Chemistry. — *Les potentiels d'écoulement de capillaires en paraffine.* Par H. R. KRUYT et R. RUYSSEN.

(Communicated at the meeting of September 29, 1934).

On admet que la stabilité des colloïdes lyophobes est régie essentiellement par la chûte de potentiel à la surface de contact micelle/liquide intermicellaire. Les phénomènes electrocinétiques sont de nature à nous renseigner sur le signe et la valeur de la charge de la double couche de contact, qui depuis HELMHOLTZ a fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux [1]). L'écoulement le long d'une paroi capillaire nous permet de mesurer le potentiel entre cette paroi et le liquide qui la baigne. La méthode des potentiels d'écoulement se trouve limitée aux parois mauvaises conductrices, mais fournit les valeurs les plus précises précisément quand il s'agit d'étudier la courbe-fonction de la concentration électrolytique.

Les potentiels ont été mesurés surtout à des capillaires en verre ou en quartz [2]), tandis que BRIGGS [3]) et autres employaient des capillaires en diaphragme. Les premiers travaux systématiques furent faits par KRUYT [4]) et KRUYT et VAN DER WILLIGEN [5]), qui ont établi les courbes potentiels/concentrations pour les divers électrolytes de valence variable. Au cours de ces dernières années la méthode expérimentale a subi d'importants perfectionnements au laboratoire VAN 'T HOFF [6]), et des parois en matières diverses furent mises en expériences.

P. F. J. A. JULIEN réussit à fabriquer un tube capillaire en bromure

---

[1]) voir en général: H. FREUNDLICH. Kapillarchemie I, 1933.
O. STERN. Z. f. Electroch. **30**, 1924, 508. L. W. JANSSEN. Thèse Utrecht 1933.

[2]) H. R. KRUYT. Ces Proceedings **17**, 1914, 615 et **19**, 1916, 1021. Koll. Zeitschr. **22**, 1918, 81.
FREUNDLICH et RONA. Sitz. Preuss. Akad. Wiss. **20**, 1920, 397.
FREUNDLICH et ETTISCH. Z. Physik. chem. **116**, 1925, 401.
H. R. KRUYT et P. C. VAN DER WILLIGEN. Koll. Zeitschr. **45**, 1928, 307.
LACHS et BICZIJK. Physik. Z. **28**, 256, 1927 et Z. physik. Chem. **148**, 1930, 441.

[3]) D. BRIGGS. J. Phys. Chem. **32**, 1928, 666.
MARTIN et GORTNER. J. Phys. Chem. **34**, 1930, 1509.
BULL et GORTNER. J. Phys. Chem. **35**, 1931, 309. J. Phys. Chem. **36**, 1932, 111.
WHITE-URBAN KRICK. J. Phys. Chem. **36**, 1932, 120.

[4]) Loco cito.

[5]) Loco cito.

[6]) L. W. JANSSEN. Thèse Utrecht, 1933.
P. F. J. A. JULIEN. Thèse Utrecht, 1933.

massif dont il étudia la charge en fonction de la concentration en KBr et en $AgNO_3$. Cette paroi se comportait comme une surface de verre, présentant une charge négative sur toute l'échelle des concentrations (maximum vers $c = 50$ micromoles au litre).

Il est remarquable qu'en l'absence de tout électrolyte et de toute adsorption d'ions, les parois solides se chargent négativement par rapport à l'eau ; les potentiels observés sont des potentiels de frottement, auxquels s'applique la règle de COEHN [1]). Anciennement [2]), cette charge négative était expliquée par une adsorption préférentielle des ions OH à la surface solide, supputant par là tant une force attractive (électrostatique ou covalentielle) émanant de la surface solide, qu'une possibilité d'orientation privilégiée de la part des molécules d'eau. Il est certain qu'une discussion exacte de ces équilibres n'est possible qu'en faisant une discrémination du rôle de la paroi (phase solide) par rapport à celui de la phase d'eau ou solution d'électrolytes. Ceci nous a amené à étudier les potentiels d'écoulement le long d'une paroi absolument inerte et strictement apolaire. JULIEN réussit déjà à mesurer la courbe potentiel/concentration nitrate d'argent pour des capillaires en paraffine solide. Nous avons repris ces mesures et les avons étendues à des electrolytes de valence variable.

Technique expérimentale.

Les capillaires étaient fabriqués à partir d'un échantillon de paraffine très pure, et répondant aux essais de pureté de la Pharmacopée Néerlandaise. Il était exempt de toutes traces de cendres et de coufre. Il fut soumis au préalable à des filtrations répétées à travers une toile de gaze. Les capillaires étaient coulés dans des tubes en verre Jéna, dans lesquels se trouvait serré un fil de platine ou d'acier. (diamètre = 0.025 ou 0.030 cm) et qui en était retré après solidification par une traction régulière et centrée.

Les capillaires étaient montés dans la batterie de mesure (voir fig. 1), où la pression d'écoulement était produite alternativement dans les deux ballons par le robinet à triple voie R et de façon à pouvoir mesurer le potentiel d'écoulement dans les deux sens. La pression était réglée et maintenue constante à 0.1 mm Hg près, grace au manomètre-manostat M, constitué par une système de relais, faisant actionner une soupape de fuite [3]).

Le potentiel entre les deux électrodes de platine E était mesuré par une triode électromètre Philips 4060 et suivant un montage en compensation déjà décrit par ATEN, BOERLAGE et CANNEGIETER [4]), (voir schema).

Pour les mesures de potentiel le contact A est déplacé de C en B et la tension de compensation est lue au potentiomètre P. La triode 4060 possède un isolement de grille de 10^{12} à 10^{14} ohms, et le courant de grille en est pratiquement nul (max. = 10^{-14} ampères), ce qui évite le règlage toujours délicat de la tension de grille lors de l'introduction d'une haute résistance dans le circuit de grille.

---

[1]) A. COEHN et RAYDT. Ann. der Phys. (4) **30**, 1909, 777.
M. VON SMOLUCHOWSKI dans GRAETZ' Handbuch der Elektrizität u. des Magnetismus. T. II, 1913, p. 366.

[2]) L. MICHAËLIS dans ALEXANDER. Colloid Chemistry I, p. 471, 1928.

[3]) Pour une description détaillée de ces appareils nous renvoyons aux thèses de JANSSEN et JULIEN.

[4]) A. W. H. ATEN, L. M. BOERLAGE, D. CANNEGIETER. Chem. Weekbl. **26**, 1926, 426 et B. ELEMA, Chem. Weekbl. **14**, 1931, 223.

Nous avons vérifié les bonnes conditions du montage, en mesurant une pile telle quelle, et en refaisant la même mesure en mettant en circuit une résistance de 50 megohms : les potentiels lus étaient les mêmes à 0.05 millivolts près.

Les pouvoirs conducteurs étaient mesurés par le pont de WHEATSTONE—GIEBE perfectionné, décrit par L. W. JANSSEN [1]), à une fréquence de battement d'un KHERZ environ. La précision de ces mesures était de 0.1 à 0.5 % en valeur relative.

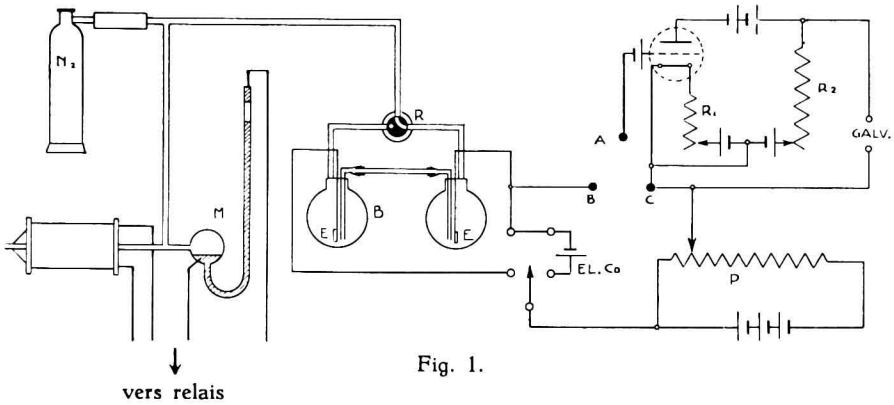

Fig. 1.

Avant chaque expérience le capillaire était traversé par le liquide de la batterie pendant une demi-heure. Après renouvellement du liquide, le potentiel était mesuré à plusieurs reprises et dans les deux sens, en renversant la pression dans les batteries.

La précision et la reproductibilité des mesures.

Les potentiels électrocinétiques étaient calculés par la formule de HELMHOLTZ—SMOLUCHOWSKI $\zeta = 4\pi \frac{EK\eta}{PD}$ où D désigne le pouvoir inducteur spécifique, η la viscosité et K la conductibilité spécifique de l'eau à 25°. Cette formule est sujette à de nombreuses critiques, mais celles plus modernes de GOUY [2]) et de STERN [3]), tout en reposant sur une image théorique plus exacte de la constitution de la double couche de contact, impliquent des valeurs encore inaccessibles à l'expérience.

La formule repose sur la validité de la loi de POISEUILLE : la valeur de E/P (E = potentiel mesuré, P = pression) en fonction de la pression doit rester constante. Cette constance va de pair avec l'applicabilité des conditions de GRÜNEISEN [4]). Plus récemment les expériences de ETTISCH et ZWANZIG [5]) montrèrent que les valeurs des ζ variaient aux basses pressions. Aux pressions moyennes de nos expériences (13 à 30 cm de mercure) les

---

[1]) loco cito.

[2]) A. GOUY. J. Phys. (4) **9**, 1910, 457.

[3]) O. STERN. Z. f. Elektroch. **30**, 1924, 508.

[4]) V. KRUYT et VAN DER WILLIGEN, loco cito.
GRÜNEISEN. Wiss. Abh. Phys. T. Reichsanst. **4**, 1905, 151.

[5]) ETTISCH et ZWANZIG. Z. Phys. Chem. **160**, 1932, 160.

valeurs de E/P restaient bien constantes, ainsi qu'il ressort des valeurs du tableau I, obtenues avec une solution électrolytique de 250 micromoles de KCl au litre.

TABLEAU I.

P (en cms Hg)	E (en millivolts)	E/P
9.58	140.8	14.7
19.22	339.6	15.16
25.36	403.1	15.31
36.32	559.5	15.39

Les potentiels d'écoulement dans les capillaires en verre subissent des fluctuations en fonction du temps. Ces variations étaient très faibles pour nos capillaires en paraffine, de fusion récente. En présence des solutions très diluées de KCl et de $BaCl_2$ il y avait généralement après un repos de quelques heures, une diminution du potentiel d'écoulement. Cette diminution était accompagnée d'une augmentation parallèle du pouvoir conducteur de la solution, que nous avons mesurée avant le montage de la batterie et à la fin de l'expérience. En tenant compte de cette correction les valeurs des ζ ne subissaient que de légères variations, qui devenaient minimes après quelques heures de contact. Les exemples du tableau II illustrent ces variations.

TABLEAU II.

Conc.	E	E/P	$K \times 10^6$	ζ (en millivolts)	Temps
100 μ moles/L. de KCl (Capill. III)	— 739.4	— 38.42	16.586	— 59.68	0
	— 679.4	— 35.34	17.592	— 58.12	après 2 heures
(Capill. II)	— 771.2	— 40.03	15.557	— 58.42	0
	— 724.1	— 37.83	16.130	— 56.98	après 4 heures
	— 722.8	— 37.76	16.130	— 56.86	après 5 heures

E = potentiels lus (en millivolts) K = conductibilité spécifique.

Dans le calcul des ζ nous avons toujours introduit les valeurs des conductibilités spécifiques mesurées immédiatement à la fin d'une expérience. Pour le $BaCl_2$ et le $AlCl_3$ la courbe: ζ/concentration était établie pour le même capillaire. Il n'en fut pas ainsi pour le KCl, mais nous avons pu vérifier l'interchangeabilité des capillaires et en même temps la reproductibilité de mesure:

TABLEAU III.

Conc.	E (valeurs instantanées avant et après échange du capillaire)
250 μm* KCl/L	— 292.1 Capillaire III (fil d'acier 0.03 cm)
" "	— 290.6 Capillaire II (fil de platine 0.025 cm)

* μm = micromoles.

Le capillaire III est remplacé par le capillaire II resté en contact préalable avec une solution de 100 μm KCl/L.

200 m $BaCl_2$/L	— 123.7 Capillaire III
" "	— 123.9 Capillaire II

Le capillaire III remplacé par le capillaire II resté en contact préalable avec une solution de 4 μm $BaCl_2$/L.

Dans le cas du chlorure d'aluminium l'équilibre d'échange n'était atteint qu'après quelques heures :

Conc.	*E*	*Temps*
100 μm $AlCl_3$/L	+ 56.5	(équilibre) Capillaire II

Le capillaire II est remplacé par le capillaire V, resté en contact préalable avec une solution de 250 μm $AlCl_3$/L.

+ 8.85	0 Capillaire V (fil d'acier 0.03 cm)
10.0	1 heure
30.75	$1^1/_2$ heure
51.0	2 heures
56.55	5 heures
56.75	$5^1/_2$ heures

Dans ces conditions expérimentales nous avons mesuré les potentiels d'équilibre en fonction de la concentration, pour les solutions de KCl, de $BaCl_2$ et de $AlCl_3$ (tableau IV, V et VI) et quelques valeurs de $Th(NO_3)_4$ (tableau VII).

TABLEAU IV. (KCl).

Conc./L	E (en mv)	P (en cms Hg)	E/P	$K \times 10^6$	ζ
0	— 7322	19.25	— 380.3	1.421	— 50.58
2 μ m/L	— 4742	15.42	— 307.2	1.838	— 52.92
10 "	— 2698	12.90	— 208.8	2.892	— 56.46
50 "	— 1275.2	19.22	— 66.28	9.359	— 58.13
100 "	— 724.5	"	— 37.83	16.13	— 56.98
250 "	— 292.1	"	— 15.195	39.86	— 56.79
1000 "	— 66.14	"	— 3.442	151.4	— 48.76

TABLEAU V. ($BaCl_2$)

Conc.	E	P	E/P	$K \times 10^6$	ζ
0	— 5235	12.08	— 433.2	1.354	— 54.10
4 μm/L	— 3622.0	14.38	— 252.2	3.194	— 75.51
10 „	— 3235	26.45	— 122.1	5.177	— 59.23
50 „	— 826.1	25.48	— 32.42	15.794	— 47.95
100 „	— 500.4	30.18	— 15.741	28.72	— 42.44
200 „	— 234.2	30.18	— 7.782	55.05	— 40.20
250 „	— 160.2	25.41	— 6.302	70.78	— 41.84
500 „	— 64.5	19.25	— 3.360	133.65	— 42.10
0	— 9553	19.25	— 664.9	0.836	— 52.20

TABLEAU VI. ($AlCl_3$)

Conc.	E	P	E/P	$K \times 10^6$	ζ
0	— 7010	19.22	— 362.3	1.482	— 50.62
1 μm	— 1227.5	„	— 63.82	2.208	— 13.20
2 μm	+ 322.1	„	+ 17.27	2.549	+ 4.120
5 μm	+ 502.8	„	+ 26.18	4.082	+ 10.01
10 μm	+ 149.9	„	+ 7.798	6.813	+ 4.978
25 μm	+ 142.9	„	+ 7.438	12.808	+ 8.921
50 μm	+ 94.99	„	+ 4.946	24.569	+ 11.35
100 μm	+ 48.5	„	+ 2.521	45.24	+ 10.68
250 μm	+ 22.02	„	+ 1.143	105.6	+ 11.32
500 μm	+ 12.37	„	+ 0.643	199.52	+ 12.01
1000 μm	+ 8.12	„	+ 0.422	380.8	+ 15.35

TABLEAU VII. ($Th(NO_3)_4$)

Conc.	E	P	E/P	$K \times 10^6$	ζ
10 μm $Th(NO_3)_4$	+ 432.8	19.26	+ 22.47	13.96	+ 29.41
20 μm	+ 376.1	„	+ 19.581	25.99	+ 47.6
200 μm	+ 49.12	19.22	+ 2.559	163.62	+ 39.18

La courbe KCl présente un maximum vers les 100 μ moles pour s'abaisser ensuite jusqu'à la limite des mesures.

La courbe $BaCl_2$ présente à 5 μ moles un sommet très aigu, puis redescend à un minimum (vers 200 μ moles) et se relève légèrement à 500 μ moles. Dès les très faibles concentrations la paraffine se charge positivement par le chlorure d'aluminium. Par interpolation graphique le point isoélectrique

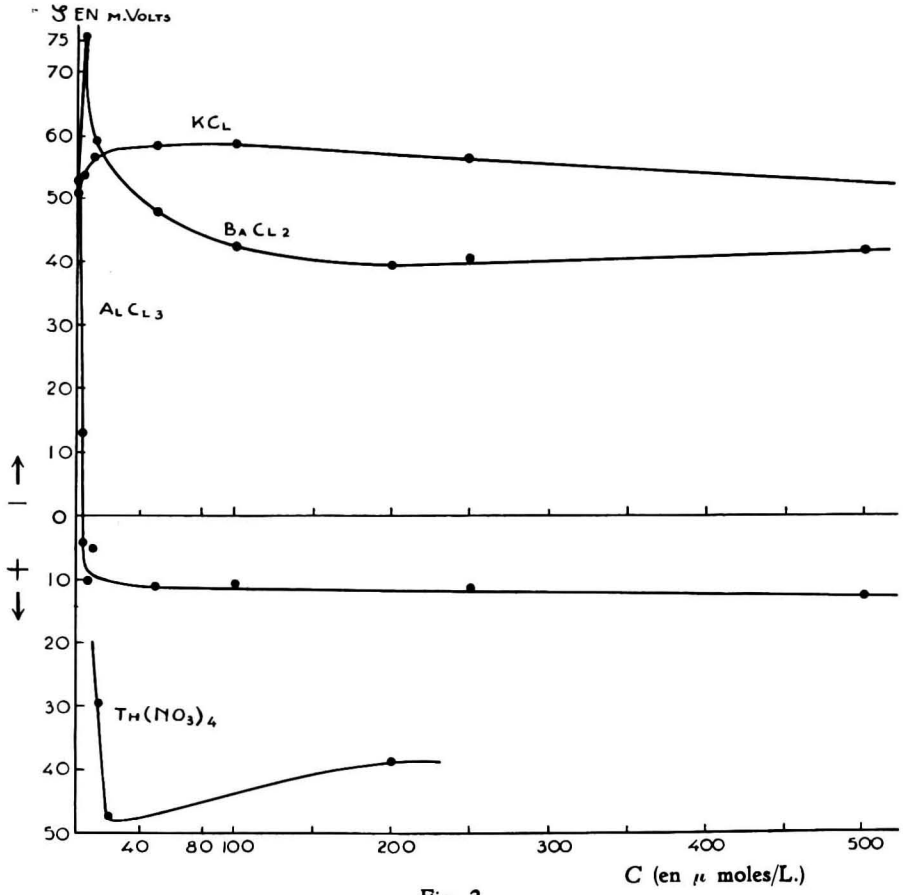

Fig. 2.

se situe à 1.76 μ moles. La courbe passe par une inflection, puis redescend jusqu'à la mesure limite.

Les trois valeurs du $Th(NO_3)_4$ accusent une charge positive encore plus accentuée de la paroi [1]).

Ces courbes présentent des analogies très nettes avec celles de KRUYT et VAN DER WILLIGEN pour les capillaires en verre. Nous signalons cependant des différences qui sont à attribuer à la nature chimique du verre: maximum très abrupte pour le $BaCl_2$; pour le $AlCl_3$ les capillaires en verre

[1]) Nous discuterons ultérieurement la portée théorique de ces différents résultats.

avaient une charge positive maxima de 48 millivolt et le point isoélectrique se trouvait à 0.25 μ moles. Nous voyons que pour la paraffine ces valeurs étaient respectivement de 12 millivolts et 1.75 micromoles.

KRUYT et VAN DER WILLIGEN[1]) signalent qu'il s'agit bien ici d'une adsorption ou même d'une action chimique de l'aluminium à la surface du verre: les capillaires en verre conservaient une charge positive malgré un lavage prolongé à l'eau pure; dans ce cas seul un traitement au mélange sulfo-chromique permettait de les débarrasser du métal fixé. Nous avons constaté qu'il n'en était pas ainsi pour la paraffine. Le capillaire II, sortant de la mesure avec 500 μm $AlCl_3$ était lavé pendant 1½ heure par passage de l'eau bidistillée sous pression. Après montage de la batterie, le capillaire avait repris la charge négative de —50.62 millivolt. Il n'en était pas de même. lorsque ce capillaire avait servi à la mesure avec 20 μ moles de $Th(NO_3)_4$. Après un contact et passage de l'eau pendant 5 heures, la paraffine continuait à accuser une charge positive très nette en présence d'une solution de 10 micromoles de KCl au litre.

Résumé.

1. Nous avons mesuré les potentiels d'écoulement le long d'une paroi de paraffine pure, en fonction de la concentration électrolytique.

2. Nous avons établi les courbes: potentiels ζ/concentrations pour le KCl, le $BaCl_2$, le $AlCl_3$ et le $Th(NO_3)_4$.

3. Les courbes présentent une analogie nette avec celles établies pour les capillaires en verre. Les différences sont attribuables à la nature chimique du verre.

Septembre 1934.

Université d'Utrecht. Laboratoire VAN 'T HOFF.

Ce travail a été fait grâce à une subside du Fonds National de la Recherche Scientifique belge. (R. RUYSSEN).

---

[1]) loco cito.