,06



FIGUUR 17: Gemeten waarden van de schijnbare reflectiecoëfficiënt s^* tijdens de absorptie van PEG 1.000 in het poreuze Vycor glas, en van de ware ($s^* = \sigma$) daarna.

(i. c. negatieve) reflectiecoëfficiënt leidt, al kost het meten van deze twee waarden op deze manier ongeveer drie weken.

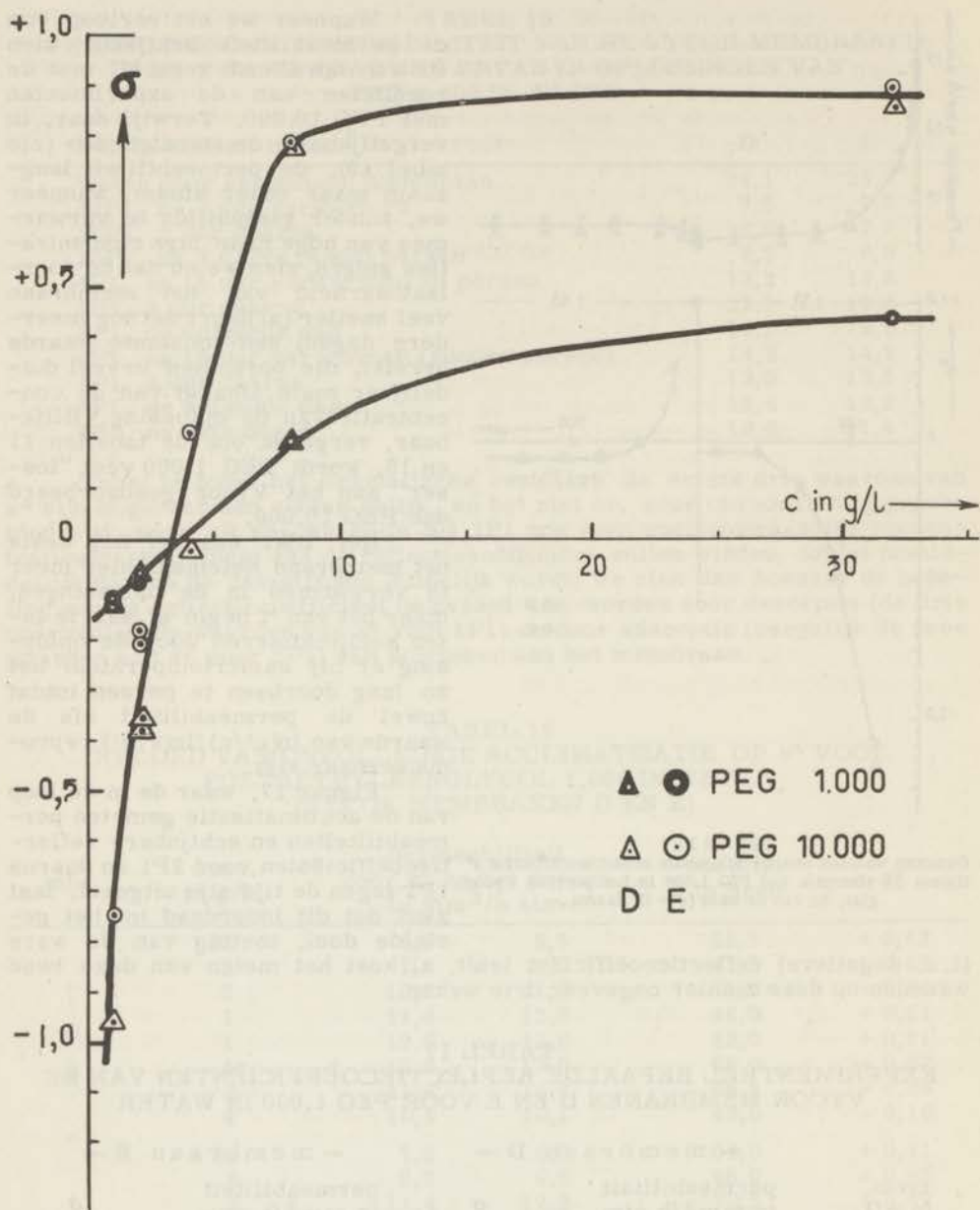
TABEL 17
EXPERIMENTEEL BEPAALDE REFLECTIECOËFFICIËNTEN VAN DE VYCOR MEMBRANEN D EN E VOOR PEG 1.000 IN WATER

conc. in g/L	← membraan D →		← membraan E →	
	permeabiliteit in mm ³ /h atm	σ	permeabiliteit in mm ³ /h atm	σ
1	12,9	- 0,13	13,9	- 0,12
2	11,9	- 0,08	12,9	- 0,09
8	9,6	+ 0,19	-	-
32	-	-	7,2	+ 0,44

Wanneer we het verloop van de permeabiliteit bekijken, zien we een opvallend verschil met de resultaten van de experimenten met PEG 10.000. Terwijl daar, in vergelijkbare omstandigheden (zie tabel 10), de permeabiliteit langzaam maar zeker afnam, wanneer we, zonder tussentijds te verwarmen van hoge naar lage concentraties gingen, zien we nu dat de doorlaatbaarheid van het membraan veel sneller (al duurt dat nog meerdere dagen) een constante waarde bereikt, die bovendien in veel duidelijker mate afhangt van de concentratie van de oplossing. Blijkbaar, vergelijk ook de tabellen 11 en 15, wordt PEG 1.000 veel "lossier" aan het Vycor geadsorbeerd dan PEG 10.000.

Het lijkt daarom het beste het membraan helemaal niet meer te verwarmen in de oplossingen, maar het van 't begin af aan te laten acclimatiseren door de oplossing er bij kamertemperatuur net zo lang doorheen te persen totdat zowel de permeabiliteit als de waarde van $\ln(c'/c)/\ln(v/v')$ reproduceerbaar zijn.

Figuur 17, waar de in de loop van de acclimatisatie gemeten permeabiliteiten en schijnbare reflectiecoëfficiënten voor 2P1 en daarna 1P1 tegen de tijd zijn uitgezet, laat zien dat dit inderdaad tot het gestelde doel, meting van de ware



FIGUUR 18:
 Door ultrafiltratie bepaalde reflectiecoëfficiënten van poreus Vycor glas voor
 oplossingen van polyaethyleenglycolen 1.000 en 10.000 in water.

Om er zeker van te zijn dat σ positief is bij hogere concentraties meten we de reflectiecoëfficiënt van D voor 8P1 en die van E voor 32P1, beiden (na tien dagen acclimatiseren) reproduceerbaar in duplo. De ware reflectiecoëfficiënten van het systeem water-P1-Vycor zijn samengevat in tabel 17 en, ter vergelijking met de iets dubieuzere resultaten van de metingen aan PEG 10.000, ook in figuur 18.

We tekenen hierbij nog aan dat, hoewel Elias merkwaardigerwijze geen melding maakt van adsorptie van PEG aan zijn Vycor membranen (integendeel: voor berekening van ΔP^* uit dynamische metingen blijft hij zelfs de permeabiliteit voor het zuivere oplosmiddel gebruiken), anomalieën in de permeabiliteit van poreus Vycor glas (zij het voor andere vloeistoffen) wel opgemerkt zijn door Debije (71), die een verband suggereert met de afwijkingen, die geconstateerd zijn bij viscositeitsmetingen aan zeer verdunde polymeeroplossingen en verklaard zouden kunnen worden door adsorptie van polymeer aan de glazen wand van de capillairviscosimeters.

De resultaten van deze proeven met polyaehtyleenglycolen hebben duidelijk laten zien dat oplossingen hiervan tegenover Vycor membranen een gedrag vertonen, dat zeer verschillend is van dat wat we op grond van de metingen aan saccharose zouden verwachten.

Kwalitatief ziet het er echter, gezien de metingen van Elias, naar uit, dat ook in deze gevallen van abnormaal lage en negatieve reflectiecoëfficiënten de theorie van Staverman op gaat.

* * *

CONCLUSIES

1. Wanneer aan de ene zijde van een niet-semipermeabel membraan van poreus Vycor glas een verdunde oplossing van saccharose in water, en aan de andere zijde het zuivere oplosmiddel wordt geplaatst, heeft het drukverschil, waarbij de totale volumestroom door het membraan nul is - de schijnbare osmotische druk P^* van de oplossing - een waarde die ongeveer één vijfde is van die van de (ware) osmotische druk Π .
2. Bij ultrafiltratie van deze oplossing, nu geplaatst aan beide zijden van dit membraan, wordt een concentratieverschil opgebouwd, dat ongeveer vijf maal kleiner is dan dat wat we gevonden zouden hebben wanneer het membraan semipermeabel was geweest. Dit betekent, per definitie, dat de reflectiecoëfficiënt σ van het membraan voor deze oplossing 0,2 is.
3. Daarmee is de, door Staverman uit de thermodynamica der irreversibele processen afgeleide, algemene betrekking $P^* = \sigma\Pi$ kwantitatief bewezen aan de hand van een willekeurig systeem. Het is daarom aannemelijk dat deze wetmatigheid ook zal gelden voor andere membranen, andere oplosmiddelen en andere op te lossen stoffen.
4. Indien dit het geval is, kunnen, door zowel de schijnbare osmotische druk als de reflectiecoëfficiënt te meten, in het algemeen moleculairgewichten bepaald worden door osmometrie met niet-semipermeabele membranen.
5. Hiermee is niet in tegenspraak de constatering, dat er ook oplossingen zijn - i. c. die van polyaethyleenglycolen in water - waarvoor de reflectiecoëfficiënten van Vycor membranen sterk van de concentratie afhankelijk zijn en zelfs negatieve waarden kunnen aannemen. Integendeel: vergelijken we deze resultaten met de, door anderen gevonden, abnormaal lage en negatieve waarden van de schijnbare osmotische druk van dit soort systemen, dan zien we ook hier weer een sterke aanwijzing voor de algemene geldigheid van de genoemde veronderstelling.
6. Dit soort experimenten stelt hogere eisen aan de te gebruiken apparatuur dan de klassieke evenwichtsmometrie. Het is echter mogelijk gebleken om aan deze eisen te voldoen door gebruik te maken van membranen van poreus glas, die hoge drukverschillen kunnen weerstaan, lekvrij gemoniteerd kunnen worden en een eenvoudige osmometerconstructie mogelijk maken, waarbij aan beide zijden van het membraan geroerd kan worden.
7. Nu de semipermeabiliteit van het medium geen conditio sine qua non meer is, kan voor het meten van de osmotische drukken van een grote variëteit van oplossingen worden volstaan met een beperkter assortiment, voortaan meer op hun secundaire kwaliteiten te beproeven, membranen.

* * *

LITTERATUUR

1. P. J. FLORY, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953, p. 272.
2. R. U. BONNAR, M. DIMBAT and F. H. STROSS, Number-average Molecular Weights, Interscience Publishers, Inc. New York, 1958, p. 12.
3. G. V. SCHULZ and H. MARZOLPH, Z. Elektrochem., **58**, 211 (1954).
4. M. DIMBAT and F. H. STROSS, Anal. Chem. **29**, 1517 (1957).
5. G. JACOBSSON, Acta Chem. Scand. **8**, 1843 (1954).
6. H. PHILLIP and C. F. BJORK, J. Polymer Sci., **6**, 383 (1951).
7. G. MEYERHOFF, Z. Elektrochem., **61**, 325 (1957).
8. F. PATAT, Makrom. Chemie, **34**, 120 (1959).
9. A. MÜNSTER, Z. Elektrochem., **56**, 525 (1952).
10. J. J. HERMANS and P. H. HERMANS in Colloid Science (H. R. KRUYT, Editor), Elsevier Publishing Company, New York, 1949, Vol II, p. 131.
11. G. V. SCHULZ, H. J. CANTOW and G. MEYERHOFF in Methoden der Organischen Chemie (HOUBENWEYL), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Band III Teil 1, S. 371.
12. H. F. MARK in The Encyclopedia of Chemistry (G. L. CLARK, Editor-in-chief), Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960, p. 771.
13. G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **60**, 199 (1956).
14. R. H. WAGNER and L. D. MOORE, Jr in Technique of Organic Chemistry (A. WEISSBERGER, Editor), Interscience Publishers Inc., New York, 1959, Vol I, Part I, p. 815.
15. H. HELFRITZ and H. KRAMER, Kunststoffe, **46**, 450 (1956).
16. T. A. RITSCHER, Dissertation T. H. München, 1958, S. 37.
17. T. A. RITSCHER and H. -G. ELIAS, Makromol. Chemie, **30**, 48 (1959).
18. H. P. GREGOR and E. KANTNER, J. Phys. Chem., **61**, 1169 (1957).
19. G. MEYERHOFF, Makrom. Chemie, **22**, 237 (1957).
20. Z. MENCIK, J. Polymer Sci., **18**, 424 (1955).
21. K. DIALER and H. -G. ELLIAS, J. Polymer Sci., **18**, 427 (1955).
22. W. N. BROATCH and G. T. GREENWOOD, J. Polymer Sci., **14**, 593 (1954).
23. I. U. P. A. C., J. Polymer Sci., **10**, 129 (1953).
24. I. U. P. A. C., J. Polymer Sci., **17**, 1 (1955).
25. D. T. F. PALS and A. J. STAVERMAN, J. Polymer Sci., **23**, 69 (1957).
26. F. PATAT, Diskussionsbemerkung IUPAC Symposium Wiesbaden 1959, Makrom. Chemie, **35A**, 111 (1960).
27. G. V. SCHULZ, Diskussionsbemerkung zur Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Ffm-Hoechst 1955, Z. Elektrochem., **60**, 218 (1956).
28. P. W. ALLEN and M. A. PLACE, J. Polymer Sci., **26**, 386 (1957).
29. F. ALVÅNG and O. SAMUELSON, J. Polymer Sci., **24**, 353 (1957).
30. D. CLEVERDON, D. LAKER and P. G. SMITH, J. Polymer Sci., **11**, 225 (1953).
31. G. MEYERHOFF, Angew. Chemie, **69**, 269 (1957).
32. A. J. STAVERMAN, D. T. F. PALS and C. A. KRUISSINK, J. Polymer Sci., **23**, 57 (1957).
33. L. H. TUNG, J. Polymer Sci., **32**, 477 (1958).
34. A. J. STAVERMAN, Rec. trav. chim. **70**, 344 (1951) en **71**, 623 (1952); Trans. Far. Soc., **48**, 176 (1952); Chem. Weekblad, **48**, 335 (1952); Ind. Chim. Belge, **18**, 235 (1953); Acta Physiol. Pharmacol. Neerl., **3**, 522 (1954).
35. H. -G. ELIAS, Z. Phys. Chemie (Frankfurt), **28**, 301 (1961); Habilitationsschrift ETH Zürich 1960, S. 78.
36. H. -G. ELIAS, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **28**, 322 (1961); Kurzmitteilungen IUPAC Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1959, S. II B 12.
37. S. GLASSTONE, Textbook of Physical Chemistry, D. van Nostrand Company, Inc., New York, 2nd Ed., 1947, p. 651.
38. J. H. van 't HOFF, Z. Phys. Chem., **1**, 481 (1887).
39. J. -B. DONNET et R. ROTH, Bull. Soc. Chim. France, **1954**, 1255.
40. H. -G. ELIAS, T. RITSCHER and F. PATAT, Makrom. Chemie, **27**, 1 (1958).
41. M. F. VAUGHAN, J. Polymer Sci., **33**, 417 (1958); J. Appl. Polymer Sci., **1**, 255 (1959).
42. H. -G. ELIAS, Chem. Ing. Technik, **33**, 359 (1961).
43. H. HELFRITZ, H. KRAMER and W. SCHMIEDER, Kunststoffe, **49**, 391 (1959).
44. R. FORDYCE, E. LOVELL and H. HIBBERT, J. A. C. S., **61**, 1905 (1939).
45. R. FORDYCE and H. HIBBERT, J. A. C. S., **61**, 1910 (1939).

46. H. ZAHN und R. KRZIKALLA, Makrom. Chem., 23, 31 (1957).
47. H. KÄMMERER und H. LENZ, Makrom. Chem., 27, 162 (1958).
48. H. KÄMMERER und W. RAUSCH, Makrom. Chem., 24, 152 (1957).
49. J. BOURDILLON, J. Biol. Chem., 127, 617 (1939).
50. G. KANIG und A.M. D'ANS, Kolloid Z., 149, 1 (1956).
51. M.E. NORDBERG, J. Am. Ceram. Soc., 27, 299 (1944).
52. H. MARK, Research Council Israel, Spec. Publ. no. 1 (L. Farkas Memorial Volume), 16 (1952).
53. H.-G. ELLAS et T. RITSCHER, Rev. Gén. du Caoutchouc, 35, 1073 (1958), J. Polymer Sci., 28, 648 (1958).
54. W. WEBER, Glas-Instrument-Technik, 5, 217 (1961).
55. K.R. AITKINS, H. SEKI and E.U. CONDON, Phys. Review, 102, 582 (1956).
56. D.C. CHAMPENEY in Low Temperature Physics and Chemistry (J.R. DILLINGER, Editor), Madison, 1958, 27.
57. W. SKATULLA, W. VOGEL und H. WESSEL, Silikat Technik, 9, 51 (1958).
58. F.A. SCHWERTZ, J. Am. Ceram. Soc., 32, 390 (1949).
59. N. BAUER and S.Z. LEWIN, in Technique of Organic Chemistry (A. WEISSBERGER, Editor), Vol. I, Part II, 3rd Edition, Interscience Publishers Inc., New York, 1960, p. 1254.
60. F. LÖWE, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, 3. Auflage, Steinkopf, Dresden, 1939, S.217; Zeiss Laboratoriums-Interferometer (Druckschriften-Nr. CZ 32-205-1), Carl Zeiss VEB, Jena, S.6.
61. M. BORN and E. WOLF, Principles of Optics, Pergamon, London 1959, p.267.
62. E. COHEN en H.R. BRUINS, Versl. Kon. Akad. Wet. A 'dam, 30, 168 (1921); Z. Phys. Chem., 103, 337 (1923).
63. H.R. BRUINS, Dissertatie Utrecht, 1922, blz. 99.
64. L.H. ADAMS, J. Wash. Acad., 5, 276 (1915); J. Am. Chem. Soc., 37, 1181 (1915).
65. W. KUHN, Z. Elektrochem., 55, 207 (1951).
66. W. H. KUHN und G.V. SCHULZ, Makromol. Chem., 50, 52 (1961).
67. J. CRANK, The mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1956, p.2.
68. J.L. GARDON and S.G. MASON, J. Polymer Sci., 26, 255 (1957).
69. T.A. RITSCHER, Dissertation T.H. München, 1958, S.45.
70. E. MARGENAU und G.M. MURPHY, The Mathematics of Physics and Chemistry, 2nd Edition, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1956, p.519.
71. P. DEBYE, Makrom. Chem., 35A, 108 (1960).

• • •

OSMOMETRY WITH NON-SEMIPERMEABLE MEMBRANES

According to a theory developed by Staverman the quasi-stationary hydrostatic pressure P^* , which can be measured when a solution and the pure solvent are placed on either side of a non-semipermeable membrane, is usually different from the thermodynamic osmotic pressure Π .

As their ratio, the reflection coefficient of the membrane for the solution, may be calculated from ultrafiltration data it should in principle be possible to perform osmotic pressure measurements utilizing the equation $\Pi = P^*/\sigma$.

Using porous VYCOR *) glass membranes and aqueous solutions the molecular weight of sucrose (342) was found to be 366 ± 7 , when determined by osmotic experiments based on the method outlined above (fig.13). The discrepancy may be accounted for by a systematic error in the interferometric determination of the relatively small concentration changes after ultrafiltration.

In this case the reflection coefficient (approx. 0,2) appeared to be constant when the concentration was varied between 2 and 280 grams per liter.

In contrast, ultrafiltration of aqueous polyethyleneglycol solutions through the same membranes gave quite different results. Not only was there a considerable absorption of the polymer, but in addition we observed an unexpected concentration dependence of σ . For one polymer fraction the membrane was nearly semipermeable at concentrations above 10 g/L (σ approx. + 0,9), "completely leaky" ($\sigma = 0$) at about 4 g/L, whereas the reflection coefficients became negative at still lower concentrations (fig.18). This is in qualitative agreement with the results of Elias (fig.15) who found abnormally low values of the apparent osmotic pressures P^* under nearly similar conditions.

* * *

*) Registered Trade Mark; I wish to express my gratitude to Corning Glass Works, Inc. (Corning, N.Y., U.S.A.) for supplying this very useful material.

Teneinde te voldoen aan een daartoe strekkend verlangen van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde volgt hieronder een kort overzicht van mijn academische studie.

1948: Inschrijving aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

1953: Candidaatsexamen scheikunde met wiskunde, natuurkunde, mineralogie en plantkunde.

1958: Doctoraalexamen fysische chemie met organische chemie en theoretische organische chemie; de studie voor dit examen geschiedde onder leiding van de Hoogleraren Dr. J.J. Hermans (na diens vertrek Dr. A.J. Staverman), Dr. E. Havinga en Dr. L.J. Oosterhoff.

In de periode tussen deze beide examens was ik als assistent verbonden aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Chemie te Leiden. Bovendien vervulde ik in de jaren 1956/57 de eerste oefening van mijn militaire dienstplicht.

Sinds 1958 ben ik werkzaam bij de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie.

* * *

Stellingen

I

Ten onrechte meent Guggenheim dat er sprake zou zijn van een gedeeltelijk evenwicht, wanneer het verschil in hydrostatische druk tussen twee oplossingen aan weerszijden van een semipermeabel membraan gelijk is aan dat in de osmotische druk.

E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, 4th Ed., Amsterdam, 1959, p. 235.

II

De vergelijking, die Alexander trekt tussen een semipermeabel membraan en de lekke wand van een met bonen geladen schip, gaat mank.

J. ALEXANDER in *The Encyclopedia of Chemistry*, (G.L. CLARK, Editor-in-Chief), New York and London, 1960, p. 677.

III

De critiek op hun veronderstelling, dat de vorming van blaren tussen verlaag en substraat onder andere veroorzaakt zou kunnen worden door een, ten gevolge van osmose opgebouwd, verschil in hydrostatische druk, wordt door Bullet en Rudram op overtuigende wijze ontzenuwd.

T. R. BULLET en A. T. S. RUDRAM, *J. Oil and Colour Chemist's Assoc.*, 44, 787 (1961).

IV

Bij het meten van osmotische drukken met de door Pennings en Prins ontwikkelde zweldrukmeter dient wel degelijk aandacht te worden besteed aan storingen, die het gevolg kunnen zijn van penetratie van de opgeloste stof in het te gebruiken gel.

A. J. PENNINGS en W. PRINS, *J. Polymer Sci.*, 49, 507 (1961).

V

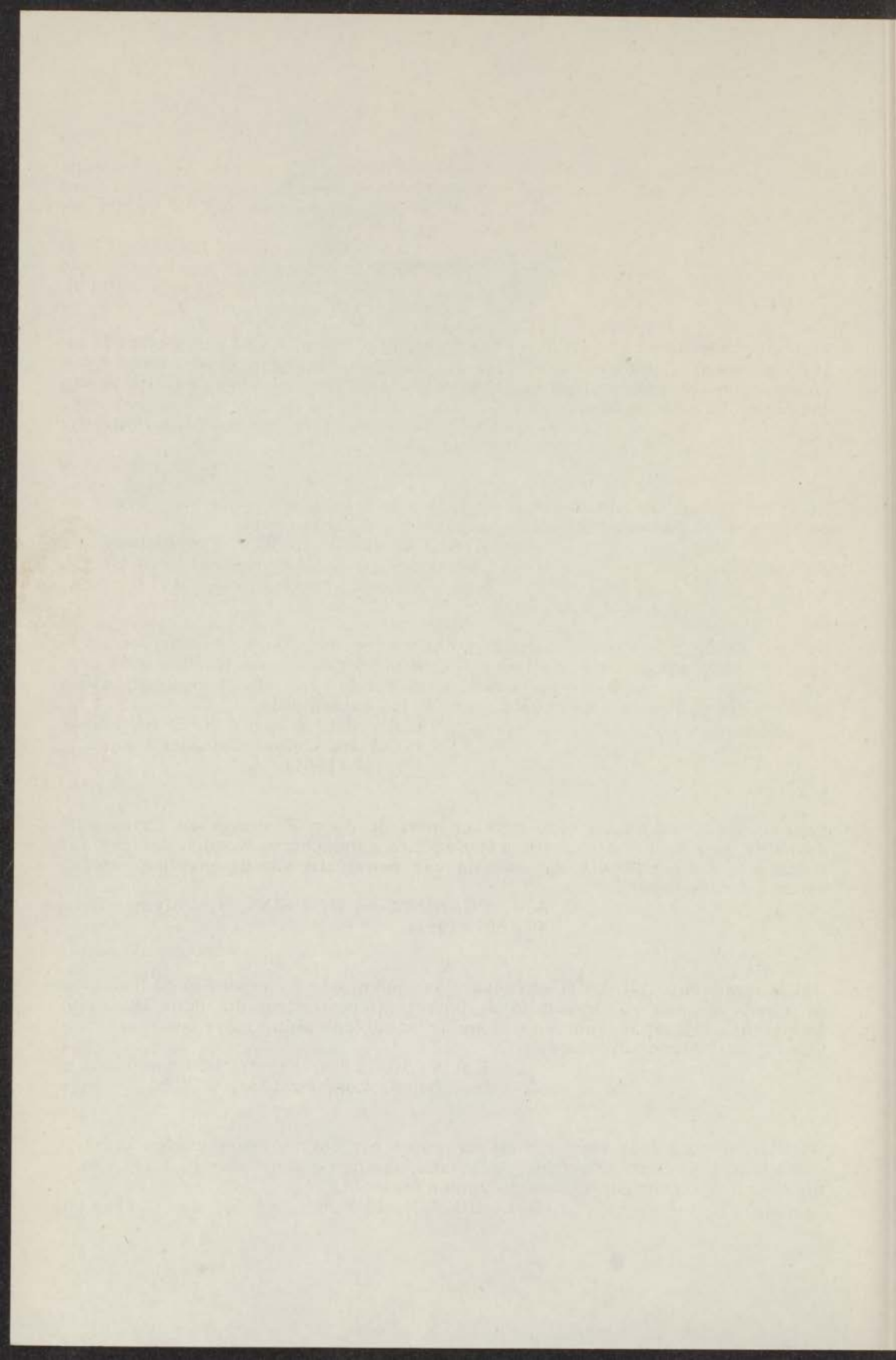
Het is onwaarschijnlijk dat een tekort aan opgeloste waterstof in de buurt van de electrode een rol speelt in de potentiaaloscillaties, die door Bullet en Armstrong zijn waargenomen tijdens de anodische polarisatie van blank platina bij lage stroomdichtheden.

J. A. V. BUTLER, *Electrical Phenomena at Interfaces*, London, 1951, p. 209.

VI

De filmvorming door verdamping van water uit polymeerdispersies wordt in hoofdzaak beïnvloed door de grensvlakspanning tussen water en lucht, en in mindere mate door die tussen polymeer en lucht.

G. L. BROWN, *J. Polymer Sci.*, 22, 423 (1956).



VII

Het verschijnsel van vertraagde samensmelting - waarvan het alledaags waarneembare "schaatsen" van vloeistofdruppels een voorbeeld is - verdient een duidelijker beschrijving van aard en wetmatigheden, dan die, welke tot nog toe is gegeven.

G. S. HARTLEY en R. T. BRUNSKILL in "Surface Phenomena in Chemistry and Biology" (J.F. DANIELLI et al., Editors), London, 1958, p. 222.

VIII

Het is geenszins zeker, dat in de verbindingen, die in Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry beschreven worden onder 6-bromo-9-phenanthrol (m. 190°), 10-chloro-6-bromo-9-phenanthrol (m. 142°) en 6,10-dibromo-9-phenanthrol (m. 135°), de broomsubstituent zich inderdaad op de 6-, en niet op de 3- plaats aan het phenanthreenskelet bevindt.

Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry (E. JOSEPHY and F. RADT, Editors), New York, Amsterdam, 1946, Vol. 13, p. 837.

IX

De kritiek die Syrkin levert op de keuze van een ionogene opbouw van de aardalkalioxyden met O^{2-} ionen neemt niet weg dat dit model als uitgangspunt zijn verdiensten heeft.

Ya. K. SYRKIN, Russ. Chem. Rev. 4, 197 (1962).

X

Van den Bergh onderschat de problemen, die invoering van de door hem voorgestelde klokhervorming met zich meebrengt voor het geregelde, intercontinentale Noord-Zuid verkeer.

G. van den BERGH, de Euro-klok, 3e druk, Haarlem, 1957, blz. vii.

XI

De classificatie a priori van periodieke meridionale galactische sterbanen, die Ollongren geeft, is incompleet.

A. OLLONGREN, Bull. Astron. Inst. Neth. 16, 275 (1962).

XII

Het verschil in opvatting tussen de militaire en de commune strafrechter over het al of niet aanwezig zijn van "tijd van oorlog" is in hoge mate ongewenst. Op basis van de weinig concrete formulering van art. 87 lid 2 W. v. S. is, in de huidige tijd van permanente internationale spanning, voor beide standpunten nagenoeg even veel - of even weinig - te zeggen.

Hoog Militair Gerechtshof, sententie van 28 juni 1955, M. R. T. 49, 40* (1956);

Rechtbank te Arnhem, vonnis van 12 november 1957, N. J. 1958, no 561 en M. R. T. 52, 50 (1959).

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

VIII

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

IX

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

X

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

XI

... van de ...
... van de ...
... van de ...

... van de ...
... van de ...
... van de ...

