Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Electrische grensvlak-verschijnselen aan glas

https://hdl.handle.net/1874/315078

A. qu. 192, 1933

ELECTRISCHE GRENSVLAK-VERSCHIJNSELEN AAN GLAS

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

L. W. JANSSEN

ELECTRISCHE GRENSVLAK-VERSCHIJNSELEN AAN GLAS

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT
2451 098 8

ELECTRISCHE GRENSVLAK-VERSCHIJNSELEN AAN GLAS

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DE RECTOR-MAGNIFICUS Dr C. G. N. DE VOOYS, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAT DER UNIVERSITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE OP DONDERDAG 29 JUNI 1933, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

LOUIS WILLEM JANSSEN
GEBOREN TE MIDDELBURG

H. J. PARIS
AMSTERDAM MCMXXXIII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

GELEGD IN DE HANDEN VAN JO

„Erzeugen und ernähren,
erzeugen und nicht besitzen,
wirken und nicht behalten,
mehren und nicht beherrschen:
Das ist geheimes LEBEN —".
LAOTSE—TAOTEKING.

Van de krachten, die stonden om mijn vorming en die samenwerkten tot het ontstaan van deze studie, wil ik mij in diepe erkentelijkheid rekenschap geven.

In en om den beginne stond Gij, vader en moeder; ik mag wel zeggen, dat Uw trouwe liefde mijn leven lang schuttend om mij heen was en het vruchtblad vormde, waarin ik mij kon ontwikkelen. Moge U in dit boekje terugvinden de activiteit, die U mij geschonken hebt.

Verder kan ik spreken over de werking van die krachten, die mijn chemische ontwikkeling omringden. Deze krachten gingen uit van U, Utrechtsche natuurfilosofische faculteit; de hooge wetenschappelijke opvatting, welke Uw faculteit kenmerkt, heb ik op hooge prijs gesteld, eveneens de rustige omstandigheden, die Gij de bij U zich vormende student geeft.

En wel in het bijzonder ondervond ik deze invloeden in het van 't Hoff-laboratorium, waar ik het meest werkte en waar dit proefschrift ontstond.

Hooggeleerde COHEN, waarom Kolloidchemie en Electrochemie als twee kanten van mijn proefschrift tot uiting konden komen, behoef ik U niet te zeggen. Mijn dissertatie symboliseert hierin de aanvullende samenwerking op het van 't Hoff-laboratorium. Uw degelijke electrochemie colleges prikkelden mij reeds vroeg tot aandacht voor deze kant van de scheikunde. Ik ben mij ervan bewust, dat de geest van nauwkeurigheid, waarmede Gij Uw

leerlingen bezielt, het streven naar de volgende decimaal, die nieuwe werelden opent, van invloed is geweest op dit proefschrift. Uw persoonlijke belangstelling, mij herhaaldelijk betoond, stel ik op hooge prijs.

Het sterkste krachtveld, dat in mijn studietijd op mij heeft ingewerkt, zijt natuurlijk Gij geweest, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte promotor. Uw scherpzinnige, paedagogische colleges heb ik altijd genoten. Hoe wist Gij belangstelling voor kolloidchemische en physisch chemische problemen op te wekken en hoe liet Gij mij de vrijheid in het zoeken naar oplossingen, ook op niet-kolloidchemisch gebied! De persoonlijke aanraking met U al deze jaren was mij een vreugde, Uw persoonlijkheid was mij een voorbeeld. De lange tijd, die verliep tusschen het afsluiten van de Utrechtsche experimenten en deze publicatie, zult U misschien verontschuldigen, nu ik U daardoor, behalve de practische oplossing van deze problemen, ook de theoretische kan geven.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Uw heldere, geestige colleges leven nog steeds in mijn herinnering.

Ook U, Hooggeleerde ORNSTEIN, ben ik dankbaar voor Uw colleges en voor de altijd helpende hand, die U en Uw laboratorium voor mijn onderzoekingen hadden.

De cursussen en colleges, die ik bij U mocht volgen, Hooggeleerde SCHOORL en Hooggeleerde DE GRAAFF, bewaarden mij voor physisch chemische eenzijdigheid en gaven mij een kijk op de practijk.

Veel dank ben ik verschuldigd aan U, Hooggeleerde EHRENFEST en aan U, Hooggeleerde KRAMERS. Het was mij een voorrecht, met U beiden mijn werk te kunnen bespreken, Uw kritiek was mij een waardevolle gids. Voor de aandacht, waarmede Gij, Hooggeleerde KRAMERS, U in het theoretische gedeelte verdiepte en de ontwikkeling ervan volgde, ben ik U hoogst erkentelijk.

Gij, Dr W. J. D. VAN DIJCK, waart in Utrecht mij zeer tot steun bij experimenteele moeilijkheden, ook later hebt Gij mijn vragen willen beantwoorden, waarvoor ik U hartelijk dankzeg.

Voor de bereidwilligheid, waarmede U, Dr A. L. TH. MOESVELD, Dr N. H. KOLKMEYER en ook Gij, Dr P. C. VAN DER WILLIGEN, mij altijd in het van 't Hoff-laboratorium met raad en daad terzijde stond, mijn hartelijke dank.

De tegemoetkomendheid van de directie van de N.V. Lijm- en Gelatinefabriek „DELFT", betoond bij de uitwerking van dit proefschrift, stelde ik zeer op prijs. Verder noem ik in Delft dankbaar voor hun veelvuldige hulp de stille krachten N. H. J. EBMEYER en H. KARSDORP. U, EBMEYER, gaf mij menige avond Uw tijd.

En dat jij, HANS, mijn teekeningen hebt kunnen maken, heeft me erg verheugd, en ik dank je er voor.

INHOUD

I – INLEIDEND GEDEELTE

Beschouwingen over de electrische dubbellaag 1
Afleiding van de formule voor stroomingspotentialen. . . 20

II – METHODISCH GEDEELTE

Methode van de stroomingspotentialen 26
Methode tot potentiaalmeting van cellen met hooge inwendige weerstand 37
Methode voor het geven van een constante druk 52
Methode tot bepaling van het geleidingsvermogen van vloeistoffen met hooge weerstand. 56
Methode van meting van transversale potentialen. . . . 68

III – EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Voorproeven over stroomingspotentialen. 76
Voorproeven over weerstandsmeting 87
Bepaling van stroomingspotentialen en geleidingsvermogens 90
Bepaling van transversale potentialen. 97

IV – BEGRIJPEND GEDEELTE

Verklaring van de $\zeta - c$ kromme 104
Verklaring van het potentiaalverschil ε 118
Verklaring van het potentiaalverschil Δ 122
Verklaring van de $\varepsilon - c$ kromme 127
Verklaring van de dissociatie isothermen 139
Verklaring van de adsorptie isothermen. 146

V – SAMENVATTEND GEDEELTE 165

I — INLEIDEND GEDEELTE

> Die Naturerscheinungen sollen zurückgeführt werden auf Bewegungen von Materien mit unveränderlichen Bewegungskräften, welche nur von den räumlichen Verhältnissen abhängig sind.
>
> Helmholtz. Über die Erhaltung der Kraft. 1847.

Beschouwingen over de electrische dubbellaag.

In een homogene phase zonder grensvlakken en uitwendig veld moeten we de verdeeling van de electriciteit, in analogie met die van de materie, als homogeen beschouwen.

Voorkomen van een potentiaalverschil.

Zoo gauw echter een phasengrens optreedt, ontstaat een discontinuiteit in de materie, en meestal dientengevolge een discontinuiteit in de electriciteitsverdeeling. Deze kunnen we op eenvoudige wijze aantoonen als potentiaalverschil tusschen de beide phasen aan weerszijden van de phasengrens.

Dergelijke potentiaalverschillen zijn vastgesteld bij allerlei phasencombinaties: aan het grensvlak vloeistof-gas, b.v. door KENRICK [1]) en FRUMKIN [2]), aan het grensvlak vloeistof-vloeistof, b.v. bij de ,,olie''ketens van BEUTNER [3]), aan het grensvlak vloeistof-vast, als electrodepotentialen, en tenslotte kent men ze aan het grensvlak vast-vast uit onderzoekingen over wrijvingselectriciteit [4]).

---

1) Z. physik. Chem. **19**, 625 (1896).

2) Z. physik. Chem. **109**, 34 (1924); **111**, 190 (1924); **116**, 485 (1925); **123**, 321 (1926).

3) BEUTNER. Die Entstehung electrischer Ströme in Geweben. Stuttgart 1920.

4) KNOBLAUCH. Z. physik. Chem. **39**, 225 (1902).

Het wezen van al deze spanningsverschillen is nog niet geheel bekend.

Thermodynamische redeneering.

Langs verschillende wegen kan men trachten het te benaderen. Bijvoorbeeld langs de thermodynamische weg. Het electrische potentiaalverschil kan worden uitgedrukt in thermodynamische energie-grootheden.

Voor het geval van electrodepotentialen leidt VAN LAAR [1]) af uit de thermodynamische potentiaal, dat het potentiaalverschil tusschen beide phasen is

$$\psi_{opl} - \psi_{wand} = \frac{RT}{\nu F} ln \frac{C}{c}, \qquad (1)$$

een formule identiek aan die van NERNST, waarin C is een in verdunde oplossingen, slechts van de temperatuur afhankelijke, constante, c is de concentratie van de metaalionen in de oplossing en ν is de valentie van het ion.

Uit de aard van de zaak laat de formule het mechanisme van het gebeuren in het midden.

Te gronde liggend mechanisme.

Willen wij over dit mechanisme meer te weten komen, dan kunnen wij hier hypothesen over opstellen en de eruit volgende conclusies toetsen aan de werkelijkheid.

Dikwijls ontleent men deze hypothesen aan verklaringswijzen, die op andere gebieden van chemie of physica voldeden. Zoo probeerde men het in het onderhavige geval soms met behulp van een verdeelingsevenwicht van ionen in beide phasen, of men nam een dissociatie, een adsorptie of een chemisme in de grenslaag aan [2]).

Maar hoe juist in principe de werkwijze is, men stuit bij de toepassing ervan gemakkelijk op moeilijkheden. Hoe houdt men b.v. in moleculaire dimensies chemisme, adsorptie en dissiociatie uit elkaar? Buitendien heeft men als eenig toetsingsmateriaal het bruto potentiaalverschil tusschen de beide phasen, dat soms meervoudig samengesteld is.

---

1) VAN LAAR. Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. Braunschweig 1906. blz. 110.

2) Zie b.v. GYEMANT. Grundzüge der Kolloidphysik. Braunschweig 1925. blz. 65.

Ruimtelijke voorstelling.

In plaats van enkel dat bruto verschil in potentiaal te bepalen, willen we graag *zien*, hoe ruimtelijk de potentiaal van de eene phase in die van de andere overgaat. Kennen we eenmaal de ruimtelijke voorstelling van het potentiaalverloop, dan zal de keuze van een daaraan te gronde liggend mechanisme veel eenvoudiger zijn. Het gaat er dus om, of er een theorie of een experimenteele techniek is, die ons die ruimtelijke voorstelling levert.

Laten we ons eerst bezig houden met de theorie.

Eenvoudigste voorstelling van de dubbellaag. Helmholtz-Perrin.

Reeds in 1853 heeft HELMHOLTZ [1]) ter verklaring van de potentiaalsprong, die optreedt tusschen twee in galvanisch contact staande metalen, aangenomen, dat er aan de grensvlakte een „electrische dubbellaag" zou optreden. Deze zelfde electrische dubbellaag zou voorkomen aan de oppervlakte van een zich in een vloeistof bevindende metallische electrode [2]) en aan de wand van stoffen, die electrokinetische verschijnselen vertoonen. Men dacht zich deze electrische dubbellaag bestaande uit twee parallelle lagen van tegenovergesteld geladen electriciteit, die op zeer kleine afstand van elkander gelegen zouden zijn. HELMHOLTZ spreekt zelfs eens, handelende over een platina electrode, van „moleculare Berührung" [2]).

Een van die lagen zou vastzitten aan de wand, de andere zou zich in de vloeistof bevinden. Beide lagen compenseeren elkaar electrisch.

Maken we ons de eenvoudigste voorstelling, dan kan men dit systeem beschouwen als een electrische condensator, indien men beide moleculaire lagen vervangt door twee electrische lagen van oneindig kleine dikte op een afstand d. Noemt men de ladingsdichtheid per cm² van zoo'n laag e, dan is overal in de condensator de veldsterkte

$$\mathfrak{F} = \frac{4\pi e}{K},$$

als K de dielectriciteitsconstante van het milieu is. Het potentiaalverschil tusschen beide lagen, of de arbeid van transport van de eenheid van electriciteit van de een naar de ander, wordt:

$$\psi_2 - \psi_1 = \mathfrak{F}d = \frac{4\pi ed}{K} \qquad (2)$$

1) Pogg. Ann. **89**, 211 (1853).

2) Wied. Ann. N. F. **7**, 339 (1879). Ges. Abh. I. 855 Leipzig 1882.

en de capaciteit van de dubbellaag per cm^2

$$C = \frac{e}{\psi_2 - \psi_1} = \frac{K}{4\pi d}. \qquad (3)$$

Grafisch geeft fig. 1*a*, *b* en *c* de hierboven beschreven ruimtelijke voorstelling weer voor het geval, dat de gearceerde phase negatief geladen is.

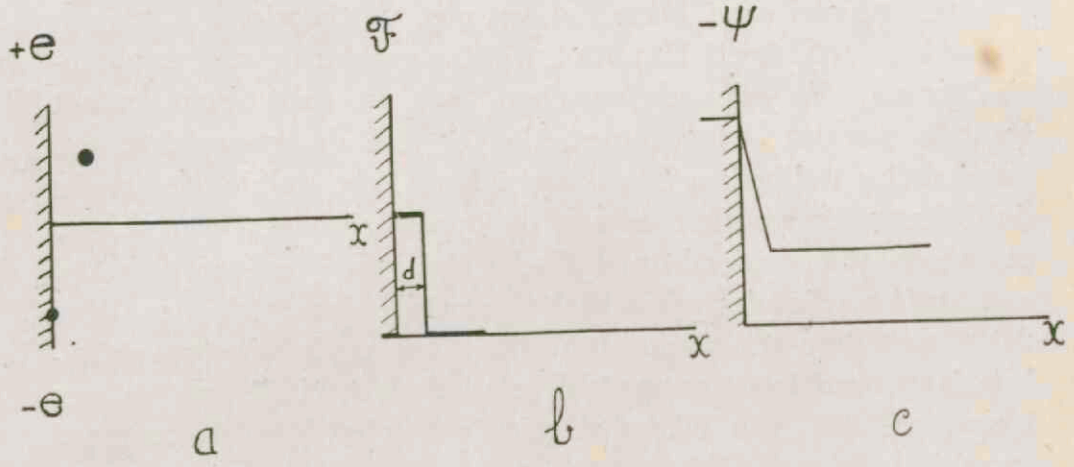


Fig. 1.

Lading, veldsterkte en potentiaal zijn afgezet als functie van x, de afstand van de wand, welke laatste we aannemen op de plaats van de negatieve lading, terwijl tevens aangenomen is, dat de beide phasen geleiders zijn. In beide phasen is dus de potentiaal constant en de veldsterkte is 0. Over de kleine afstand d verandert de potentiaal liniair, omdat in de condensator de veldsterkte constant is.

We vinden berekening en voorstelling in de leerboeken gebruikt, om de theorie van de electrokinetische verschijnselen en van de electrokapillaircurve af te leiden. Zoo vinden we deze opzet in FREUNDLICH'S ,,Kapillarchemie", vanwaar ze in de meeste boeken en hoofden is overgegaan. FREUNDLICH zelf geeft als bron op [1]) een artikel over de electrokinetische verschijnselen van PERRIN in 1904 [2]).

PERRIN vervangt in dit stuk ondanks zijn overtuiging, dat

1) Kapillarchemie. 3e druk. Leipzig 1923. blz. 327.
2) J. chim. phys. **2**, 601 (1904).

tengevolge van de warmtebeweging de in de vloeistof liggende helft van de dubbellaag een zekere dikte kan hebben, deze toch door een oneindig dunne electrische laag van dezelfde electrische invloed. Bij de afleiding van de formules voor de electrokinetische verschijnselen komen wij hier nader op terug, maar op het feit, dat *dit artikel van* PERRIN de eigenlijke oorsprong is van bovenbeschreven eenvoudigste voorstelling, wenschen wij nu reeds de nadruk te leggen.

Helmholtz' voorstelling van de dubbellaag. Helmholtz-Freundlich-v.Smoluchowski.

HELMHOLTZ zelf was zeer zeker een andere voorstelling toegedaan. Wij leeren deze het beste kennen, als we zijn afleiding van de formules van de electrokinetische verschijnselen bestudeeren.

We spreken over de phasengrens vast-vloeistof. Altijd is HELMHOLTZ' uitgangspunt daarbij, dat zich tegenover een in de oppervlakte van de wand aanwezige (vlakte)lading een *ruimtelading*, van dezelfde ladingsgrootte en tegengesteld teeken, op een zekere afstand van de wand in de vloeistof zou bevinden. In moderne termen zouden we spreken van de lading tengevolge van de overmaat van één soort ionen per volume-eenheid.

Deze ruimtelading is een functie van de afstand x tot de wand. Eerst op verdere afstand van de wand wordt deze gelijk nul.

We kunnen de ruimtelading ϱ als functie van x voorstellen, b.v. als in fig. 2*a*. We denken ons daarbij de grootste ladingsdichtheid van de positieve lading het dichtst bij de negatieve wand.

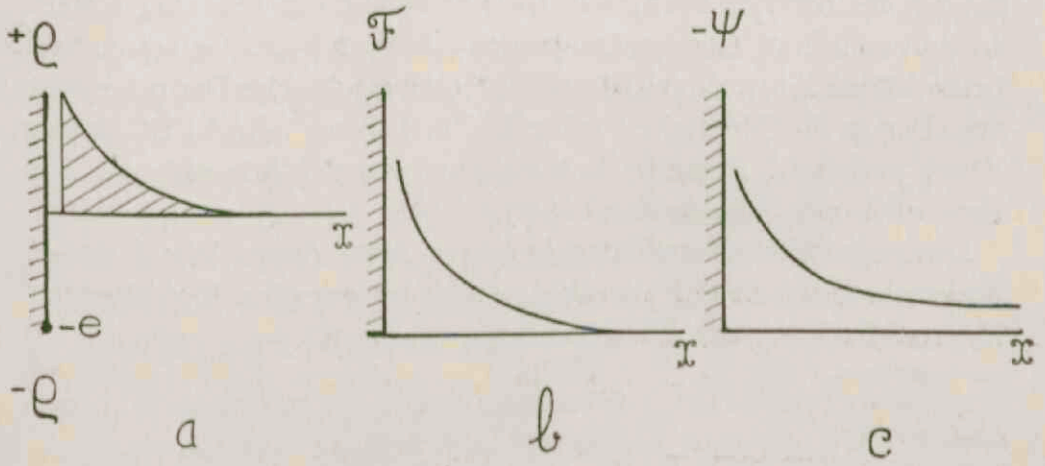


Fig. 2.

Hoe het eigenlijke verband is tusschen ϱ en x, laat HELMHOLTZ in het midden. Met behulp van de vergelijking van POISSON [1])

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\varrho}{K}, \qquad (4a)$$

die het verband tusschen ruimtepotentiaalverval en ruimtelading aangeeft, en die voor een homogeen electrisch veld vereenvoudigt tot

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\varrho}{K} \qquad (4b)$$

in de richting van het veld, vervangt hij ϱ door de potentaal ψ.

Deze ψ, evenals de veldsterkte $\mathfrak{F}$, kunnen we nu ruimtelijk als functie van x voorstellen, wat gedaan is in fig. 2*b* en 2*c*. We teekenden echter ψ en $\mathfrak{F}$ niet in de zone links van het maximum van ϱ, de zeer dunne laag aan de wand, waar het positieve ion door zijn eigen volume niet aanwezig kan zijn. Hoe de potentiaal en de veldsterkte in deze laag en in de wand verloopen, zullen wij later bespreken.

Vergelijken we nu de opvattingen van HELMHOLTZ en van PERRIN, die HELMHOLTZ vereenvoudigd citeert, dan blijken beide opvattingen niet overeen te komen. De spreekwoordelijk geworden ,,Helmholtzsche" dubbellaag, een moleculaire condensator, kan eerder de ,,Perrinsche" heeten.

Laten wij HELMHOLTZ zelf aan het woord [2]): ,,Die Voraussetzungen meiner Erklärung sind also folgende: die Flüssigkeit steht in galvanischem Gegensatze gegen die Wand des Gefässes, und beide bilden längs ihrer Grenzfläche eine electrische Doppelschicht aus. Der in die Flüssigkeit fallende Theil dieser Schicht ist in der Regel positiv [3]). Derselbe hat eine ausserordentlich geringe, *aber doch nicht verschwindende Dicke* [4]).

Die gegen die Grenzfläche gekehrte Seite dieser Wand haftet unverschiebbar an der Wand; der Rest ist verschiebbar, aber der inneren Reibung der Flüssigkeit unterworfen".

---

1) Zie b.v. CHWOLSON. Lehrbuch der Physik IV1, blz. 91 en 49. Braunschweig 1908.

2) Wied. Ann. N. F. **7**, 349 (1879).

3) Helmholtz bedoelt bij glas.

4) Cursiveering van mij.

Duidelijk blijkt hier, dat HELMHOLTZ zich *de zich in het water bevindende helft van de dubbellaag* van zekere dikte dacht, zij het niet zeer dik. PERRIN werkt met een tot electrische condensator geidealiseerde dubbellaag.

Dit is van meer dan slechts historisch belang; de geheele theorie van de electrokinetische verschijnselen is n.l. door HELMHOLTZ opgebouwd. Was deze, zooals de leerboeken en het stuk van PERRIN deden vermoeden, gegrondvest op de voorstelling van de moleculaire condensator, dan zou deze theorie moeten worden herzien bij gebruik van de moderne ruimtelijke voorstelling der zoogenaamde diffuse dubbellaag. De herziening blijkt dus gelukkig niet noodig, omdat de geniale HELMHOLTZ in 1879 reeds de ruimtelijke opvatting had en de theorie volkomen algemeen afleidde.

En nog steeds is HELMHOLTZ' theorie degene, die de experimenten het best verklaart. BILLITER'S kritiek [1]), hij kon zich geen kataforese voorstellen zonder een overmaat van totaallading in de dubbellaag, is niet steekhoudend gebleken.

Toen het bleek, dat de potentiaalverschillen, gemeten als electrodepotentialen en als electrokinetische potentialen, niet dezelfde waarden gaven (wat ze volgens de opvatting van de moleculaire condensator hadden moeten geven), introduceerde FREUNDLICH in de kolloidchemie een ruimtelijke voorstelling van de dubbellaag [2]), de *diffuse dubbellaag* (juister *diffusie dubbellaag*).

Deze was afkomstig van GOUY [3]). Deze Franschman rekende in 1910 uit, hoe de lading van de in de vloeistof liggende helft van de dubbellaag tengevolge van electrische krachten en diffusie verdeeld moest zijn.

Ook v. SMOLUCHOWSKI [4]) had in zijn uitvoerig stuk over „Electrische Endosmose und Strömungsströme" van 1914 gewezen op een ruimtelijke voorstellingsmogelijkheid van de dubbellaag.

En als FREUNDLICH en v. SMOLUCHOWSKI dan verder aannemen, dat aan de wand een laag watermoleculen vastzit, en dat de

---

1) Ann. Physik. **11**, 902, 937 (1903).

2) Kapillarchemie. 3de druk. blz. 342; zie ook 1ste druk. blz. 245.

3) J. phys. (4), **9**, 457 (1910).

4) M. v. SMOLUCHOWSKI. Graetz Handb. d. Electrizität und d. Magnetismus. Bnd. II. blz. 393 1921.

vloeistofbeweging (b.v. bij stroomingspotentialen) eerst op eenige afstand van de wand begint, volgen zij feitelijk HELMHOLTZ, want HELMHOLTZ [1]) zegt n.l. „Obgleich hierbei die äusserste Flüssigkeitsschicht in den meisten Fällen wahrscheinlich unverschiebbar fest an der benetzten Wand haftet, wofür wir im Folgenden noch neue Belege finden werden, und also in der Nähe der Wand nur Flüssigkeit gegen Flüssigkeit sich verschiebt, so finden wir doch, dasz ponderomotorische Kräfte auftreten, die vom Einflusse der berührenden Wand herrühren".

HELMHOLTZ gebruikt bij zijn afleiding dan ook de wetten van POISEUILLE, waarin k_2, de wrijvingsconstante vloeistof-vloeistof, voorkomt.

Verband electrode- en electrokinetische potentiaalsprong.

v. SMOLUCHOWSKI zegt dan ook, dat *zooals uit de afleiding* (van HELMHOLTZ) *te zien is*, het bij de electrokinetische verschijnselen optredende potentiaalverschil ζ overeenkomt met het potentiaalverschil van uit de vastzittende waterlaag tot aan het midden van de kapillair. Zie ook blz. 24. ζ is dus een *gedeelte* van de totale potentiaalsprong $\psi_w - \psi_\infty$, welke FREUNDLICH ε noemt, en die wij naar hem ε_F zullen noemen! Aan de gedachte, dat ζ en ε_F op deze wijze zouden verschillen, gaven FREUNDLICH en v. SMOLUCHOWSKI de klare vorm, maar in de verhandeling van HELMHOLTZ lag reeds alles opgesloten.

Duidelijk demonstreert zich het verband tusschen ζ en ε_F in

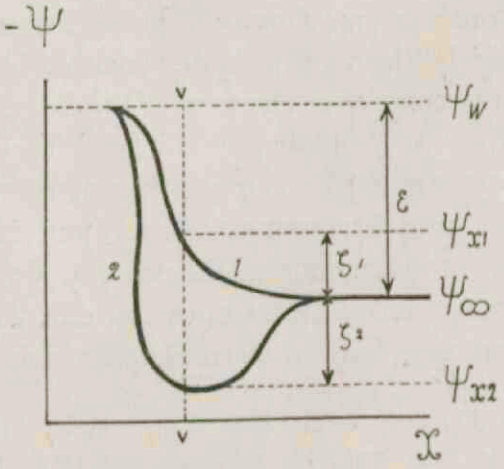


Fig. 3.

1) Wied. Ann. N. F. **7**, blz. 348 (1879).

de uit „Kapillarchemie" [1]) overgenomen fig. 3, die het potentiaalverval met de afstand van de wand aangeeft voor twee mogelijke gevallen. Hierin stelt $\psi_w - \psi_\infty = \varepsilon_F$ [2]) de electrodepotentiaalsprong tusschen de beide phasen voor. Als $v - v$ de grens van het vastzittende water is, zijn $\psi_{x_1} - \psi_\infty = \zeta_1$ en $\psi_{x_2} - \psi_\infty = \zeta_2$ electrokinetische potentiaalverschillen bij verschillend verloop van de $\psi - x$ kromme. ζ_1 en ζ_2 hebben hier tegengesteld teeken.

Lijn 1 geeft het geval weer van een ladingsverdeeling als geteekend in fig. 2*a*. Het is echter mogelijk, dat de negatief geladen wand van een meerwaardig kation meer ionen aantrekt, dan door zijn eigen lading geneutraliseerd kunnen worden; dan vormt nu deze positieve laag een wand voor de anionen van de vloeistof, die zich volgens het diffusie-veldsterkte evenwicht er tegen op zullen stellen. Van dit geval geeft lijn 2 het potentiaalverloop aan, er is een minimum. Bijna de geheele positieve laag ligt vlak bij de wand, als moleculaire condensator. Verwijdert men zich van de wand, dan wisselen veldsterkte en potentiaal van teeken, om ten slotte weer verder van de wand nul en constant te worden.

Op het verschillend zijn van ε en ζ wezen FREUNDLICH en MÄKELT [3]) in 1909 in een kritisch artikel over BILLITER's theorie en experimenten. Zij noemden ε een potentiaalsprong volgens NERNST en ζ een waarschijnlijke adsorptiepotentiaalsprong.

Later, na de synthese van ε_F en ζ, wijst FREUNDLICH in Kapillarchemie [4]) weer op de verschillen tusschen transversaal en tangentiaal bepaalde potentialen en demonstreert qualitatief aan experimenteel werk van KRUYT [5]), FREUNDLICH en RONA [6]), BORELIUS [7]), HABER en KLEMENSIEWITZ [8]), en CAMERON en OETINGER [9]) hun verschillende grootte en hun afwijkend gedrag.

1) 3de druk, blz. 342.

2) Wij zullen in het vervolg, zooals in electrochemie en kolloidchemie gebruikelijk is, ladingen en potentialen benoemen met het teeken van de wand. Aangezien glas, wat wij verder onderzochten, gewoonlijk een negatieve wandlading heeft, zijn potentiaalgrafieken omgedraaid, met de $-\psi$ as naar boven, uitgezet.

3) Z. Electrochem. **15**, 161 (1909).

4) 3de druk. blz. 339—346.

5) Kolloid Z. **22**, 81 (1918).

6) Sitz. Preuss. Akad. Wiss. **20**, 397 (1920) verder ongepubliceerd.

7) Ann. Physik. (4), **50**, 447 (1916).

8) Z. physik. Chem. **67**, 385 (1909).

9) Phil. Mag. (6), **18**, 586 (1909).

In sommige gevallen zijn de metingen aan verschillend materiaal uitgevoerd en in andere gevallen laat de nauwkeurigheid van de meting te wenschen over.

Voor zoover ons bekend is, werden ε_F en ζ nog nooit quantitatief met elkaar in verband gebracht. Een weg daartoe wijst ons GOUY [1]). Deze neemt het probleem van de kant van de ruimtelading op, een weg, die door HELMHOLTZ was voorbijgegaan.

De diffusie-dubbellaag van Gouy.

Hij plaatst zich op het standpunt van HELMHOLTZ, een geladen wand met ertegenover een ruimtelijke lading van tegenovergesteld teeken, en berekent uit het evenwicht van veldsterkte en diffusie, het potentiaalverloop in de dubbellaag.

Zijn opzet is interessant genoeg om deze hier verkort weer te geven. De theoretische gevolgtrekkingen eruit zijn ook heden nog onweerlegd.

Theorie van Gouy.

Beschouwen we een vaste wand met een lading van $-q_0$ e.s.e. per cm² oppervlakte in een vloeistof, dan bevindt zich de lading $+q_0$ in de vloeistof tegenover de wand, in een door electrische en diffusiekrachten beheerschte ruimtelijke verdeeling (fig. 4).

De electrische kracht op de eenheid van positieve electriciteit in een punt op een afstand x van de wand (+ gerekend in de richting van toenemende x) bestaat uit 3 gedeelten, n.l.

$$\frac{2\pi}{K}\int_0^x \varrho\, dx - \frac{2\pi}{K}\int_x^\infty \varrho\, dx + \mathfrak{F}_u\,, \qquad (5)$$

waarin $\mathfrak{F}_u$ de kracht is, veroorzaakt door de uitwendige ladingen

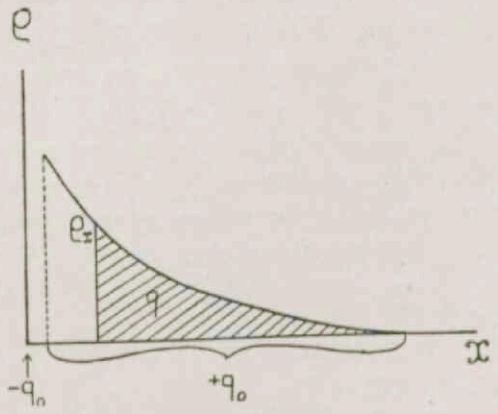


Fig. 4.

1) J. phys. (4), **9**, 457 (1910).

(b.v. de negatieve wandlading), ϱ de ruimtelading in e.s.e. per cm³ en K de dielectriciteitsconstante van de vloeistof.

$\mathfrak{F}_u$ vinden we uit de vergelijking voor de veldsterkte van een punt diep in de vloeistof:

$$\frac{2\pi}{K}\int_0^\infty \varrho\, d\,x + \mathfrak{F}_u = 0,$$

zoodat de veldsterkte op een afstand x wordt:

$$\mathfrak{F}_x = -\frac{4\pi}{K}\int_x^\infty \varrho\, d\,x = -\frac{4\pi q}{K},$$

indien we het gearceerde gedeelte van fig. 4 q noemen.

Hebben we te maken met een vloeistof, die één enkel zout bevat in de concentratie

$$c = \nu_k n_k = \nu_a n_a, \text{ gedefinieerd per cm}^3$$

en is

$$\frac{\nu_k}{\nu_a} = \frac{1}{n},$$

waarin ν_k en ν_a de waardigheden van kationen en anionen zijn, $\frac{1}{n}$ hun verhouding en n_k en n_a de ionenconcentraties per cm³ ver verwijderd van de wand, dan kunnen die ionenconcentraties dicht bij de wand met behulp van coëfficiënten U_k en U_a voorgesteld worden door $U_k n_k$ en $U_a n_a$.

Drukken we nu de ruimtelading op een afstand x, ϱ_x in deze grootheden uit, dan volgt:

$$\varrho_x = F\,(U_k n_k - U_a n_a), \tag{6}$$

waarin F de lading van een gramion waterstof voorstelt.

De electrische kracht op een laagje ionen van één cm² oppervlakte en een dikte dx wordt

op de kationen: $-\frac{4\pi qF}{K}\, U_k\, n_k\, dx,$

op de anionen: $+\frac{4\pi qF}{K}\, U_a\, n_a\, dx.$

Deze electrische krachten worden bij evenwichtsverdeeling ge-

compenseerd door de resultante van de diffusiekrachten op hetzelfde laagje [1]),

$$-RTn_k \frac{dU_k}{dx} dx \quad \text{en} \quad -RTn_a \frac{dU_a}{dx} dx,$$

waardoor de evenwichtsvergelijkingen ontstaan:

$$\frac{4\pi q F}{K R T} = -\frac{d \ln U_k^{\frac{1}{\nu_k}}}{dx} = \frac{d \ln U_a^{\frac{1}{\nu_a}}}{dx}. \tag{7}$$

Hieruit volgen de twee belangrijke vergelijkingen

$$U_k^{\frac{1}{\nu_k}} = U_a^{-\frac{1}{\nu_a}} \tag{8}$$

$$(U_k - 1) n_k + (U_a - 1) n_a = \frac{2\pi}{K R T} q^2, \tag{9}$$

de laatste, indien men ϱ in U_k en U_a uitdrukt en dan integreert, waarbij U_k en U_a voor groote x gelijk 1 worden.

GOUY maakte uit de eerste vergelijking de gevolgtrekking, dat als beide ionen dezelfde valenties hebben, U_k en U_a symmetrisch zouden stijgen en dalen bij nadering van de wand. Bij ongelijke valentie worden de ionen veel meer geconcentreerd in of verwijderd van de lagen aan de wand, dan in het eerste geval.

Maar de tweede vergelijking leverde hem de mogelijkheid U_k en U_a uit te rekenen in afhankelijkheid van de afstand van de wand x, ze geeft n.l. het verband tusschen $U_k = \left(\frac{1}{U_a}\right)^n$ en q.

Nu is

$$x = \int_{q_0}^{q} \frac{dx}{dq} dq = \int_{q}^{q_0} \frac{dq}{\varrho} = \frac{1}{cF} \int_{q}^{q_0} \frac{dq}{U_k - U_a} = \frac{1}{cF} \int_{q}^{q_0} \frac{\frac{1}{U_k}}{1 - \left(\frac{1}{U_k}\right)^{n+1}}, \tag{10}$$

zoodat men U_k en U_a met x kan verbinden.

---

1) In de vooronderstelling van de toepasselijkheid van de wetten voor de ideale gassen, en onder verwaarloozing van de invloed op de diffusie van ionen met tegengesteld teeken.

Voor het geval dat de beide ionen van gelijke valentie zijn, dus $n = 1$, vindt GOUY de betrekking

Ladingsverdeeling over de dubbellaag.

$$x = \frac{1}{2\sqrt{2F}} \sqrt{\frac{K R T}{c \pi \nu_k}} \left\{ ln \frac{\sqrt{U_{k_0}} - 1}{\sqrt{U_k} - 1} - ln \frac{\sqrt{U_{k_0}} + 1}{\sqrt{U_k} + 1} \right\}, \qquad (11)$$

of als hij U_k in x uitdrukt

$$U_k = \left\{ \frac{\sqrt{U_{k_0}} + 1}{\sqrt{U_{k_0}} - 1} e^{\frac{x}{A}} + 1 \right\} \Big/ \left\{ \frac{\sqrt{U_{k_0}} + 1}{\sqrt{U_{k_0}} - 1} e^{\frac{x}{A}} - 1 \right\}^2 = \frac{1}{U_a}, \qquad (12)$$

waarin A de coëfficiënt van vergelijking (11) voorstelt [1]). U_{k_0} is de coëfficiënt van de kationen in het punt $x = 0$, daar, waar de positieve ruimtelading begint en maximum is.

Deze vergelijkingen geven aan, hoe de $U_k - x$ kromme afhankelijk is van U_0 en c, de beide te kiezen variabelen. Verandert men de lading van de wand q_0 (en daarmede U_0), dan ondergaat de kromme een verschuiving evenwijdig aan de x-as, tot de juiste U_0 bereikt is aan de oppervlakte.

Verandert men de concentratie, en dit is *de belangrijke conclusie voor de kolloidchemie*, dan moet men de absissen met de omgekeerde wortel uit de concentratie inkorten, en daarna de kromme evenwijdig aan de x-as verschuiven, tot U_0 de juiste waarde heeft.

We zien dus, dat de $U_0 - x$ kromme steiler loopt, naarmate de concentratie grooter wordt.

Het verband tusschen x en q berekent GOUY niet, het zou in de formule (11) gesubstitueerd, tot nog ingewikkelder vergelijkingen leiden. Hij geeft hier slechts een benaderende beschouwing voor zeer groote of voor kleine lading.

Toch is dit verband vooral uit een oogpunt van potentiaal van veel belang, en tevens voor de kolloidchemicus interessant, omdat nu de reëele wandlading q_0 keuzeconstante wordt.

Het gelukte ons, voortbouwende op GOUY's materiaal, een eenvoudige, algemeen geldende formule te vinden, die q met x verbindt.

---

1) In Physik. Z. **24**, 191 (1923) maken DEBYE en HÜCKEL er op attent, dat vergelijking (12) is te vereenvoudigen.

Uit (9) volgt voor $n = 1$

$$\frac{1}{U_k} = \frac{c\,K\,R\,T + \pi\,v_a\,q^2 \pm q\sqrt{\pi\,v_a}\,\sqrt{2c\,K\,R\,T + \pi\,v_a\,q^2}}{c\,K\,R\,T}.$$

Deze waarde gesubstitueerd in (10) geeft:

$$x = \frac{K\,R\,T}{2F}\int_{q}^{q^0} \frac{dq}{\sqrt{\pi^2 q^4 + 2\pi\,q^2\,c\,K\,R\,T}}$$

$$x = \frac{K\,R\,T}{2F\,\sqrt{2\pi\,c\,K\,R\,T}}\,ln\,\frac{q_0\left\{\sqrt{\pi\,q^2 + 2c\,K\,R\,T} + \sqrt{2c\,K\,R\,T}\right\}}{q\,.\left\{\sqrt{\pi\,q_0^2 + 2c\,K\,R\,T} + \sqrt{2c\,K\,R\,T}\right\}},$$

waarin de coëfficiënt weer dezelfde A is als in GOUY's formule (11).

$$\frac{x}{A} = ln\,\frac{\sqrt{1 + \frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q^2}} + \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q^2}}}{\sqrt{1 + \frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q_0^2}} + \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q_0^2}}}$$

$$\frac{x}{A} = \mathfrak{Ar}\ Sin\ \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q^2}} - \mathfrak{Ar}\ Sin\ \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q_0^2}} \qquad (13)\ ^1)$$

Noemen we de laatste term van deze vergelijking B, dan ontstaat

$$\mathfrak{Ar}\ Sin\ \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q^2}} = \frac{x}{A} + B \qquad (14)$$

$$Sin\left(\frac{x}{A} + B\right) = \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi\,q^2}}$$

$$q = \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi}} \cdot \frac{1}{Sin\left(\frac{x}{A} + B\right)}. \qquad (15)$$

Deze formule drukt q, de gearceerde integrale lading van fig. 4, of $-\frac{K}{4\pi}$ maal de veldsterkte $\mathfrak{F}_x$ uit in de wandlading en de afstand van de wand voor het geval van gelijkwaardige ionen.

1) Area sinus hyperbolicus. De volgende goniometrische symbolen met hoofdletter zijn hyperbolische functies. Een formuleverzameling ervan bevindt zich o.a. in HOÜEL. Receuil de formules et de Tables Numeriques. Paris 1901.

Voor $n = 2$ en $n = \frac{1}{2}$ geeft GOUY het $U_k - x$ verband, waarin de waarden van q en q_0 berekend uit (9) in te zetten zijn; dit geeft echter geen eenvoudige formule.

Potentiaalverval in de dubbellaag.

Berekenen we nu met behulp van (15) de potentiaalformule voor de dubbellaag. Neemt men weer $x = 0$ aan op het punt, waar de positieve lading aan de wandzijde eindigt, verwaarloozen we voorloopig het potentiaalverval vanaf dit punt tot aan de negatieve wandlading en nemen we verder de potentiaal in de geleidende wand als constant aan, (wat FREUNDLICH doet, als hij $\psi_0 - \psi_\infty = \varepsilon$ stelt), dan kunnen we schrijven,

$$\varepsilon_F = \psi_0 - \psi_\infty = \frac{4\pi}{K}\int_0^\infty q\, d\, x$$

$$= \frac{4\pi}{K}\int_0^\infty \sqrt{\frac{2cKRT}{\pi}} \cdot \frac{1}{Sin\left(\frac{x}{A} + B\right)}\, dx$$

$$= \frac{4\pi}{K}\, A \sqrt{\frac{2c\,KRT}{\pi}} \Big|_0^\infty ln\, \mathfrak{Tg}\, \tfrac{1}{2}\left(\frac{x}{A} + B\right). \qquad (16)$$

Deze vorm vereenvoudigt voor ∞ tot 0 tot:

$$\varepsilon_F = -\frac{2RT}{F}\, ln\, \mathfrak{Tg}\, \tfrac{1}{2}B = \frac{2RT}{F}\, \mathfrak{Ar}\, Sin \sqrt{\frac{\pi q_0^2}{2c\,K\,R\,T}}. \qquad (17)\ ^{1})$$

Deze formule is de in het begin van dit hoofdstuk gevraagde uitdrukking voor het totale potentiaalverschil in het diffusiegedeelte van de dubbellaag, afgeleid uit de ruimtelijke voorstelling van de ladingsverdeeling voor zouten met monovalente ionen aan een willekeurige wand, in afhankelijkheid van q_0 de wandlading, en c de concentratie van de electrolyt.

Ze drukt een potentiaalverschil in een lading uit en kan misschien helpen het probleem van het potentiaal nulpunt op te lossen.

---

1) Deze formule komt geheel overeen met de vorm, welke MÜLLER langs andere weg berekende voor ζ. Kolloidchem. Beihefte **26**, 257 (1928).

ε_F — c kromme.

Verder kan men bij aangenomen waarden van q_0 het ε_F — c verband berekenen. Een voorstelling hiervan geeft fig. 5, waarin in ε_F in mV is afgezet tegen de logarithme van de concentratie in μ molen.

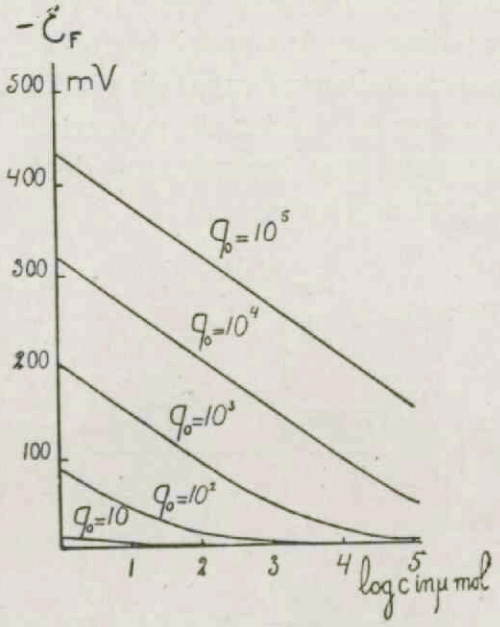


Fig. 5.

Voor kleine c en groote q_0 ontstaan rechte lijnen. Onder deze omstandigheden vereenvoudigt formule (17) tot:

$$\varepsilon_F = \frac{2RT}{F} ln \sqrt{\frac{2\pi q_0^2}{cKRT}} = \frac{RT}{F} ln \frac{\frac{2\pi q_0^2}{KRT}}{c} \qquad (18)$$

Vergelijkt men deze formule met de bekende van NERNST voor de omkeerbare electrode met uitwisselbaar kation, dan blijken ze identiek te zijn. (Zie blz. 2). En we zouden in dit geval mogen schrijven

$$C = \frac{2\pi q_0^2}{KRT} \qquad (19)$$

voor de „Lösungstensionfactor" van NERNST, als tenminste ε_F van geen andere invloeden meer afhankelijk is. De integratieconstante, wier physische beteekenis men nog niet voldoende begreep [1]), hangt dus samen met de wandlading q_0.

1) Voor kritiek op de beteekenis van C zie b.v. W. C. LEWIS. A system of Physical Chemistry 3de druk. Londen. II. 148 (1922).

Het is mogelijk, dat bovenstaande beschouwing licht zal werpen op het *probleem van de omkeerbare electrode*. We komen hier later op terug.

Maar keeren we tot ons oorspronkelijk probleem terug, dan kunnen wij met behulp van (15) ook de electrische potentiaal ψ_x berekenen op een willekeurige afstand van de wand. Beschouwen we deze weer t.o.z. van een punt diep in de vloeistof, waar we de potentiaal $= 0$ stellen, dan ontstaat: **ψ—x kromme.**

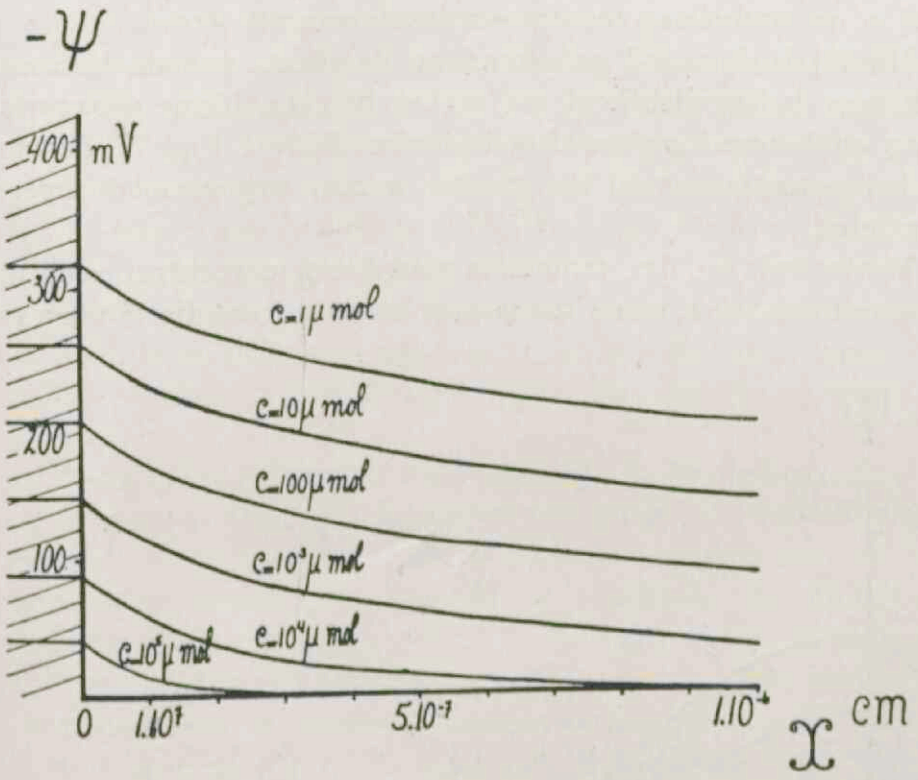


Fig. 6.

$$\psi_x = -\frac{4\pi}{K}\int_x^\infty q\,dx = -\frac{2RT}{F}\Big|_x^\infty ln\,\mathfrak{Tg}\,\tfrac{1}{2}\left(\frac{x}{A}+B\right)$$

$$= +\frac{2RT}{F}\,ln\,\mathfrak{Tg}\,\tfrac{1}{2}\left(\frac{x}{A}+B\right) = -\frac{2RT}{F}\,ln\frac{Cos\,\frac{x}{A}+Cos\,B}{Sin\,\frac{x}{A}+Sin\,B}$$

$$\psi_x = -\frac{2RT}{F} ln \frac{Cos\, 2F\, x \sqrt{\frac{2\pi c}{KRT}} + \sqrt{\frac{2c\,KRT}{\pi q_0^2} + 1}}{Sin\, 2F\, x \sqrt{\frac{2\pi c}{KRT}} + \sqrt{\frac{2c\,KRT}{\pi q_0^2} + 1}} \qquad (20)$$

Deze formule geeft het $\psi - x$ verband met c en q_0 als keuzeconstanten aan en ζ kan worden berekend, indien x bekend is.

Fig. 6 toont van verschillende concentraties bij een aangenomen constante wandlading $q_0 = 10^4$ e.s.e. per cm², het potentiaalverval in de dubbellaag tot op een diepte van 10^{-6} cm.

Hierbij is de wand geteekend op de plaats van de maximale positieve ladingsdichtheid, we maken dus een kleine verwaarloozing, en de wand is weer als geleider beschouwd. Vlak bij de wand is het potentiaalverval het grootst, verder weg neemt het regelmatig af.

Verder valt op, dat, tenminste voor kleine concentraties en niet te groote waarden van x, de $\psi - x$ krommen van fig. 6 voor ver-

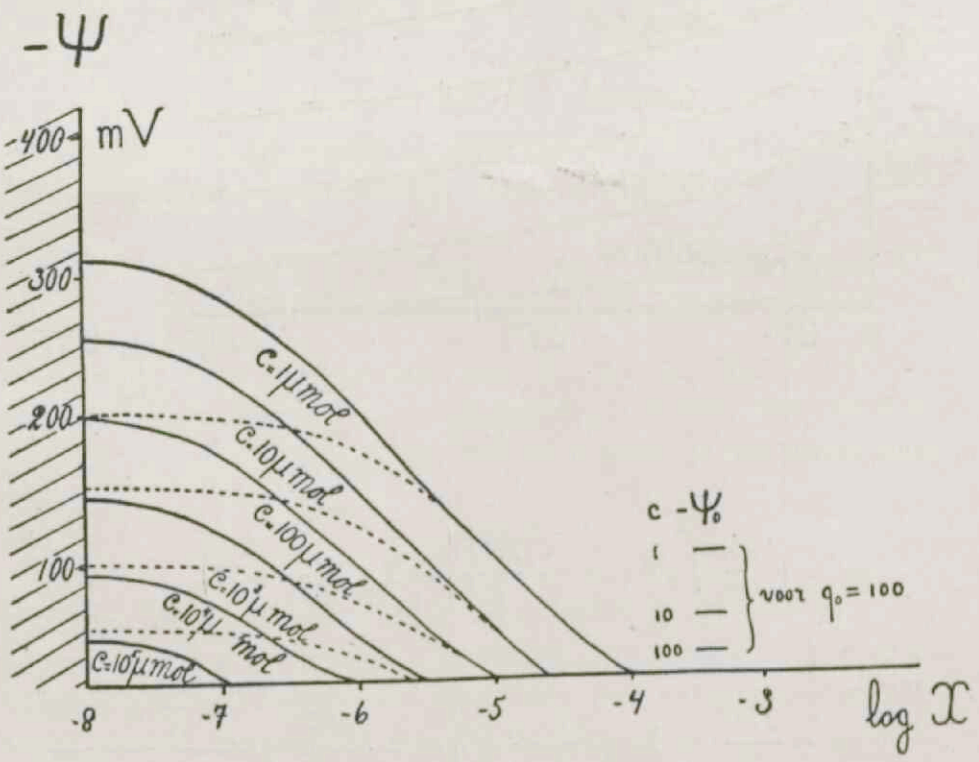


Fig. 7.

schillende concentraties bijna geheel parallel loopen. Natuurlijk is dit alles ook uit de formule te zien.

Fig. 7 geeft in een ψ — *log* x diagram het stel ψ — *log* x lijnen voor verschillende concentraties voor $q_0 = 10^4$ e.s.e. en het stel voor $q_0 = 10^3$ e.s.e. (gestippeld). Onmiddellijk ziet men het, vooral dicht bij de wand, veel platter loopen van de lijnen van de bundel met lager lading, hoewel de dubbellaag zich even diep in de vloeistof uitstrekt bij een gelijke concentratie. De gelogarithmeerde krommen in fig. 7 loopen concaaf; dit is slechts schijnbaar, de niet-gelogarithmeerde loopen allen convex t.o.z. van de x-as.

We kunnen uit dit diagram twee belangrijke conclusies trekken, die we later zullen gebruiken. Ten eerste vinden we, dat bij lage waarden van q_0, b.v. bij 100 e.s.e. per cm² [1]) en groote verdunningen, ψ_x op kleine afstand van de wand niet veel verandert en deze ψ_x gelijk wordt aan ε_r volgens (17). We zullen bij de beschouwing van ζ deze conclusie gebruiken.

ψ_x — c kromme.

Ten tweede zien we in het diagram en volgt uit de formule, dat voor *iedere* x, ψ_x met toenemende concentratie afneemt. De ψ_x — c kromme wordt een regelmatig dalende lijn, *zonder maximum of minimum*.

Dit alles geldt natuurlijk voor constante q_0. Verandert echter q_0 met de concentratie, dan is zoowel maximum als, bij omlading, minimum mogelijk voor een ψ_x — c kromme, zooals men uit het diagram kan afleiden, zoodat wij de uitspraak van MÜLLER [2]) ten stelligste moeten tegenspreken, als hij zegt, dat de theorie van GOUY onmogelijk een verklaring kan geven voor een maximum of een minimum in dergelijke krommen; integendeel dit kan zij *ook*, mits men niet aan een constante wandlading vasthoudt.

Zoo hebben we gezien, dat het mogelijk is, op grond van de onderstelling van een bepaalde ruimtelijke verdeeling van de electrische lading, te komen tot berekende potentiaalverschillen. De theorie van GOUY voor het diffuse gedeelte van de dubbellaag lijkt ons volkomen toepasselijk en levert voor eenwaardige ionen geen moeilijkheden. Alleen bij de behandeling van het vlak bij de wand gelegen gedeelte, maakten we, doordat we ionenlagen vervingen

1) De ψ_0 waarden voor deze lading zijn in fig. 7 voor de laagste concentraties met streepjes aangegeven.

2) Kolloidchem. Beihefte. **26**, 279 (1928).

door oneindig dunne electrische lagen, een verwaarloozing, waarmee we eventueel rekening zullen moeten houden.

Afleiding van de formule voor stroomingspotentialen.

Experimenteele toetsing.

Nu gaat het er dus om, deze theorie over de ruimtelijke electriciteitsverdeeling te toetsen aan het experiment, b.v. door de bepaling van de $\varepsilon - c$ en de $\zeta - c$ kromme.

De bepaling van de $\varepsilon - c$ kromme levert geen andere dan experimenteele moeilijkheden; de bepaling van ζ, de electrokinetische potentiaal, heeft echter een theoretische ondergrond, welke wij nog willen onderzoeken.

Men kan ζ op verschillende wijzen experimenteel bepalen; door electroëndosmose, door de bepaling van stroomingspotentialen, door kataforese en door meting van de stroom, veroorzaakt door vallende deeltjes.

Het is in 't geheel niet zeker, of men bij al deze methoden te maken krijgt met hetzelfde potentiaalverschil. We weten n.l., dat ζ een gedeelte van ε is, soms zelfs van teeken verschillend. Zijn verder b.v. stroomingspotentialen en electroëndosmose omgekeerde verschijnselen ook in quantitatieve zin, zooals gewoonlijk aangenomen wordt? [1])

Men kan dit zien, als men de afleiding van de formules voor de electrokinetische verschijnselen bestudeert.

Nadat QUINCKE in 1861 [2]) gewezen had op de mogelijkheid, deze te verklaren met behulp van de hypothese van een dubbellaag op de wand, legde HELMHOLTZ in 1879 [3]) in zijn fundamenteele verhandeling over deze verschijnselen verband tusschen de wetten van de stroomen in kapillaire buizen en het optreden van electrische verschijnselen.

Methode van de stroomingspotentialen. Formuleafleiding.

Beperken we ons hier tot het geval van de stroomingspotentialen, de afleiding en formule hiervan. Van deze methode, als zijnde experimenteel de nauwkeurigste, bedienden wij ons n.l. om ζ te bepalen en om de theorie te toetsen.

Indien een slechtgeleidende vloeistof door een kapillair van niet

1) De experimenten van SAXEN, die alleen overeenstemming gaven in veel te hooge concentraties, mogen hier niet als bewijs gelden. (Zie blz. 31).

2) Pogg. Ann. **113**, 582 (1861).

3) Wied. Ann. N. F. **7**, 339 (1879).

geleidend materiaal geperst wordt onder een druk P, en tusschen de uiteinden van de kapillair een electrisch potentiaalverschil E veroorzaakt, dan zal gelden volgens de afleiding van HELMHOLTZ

$$\frac{E}{P} = \frac{(\psi_\infty - \psi_0)}{4\pi\eta\varkappa} \quad , \tag{21a}$$

waarin $\varkappa$ het specifiek geleidingsvermogen van de vloeistof en η de viscositeit van de vloeistof is.

Deze formule is sindsdien vrijwel ongewijzigd gebleven. LAMB [1]) voerde een factor in voor het geval van slippen aan de grensvlakte, zooals voor zou kunnen komen b.v. bij niet ,,benetzende'' vloeistoffen.

PERRIN [2]) en v. SMOLUCHOWSKI [3]) leidden de formule iets gewijzigd af en voerden de dielectriciteitsconstante K in, zoodat ze werd:

$$\frac{E}{P} = \frac{(\psi_\infty - \psi_0)\,K}{4\pi\eta\varkappa}. \tag{21b}$$

In hoeverre dit juist is, zal later ter sprake komen.

Volgens Perrin.

PERRIN's redeneering is ongeveer de volgende. Onderstellen we, dat men een drukverschil aanbrengt tusschen twee vloeistofmassa's, die door een kapillaire buis verbonden zijn, en nemen we een dubbellaag op de wand van die niet-geleidende kapillair aan, dan zullen de niet aan de wand zittende electrische ladingen door de in beweging zijnde vloeistof worden meegesleept. De electriciteit van een zeker teeken zal zich aan de uiteinden van de kapillair ophoopen en er zal een potentiaalverschil tusschen de uiteinden van de buis ontstaan, bepaald door het teruggeleidend vermogen van de buis.

Wat betreft de dubbellaag neemt hij aan, dat een van de twee lagen aan de wand vastzit, en dat de andere, die in werkelijkheid dank zij de warmtebeweging wel een zekere dikte zal hebben, te vervangen zal zijn door een oneindig dunne laag, op een afstand van de wand d, van dezelfde lading en ,,influence motrice''. Deze vervangende laag zou zich met een snelheid v bewegen.

Nu laat zich de snelheid v, op een afstand d van de wand van de kapillaire buis, waarin de wetten van POISEUILLE gelden, vrij

1) Phil. Mag. (5), **25**, 52 (1888).

2) J. chim. phys. **2**, 601 (1904).

3) Graetz. Handb. d. Elect. u. Magn. Bd. II. blz. 366 (1914). Bull. d. l'acad. d. Sciences d. Cracovie. 1903 blz. 182.

eenvoudig berekenen. VIOLLE [1]) geeft voor de snelheid, bij lamelaire strooming in een kapillair met straal R, veroorzaakt door een drukverschil P tusschen de uiteinden van een vloeistofcylinder op een afstand r van het midden der buis:

$$v = \frac{P\,(R^2 - r^2)}{4\,\eta\,L}\,, \tag{22a}$$

waarin η de viscositeit van de vloeistof, L de lengte van de buis voorstelt.

De snelheidsverandering van de punten van eenzelfde doorsnede verloopt dus volgens een parabool. Aan de wand is de snelheid 0. Voor een kleine afstand $R - r = d$ vereenvoudigt zich deze formule tot de rechtlijnige betrekking

$$v = \frac{P\,R}{2\,\eta\,L}\,d \tag{22b}$$

en blijkt dus, dat op kleine afstand van de wand, de snelheid evenredig met de afstand van de wand is.

PERRIN laat nu zijn vervangende, binnenste, beweeglijke dubbellaagbedekking van cylindrische vorm, bewegen met een snelheid v, behoorende bij de aangenomen afstand d, en vindt dan voor de getransporteerde electriciteitshoeveelheid de stroom

$$2\,\pi\,R\,.\,v\,.\,e = \frac{\pi\,R^2\,P\,d\,e}{\eta\,L} = \frac{K\,(\psi_\infty - \psi_0)\,R^2\,P}{4\,\eta\,L} = \frac{E\,\pi\,R^2\,\varkappa}{L}, \tag{23a}$$

indien weer e de electrische dichtheid per oppervlakte-eenheid is en de condensatorformule (3) toegepast wordt.

In het geval van electrisch evenwicht zal deze stroom gelijk moeten zijn aan de volgens de wet van OHM terugvloeiende hoeveelheid electriciteit en wordt

$$\frac{E}{P} = \frac{(\psi_\infty - \psi_0)\,K}{4\,\pi\,\eta\,\varkappa}\,, \tag{21b}$$

de formule van HELMHOLTZ voor de stroomingspotentialen.

Het is wel duidelijk, dat PERRIN, hoewel hij een zekere dikte van de in de vloeistof liggende laag niet ontkent, toch staat op het standpunt van de uit twee dubbellagen bestaande condensator.

1) Cours de Physique I. Blz. 752 (1884), Paris.

Volgens Helmholtz.

Plaatsen we ons op het hedendaagsche standpunt van de diffuse dubbellaag, dan gaat deze afleiding niet meer op. Het zou wel een groot toeval zijn, indien de diffuse kant van de dubbellaag zich liet vervangen door een oneindig dunne laag van dezelfde ladingsdichtheid en potentiaal, die verschoof met zoodanige snelheid, dat juist de gewenschte stroom verkregen werd. Vooral als men zich verwerkelijkt, hoe de diffuse dubbellaag is opgebouwd. Het dichtst bij de wand bevinden zich het grootste aantal overcomplete ladingen, daar, waar de snelheid het kleinst is; daarentegen veroorzaken verder van de wand een kleinere overmaat van ladingen, door hun grootere snelheid, een relatief sterkere stroom.

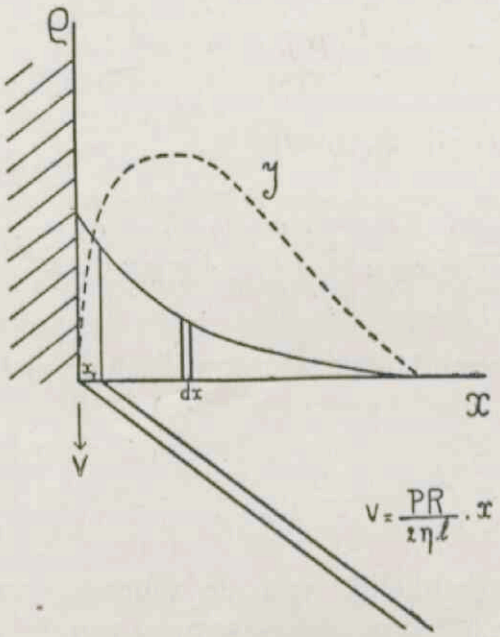


Fig. 8.

Fig. 8 geeft het schematisch weer. Wil men met behulp van dit ruimteladings-figuur zich een beeld maken van de opgewekte stroom, dan moet ieder ruimteladingselementje ϱdx vermenigvuldigd worden met de bijbehoorende snelheid v, en dit product geintegreerd worden van het punt, waar de snelheid $= 0$ tot het punt, waar de lading $= 0$. De stroom, waar het om gaat, is de oppervlakte van het door ϑ afgegrensde figuur.

Het is de groote verdienste van HELMHOLTZ, dat hij de formule

in 1879 reeds op deze wijze afleidde — omdat hij de dubbellaag *ruimtelijk* dacht — en we kunnen het slechts aan de geconcentreerde mathematische vorm, waarin hij dit gaf, wijten, dat zijn beschouwingen tot zooveel misverstand aanleiding gaven.

Voor de tangentiaal opgewekte hoeveelheid electriciteit vinden we dus:

$$I = 2\pi R \int_0^\infty \frac{P R}{2\eta L} x \,.\, \varrho \, dx = \frac{P \pi R^2}{\eta L} \int_0^\infty \varrho \, x \, dx = \frac{E \pi R^2 \varkappa}{L}, \qquad (23b)$$

zoodat ontstaat, met behulp van de vergelijking van Poisson:

$$\frac{E}{P} = \frac{1}{\eta \varkappa} \int_0^\infty \varrho \, x \, dx = - \frac{K}{4\pi \eta \varkappa} \int_0^\infty \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \, x \, dx$$

en daaruit door partieele integratie:

$$\frac{E}{P} = - \frac{K}{4\pi \eta \varkappa} \Big|_0^\infty x \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{K}{4\pi \eta \varkappa} \int_0^\infty \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx$$

of, daar, waar aan de grenzen $x = 0$ en $\frac{\partial \psi}{\partial x} = 0$, het eerste lid vervalt:

$$\frac{E}{P} = \frac{(\psi_\infty - \psi_0) K}{4\pi \eta \varkappa}, \qquad (21b)$$

een formule onafhankelijk van de dimensies van de kapillair. Hierin is $(\psi_0 - \psi_\infty)$, het potentiaalverschil van de wand tot in de vloeistof in meetbare grootheden uitgedrukt, en wel voor het geval, dat het glijden van de vloeistof onmiddellijk aan de wand begint.

In de meeste gevallen echter zal zich onmiddellijk op de wand een onverschuifbare vloeistoflaag van een dikte x_v bevinden, zoodat we voor de vloeistofstrooming het coördinaten nulpunt x_v moeten verschuiven (zie fig. 8), waardoor ontstaat:

$$\frac{E}{P} = \frac{(\psi_\infty - \psi_{x_v}) K}{4\pi \eta \varkappa}. \qquad (21c)$$

In deze formule is dan $(\psi_{x_v} - \psi_\infty) = \zeta$, het potentiaalverschil tusschen het punt, waar de vloeistof juist begint mee te bewegen, en het midden van de vloeistof.

Bepaalt men E, P, en $\varkappa$, dan is ζ te berekenen en, met behulp van de hiervoor gevonden waarden, formule (21*c*) te toetsen.

De afleiding van HELMHOLTZ en die van PERRIN geven dus hetzelfde eindresultaat; wel wonderlijk, als men zich realiseert, dat beiden over een totaal andere dubbellaag spreken. PERRIN spreekt n.l. over de platte electrische condensator met dikte d, wandvloeistof. HELMHOLTZ spreekt alleen over *het potentiaalverval binnen in de ééne, ruimtelijke helft van de dubbellaag*. Mogelijk heeft de zin van HELMHOLTZ na de afleiding van de formule van de stroomingspotentialen over de grootte van $\frac{1}{4\pi}(\psi_\infty - \psi_0)$: „dieselbe Grösse welche das Moment der Doppelschicht darstellen würde, wenn die entgegengesetzte Electrizität des Gefässes ganz in der Grensfläche vereinigt wäre", bijgedragen tot de niet toegestane vereenvoudiging van een oorspronkelijk ruimtelijker opgezette beschouwing [1]).

Ten slotte moet toegegeven worden, dat HELMHOLTZ zelf niet geheel consequent is, als hij ψ_0 de potentiaal van de wand noemt, terwijl hij zelf een vastzittende waterlaag aanneemt; waarschijnlijk denkt hij het verschil te kunnen verwaarloozen.

Een verdere kritische bespreking van de methode van de stroomingspotentialen en van de andere in de formule voorkomende grootheden vindt men in het volgende hoofdstuk.

---

1) In de zoo juist verschenen nieuwe 4de druk van Kapillarchemie maakt ook FREUNDLICH er op attent in een noot „dass die Vorstellung einer nur ein Molecül dicken Doppelschicht, nicht auf Helmholtz zurückzuführen ist." blz. 356. Zie ook KRUYT. Chem. Weekb. **27**, 101 (1930).

II — METHODISCH GEDEELTE

> Het is uit een paedagogisch en uit een studie-oogpunt gewenscht, een methode te bestudeeren met overdreven nauwkeurigheid en te toetsen aan de moeilijkste gevallen.
>
> Uit de practijk van het van 't HOFF-Laboratorium.

Zooals reeds in het inleidend gedeelte werd vermeld, bepaalden wij electrische grensvlakpotentialen op twee manieren, n.l. volgens de methode van de stroomingspotentialen en door directe meting. Behandelen wij eerst de

Methode van de stroomingspotentialen.

Indien een vloeistof stroomt langs een wand, door een prop of een kapillair, en er bevindt zich aan het grensvlak een electrische dubbellaag, dan kunnen electrische ladingen met de vloeistof meegesleept worden, en zal er een electrische stroom ontstaan, die de vloeistofstroom vergezelt.

In de meeste onderzochte gevallen aan glas of kwarts kapillairen is het teeken van de met de vloeistof (water) meegevoerde electriciteit positief. Alleen bij aanwezigheid van 3- of 4-waardige kationen kan het water negatief geladen zijn.

Stroomingsstroomen. De hoeveelheid meegesleepte electriciteit is principieel op zeer eenvoudige wijze te bepalen, door meting van de electrische „stroomingsstroom", die ontstaat als men vloeistof door prop of kapillair perst. Men plaatst aan weerszijden van de kapillair twee onpolariseerbare electroden, en meet met behulp van een galvanometer, die verbonden is met de electroden, de stroom.

Verschillende schrijvers hebben in het verleden zoo stroomingsstroomwaarnemingen gedaan. QUINCKE [1]) ontdekte ze aan prop-

1) QUINCKE. Pogg. Ann. **107,** 1 (1859); **110,** 38 (1860); **113,** 513 (1861).

pen en noemde ze diafragmastroomen. ZÖLLNER [1]) stelde ze voor het eerst vast aan glazen buizen en kapillairen. EDLUND [2]) geeft door polarisatie vertroebelde stroomingsstroomwaarden. De stroomsterkte van deze stroomen echter is zoo klein, dat deze aanleiding tot discussies gaven over hun bestaan. Ook wij hebben met behulp van een zeer gevoelige galvanometer getracht ze te meten.

Aan onze kapillairen waren deze stroomingsstroomen zelfs bij drukken van $1\frac{1}{2}$ Atm. nog zoo klein, van de orde van 10^{-9} A, dat van metingen met eenige nauwkeurigheid geen sprake kon zijn.

Wij konden dus deze methode voor ons doel niet gebruiken.

Stroomingspotentialen.

Wij hebben toen, evenals de meeste schrijvers vóór ons [3]) de indirecte weg van stroommeting gekozen, die meestal de methode van de stroomingspotentialen genoemd wordt.

Hierbij perst men vloeistof met een druk P door een kapillair, die twee vloeistofreservoirs verbindt, en geeft de meegesleepte electriciteit geen andere kans om terug te vloeien dan door de kapillair zelf, volgens de wet van OHM. Nu zal zich tusschen de uiteinden van de kapillair een electrisch evenwicht instellen tusschen opgewekte en afvloeiende electrische stroom, hetwelk meetbaar is als het electrische potentiaalverschil E tusschen beide reservoirs. Deze E noemen we de stroomingspotentiaal.

Is de weerstand van de kapillair bekend, dan is de stroomingsstroom te berekenen.

Formule van Helmholtz.

In het inleidend gedeelte werd volgens HELMHOLTZ de opgewekte stroom berekend en uitgedrukt in het potentiaalverschil tusschen een punt van de glijlaag en een punt diep in de vloeistof. De hieraan gelijke terugvloeiende stroom is volgens de formule (23*b*) afhankelijk van het potentiaalverschil, de afmetingen

---

1) ZÖLLNER. Ber. d. K. Sächs. Ges. (1871) blz. 575. Pogg. Ann. **148**, 640 (1873); **158**, 497 (1876). Zie ook BEETS. Pogg. Ann. **146**, 486 (1872).

2) EDLUND. Pogg. Ann. **156**, 251 (1875); Wied. Ann. **1**, 161 (1877), **3**, 489 (1877); **8**, 127 (1879). Zie ook DORN. Wied. Ann. **9**, 552 (1880).

3) De oudere onderzoekers die potentialen màten zijn:
DORN. Pogg. Ann. **160**, 70 (1877); Wied. Ann. **5**, 21 (1878); **9**, 552 (1880); **10**, 46 (1880).
HAGA. Wied. Ann. **2**, 326 (1877); **5**, 287 (1878).
CLARK. Wied. Ann. **2**, 335 (1877).
ELSTER. Wied. Ann. **6**, 590 (1879).

van de kapillair en het geleidingsvermogen van de vloeistof.

Zoodoende ontstaat de formule van HELMHOLTZ voor de stroomingspotentialen

$$\frac{E}{P} = \frac{(\psi_\infty - \psi_{x_v})\, K}{4\pi\eta\varkappa} = -\frac{\zeta K}{4\pi\eta\varkappa}. \qquad (21c)$$

Uit deze formule zijn de afmetingen van de kapillair weggevallen en blijven over als eenige experimenteel te bepalen grootheden E, P en het geleidingsvermogen $\varkappa$.

Door tal van onderzoekers [1]) is de betrekking (21c) onderzocht en geverifieerd en het voornaamste resultaat van de reeds aangehaalde, soms elkaar tegensprekende publicaties, is wel de erkenning van de geldigheid van de formule van HELMHOLTZ voor diafragma's en kapillairen, waardoor de vloeistof volgens de wetten van POISEUILLE stroomt.

Om aan de laatstgenoemde voorwaarde te voldoen, moeten de kapillairen zoo nauw mogelijk zijn. In hoofdzaak is de tegenspraak tusschen genoemde onderzoekers toe te schrijven aan het gebruik van te wijde buizen, aan polarisatie van de electroden en aan het gebruik van verschillende watersoorten als vloeistof. KRUYT en v. D. WILLIGEN [2]) geven de voorwaarden aan, waaraan kapillairen hebben te voldoen, om resultaten te geven, welke met behulp van de formule van HELMHOLTZ zijn te vertolken.

De door ons gebruikte kapillairen hadden een diameter van 0,35 mm, ze voldeden aan de vermelde voorwaarden.

De formule van HELMHOLTZ heeft echter ook in de laatste jaren aanleiding gegeven tot kritiek, afgezien van de kritiek op de beteekenis van $(\psi_\infty - \psi_{x_v})$, welke in de inleiding al besproken is. Wij noemen hier KRUYT en v. D. WILLIGEN [3]), en BRIGGS [4]).

Kritiek op K. De eersten maakten er op attent, naar aanleiding van de onderzoekingen van WALDEN [5]) en FÜRTH [6]), dat het mogelijk is, dat

---

1) De in de vorige noten genoemde; maar ook door bijna alle onderzoekers, die zich in latere tijd met stroomingspotentialen bezig hielden.

2) Kolloid. Z. **45**, 307 (1928).

3) Z. physik. Chem. **130**, 170 (1927).

4) J. Phys. Chem. **32**, 641 (1928).

5) Z. physik. Chem. **116**, 261 (1925); **124**, 405 (1926).

6) Physik. Z. **25**, 676 (1924).

de waarde van de dielectriciteitsconstante bij toevoeging van electrolyten verandert. Dit zal zeker het geval zijn, maar wij gelooven echter in de door ons gebruikte concentraties, van 0 tot 1 m mol, d.i. een concentratie van 1 ion op 27500 H^2O moleculen, de dielectriciteitsconstante als een constante en gelijk aan 81 te kunnen beschouwen.

Na het inleidend gedeelte, waarin we ons stelden op het standpunt van de ruimtelijke dubbellaag, is de keuze van de d.e.c. 1 of 81 geen probleem meer. Het electrokinetisch werkzame gedeelte van de dubbellaag ligt geheel in de vloeistof, wiens d.e.c. wij dus hebben te gebruiken.

HELMHOLTZ zelf schreef geen d.e.c. in de formule. PELLAT maakte er op attent en PERRIN [1]) voerde de d.e.c. van water algemeen in in de electrokinetische formules.

Kritiek op η.

Verder komt in de formule van HELMHOLTZ η voor, de viscositeitscoëfficiënt uit de wet van POISEUILLE. Deze stelt voor de kracht in dynes, welke een oppervlakte van één cm^2 van een vlak in een vloeistof uitoefent op een ernaast gelegen cm^2, indien er in de vloeistof een lamelaire strooming bestaat evenwijdig aan dat vlak, zoodanig, dat het snelheidsverschil op de afstand van één cm van dat vlak één cm is.

We hebben hier te maken met de wrijvingscoëfficiënt vloeistof-vloeistof, die tot ver van de wand het stroomingsprofiel regelt. Maar ook daar, waar de vloeistof begint te bewegen, zal dank zij de vastzittende laag, water langs water zich bewegen en de genoemde wrijvingscoëfficiënt toe te passen zijn.

We schrijven dus voor η de absolute viscositeitscoëfficiënt van water 0,00895 dyne bij 25°. De viscositeitsverandering door electrolyten is bekend; in het door ons gebruikte concentratiegebied is deze verandering verwaarloosbaar klein.

Kritiek op $\varkappa$.

Evenals v. SMOLUCHOWSKI [2]) maakt BRIGGS [3]), bij de beschrijving van zijn stroomingspotentiaalmetingen aan cellulose erop attent, dat het in de formule voorkomende geleidingsvermogen hoort bij het diafragma of bij de kapillair. In de formule is slechts

---

1) J. chim. phys. **2**, 601 (1904).
2) Physik. Z. **6**, 529 (1905).
3) J. Phys. Chem. **32**, 641 (1928).

dan het geleidingsvermogen van de vloeistof in te vullen, indien de wand van het diafragma de electrische stroom niet geleidt en indien er geen oppervlakte-geleidingsvermogen aanwezig is. Bij de diafragma's van cellulose, zooals BRIGGS gebruikte, speelt oppervlakte-geleidingsvermogen een rol. Zeer terecht gebruikt BRIGGS dan ook niet het gewone geleidingsvermogen van de vloeistof in de formule van HELMHOLTZ, maar het geleidingsvermogen gemeten door de prop heen.

Van onze kapillairen is het eigen geleidingsvermogen van het glas te verwaarloozen tegen dat van water. Of er een oppervlakte-geleidingsvermogen voorkomt, konden wij niet constateeren. Dat aan het glas geadsorbeerde ionen aan een dergelijk geleidingsvermogen mee zouden doen, lijkt onwaarschijnlijk. Een derde bron van een extra geleidingsvermogen zou kunnen zijn de mantel van de diffusie-dubbellaag in de kapillair. Maar ook dit kan geen bron zijn van extra geleidingsvermogen, omdat de ionen ten slotte door de vloeistof zelf geleverd zijn en er aan de wand niet zoozeer een ophooping, als een oriëntatie voorkomt.

Toch hebben wij, om onwaarschijnlijke, maar toch niet uit te sluiten beïnvloeding van het geleidingsvermogen te vermijden, er ernstig over gedacht, om in plaats van de meting van $\varkappa$, de weerstand van de kapillair onmiddellijk te bepalen, welke in combinatie met E, de stroomingspotentiaal, de opgewekte stroomingsstroom I zou aangeven en waaruit men, als de afmetingen van de kapillair bekend zijn, ook $\psi_\infty - \psi_{x_0}$ zou kunnen bepalen. De experimenteele moeilijkheden van een nauwkeurige meting van vloeistofweerstanden, zooals deze hier van 10^6—10^{10} Ohm, worden echter zoo groot, dat we van een ontwikkeling van de methode naar deze richting afzagen.

Bij de methode van de stroomingspotentialen worden deze zeer hooge weerstanden juist benut. De bijna onmeetbaar-kleine stroomingsstroom gaat door de bijna onmeetbaar-hooge weerstand en veroorzaakt een potentiaalverschil, wat bij water en zeer verdunde oplossingen opvallend groot is. Voor dubbelgedistilleerd water is bij onze kapillairen bij 1 Atm. overdruk $E = 100$ Volt.

Daarom hebben na DORN degenen, die over stroomingspotentialen publiceerden, deze laatste methode gebruikt. Stroomingsstroomen kan men alleen onmiddellijk bepalen aan diafragma's,

waar door het groot aantal kapillairen, de stroomsterkte grooter wordt. Stroomingsstroomen lijken wat hun Ampèrage betreft op wrijvingsstroomen, hun ontstaan is anders.

Stroomingspotentialen aan electrolytoplossingen.

Terwijl de reeds genoemde oudere onderzoekers hun metingen meestal alleen aan water deden, zijn de latere gaan werken met waterige oplossingen van electrolyten en organische stoffen. HOLDE [1]) mat zelfs stroomingspotentialen aan benzine!

SAXEN [2]) vergelijkt HELMHOLTZ' en LAMB's formules voor stroomingspotentialen en electroëndosmose, hij voert aan „Tonmembranen" metingen uit volgens beide methoden aan $\frac{1}{2}$ % tot 2 % oplossingen van $ZnSO_4$, $CuSO_4$ en $CdSO_4$, waarbij hij een bevredigende overeenstemming bereikt. Voor gedistilleerd water is het hem *niet gelukt* vergelijkbare uitkomsten te krijgen.

De gebruikte concentraties zijn zeer hoog voor stroomingspotentiaalmetingen. GOURÉ DE VILLEMONTÉE [3]) kon aan een glazen buis van 8 mm diameter en 3 m lengte met 1 % $CuSO_4$, $ZnSO_4$ en $NiSO_4$ oplossingen geen stroomingspotentiaal aantoonen. Ook met kwik als vloeistof verkreeg hij begrijpelijker wijze geen potentiaalverschillen.

Deze onderzoekingen sluiten af de periode van het onderzoek van de stroomingspotentialen „an sich".

Na de proeven van HABER en KLEMENSIEWICZ [4]) over ε potentialen aan glaskolfjes, onderzoeken CAMERON en OETTINGER [5]) op aansporing van HABER stroomingspotentialen aan glazen buizen met zuren en bazen van 0,0003 tot 0,001 norm. Ze vonden, dat de alkaliën gemiddeld een hoogere ζ hadden dan de zuren; maar aangezien zij de dielectrische constante niet invoerden, verkregen zij veel te hooge waarden (4 tot 7 Volt) en konden zij deze waarden verder niet met ε in verband brengen. Uit hun artikel blijkt, dat genoemde schrijvers het verschil tusschen de theorie van HELMHOLTZ en PERRIN begrepen.

---

1) Ber. **47**, 3239 (1914). Z. Electrochem. **32**, 1 en 925 (1916). Arch. Pharmaz. Instit. Univ. Berlin. **12**, 49 en 56 (1921). Ger. in Physik. Ber. 1923, blz. 1187.

2) Wied. Ann. **47**, 46 (1892).

3) J. phys. (3), **6**, 59 (1892).

4) Z. physik. Chem. **67**, 385 (1909).

5) Phil. Mag. (6), **18**, 586 (1909).

Dan volgen twee Fransche artikelen van GRUMBACH en RIÉTY. GRUMBACH [1]) meet stroomingspotentialen van een 0,001 n *KCl* oplossing en van *KCl* oplossingen, waaraan methyl-, aethyl-, isobuthylalcohol en phenol toegevoegd is. Hierdoor daalt $\frac{E}{P}$. GRUMBACH staat op het standpunt van PERRIN. Voor het eerst wordt hier gesproken van adsorptie bij stroomingspotentiaalmetingen.

Het onderzoek van RIÉTY [2]) is het eerste geweest, waarbij de waarden van E en ζ afhankelijk van toegevoegde electrolyten systematisch bestudeerd werden. RIÉTY meet aan zeer nauwe kapillairen met hooge drukken (tot 50 Atm.), en kan op deze wijze tot in hoogere concentraties stroomingspotentialen meten, o.a. aan *KCl*, KNO_3, K_2SO_4, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, *KOH* en *HCl* in concentratie van 0,001 tot 1 n. Bij $Cu(NO_3)_2$ wordt omlading gevonden, evenals in een later artikel [3]) bij $FeCl_2$, $FeCl_3$ $FeBr_3$, FeJ_3, $Fe(NO_3)_3$, allen zouten van een zwaar metaal met een eenwaardig anion. Bij $CuSO_4$, $FeSO_4$ en $Fe_2(SO_4)_3$, het metaal gecombineerd met een tweewaardig anion, is de oplossing positief. Ook RIÉTY gebruikt geen d.e.c. in HELMHOLTZ' formule, en vindt dus hooge waarden en geen verband met de theorie van HABER.

Nu wordt de methode van de stroomingspotentialen een onderzoekingsmethode voor electrokinetische ladingen, met welke de opkomende kolloidchemie de stabiliteit van kolloide systemen wil verklaren.

KRUYT [4]) bepaalt ermee de voor de kolloidchemie fundamenteele lijnen voor de ζ van *KCl*, *HCl*, $BaCl_2$ en $AlCl_3$ aan glas en brengt ze in verband met de grenswaarden bij de uitvlokking van suspensoiden. Hij vindt maxima in de $\zeta - c$ krommen van *KCl*, *HCl* en $BaCl_2$, en omlading met $AlCl_3$ in zeer lage concentraties. *p*-Chloor-anilinechloride, een organisch kation, gedraagt zich als $BaCl_2$.

KRUYT en V. D. WILLIGEN [5]) breidden het aantal bepaalde lijnen zeer uit. Ze onderzochten de alkalichloriden, $MgCl_2$ en $BaCl_2$,

1) Ann. chim. phys. (8), **24**, 433 (1911).
2) Ann. chim. phys. (8), **30**, (1913).
3) Compt. rend. **180**, 2026 (1925).
4) Proc. Akad. Sci. Amsterdam. **17**, 15 (1914). Kolloid Z. **22**, 81 (1918).
5) Kolloid Z. **45**, 307 (1928). V. D. WILLIGEN. Dissertatie Utrecht 1927.

$AlCl_3$, $CeCl_3$, $LaCl_3$ en $Co(NH_3)_6Cl_3$, $ThCl_4$, *Pt*-zout, diol-en hexolzout. Bij $AlCl_3$ en de 4-waardige ionen is omlading. Verder geven zij lijnen voor bepalingen aan andere glassoorten en kwarts.

Onze publicatie sluit aan beide vorige onderzoekingen aan. Aanvankelijk was het doel, het al of niet bestaan van de maxima in kleine concentraties met zekerheid te konstateeren. Ze werd experimenteel bewerkt in de jaren 1925—1927.

FREUNDLICH en RONA deden in 1920 [1]) mededeeling van door hen gemeten stroomingspotentialen, in vergelijking met bepaalde ε's aan hetzelfde glas, zonder de gemeten waarden te noemen. Ze vinden geheele overeenstemming met de door KRUYT gepubliceerde ervaringen.

FREUNDLICH en ETTISCH [2]) maten stroomingspotentialen en thermodynamische potentialen aan Jenaglas 16 *III* met KCl, $BaCl_2$, $La(NO_3)_3$ en $Th(NO_3)_4$. De eerste twee zouten geven maxima, het laatste zout een minimum en omlading in de $\zeta - c$ kromme. De gevonden $\varepsilon - c$ krommen zijn van totaal ander karakter dan de $\zeta - c$ krommen en worden door hen niet als vergelijkbaar beschouwd.

LACHS en KRONMAN [3]) bepalen stroomingspotentialen aan glas en kwarts. Evenals LACHS en BICZYK [4]) onderzoeken zij vooral het tijdseffect en de reproduceerbaarheid van de methode. Door de laatsten werd de experimenteele techniek verbeterd.

De laatsten publiceerden in 1930 [5]) de resultaten van hun onderzoek aan Jenaglas 16 *III* met de alkali chloriden, zij vinden waarden, die in het geheel niet met die van FREUNDLICH en ETTISCH overeenstemmen.

Ten slotte publiceert BRIGGS [6]) $\zeta - c$ curven, gemeten aan cellulose van oplossingen van KCl, $MgCl_2$, HCl, $LaCl_3$ en $AlCl_3$ in concentraties tot 2 m mol.

Al deze laatste auteurs werken in principe volgens dezelfde methode. Ze maten de stroomingspotentiaal E bij een bijbehoo-

1) Sitz. Preuss. Akad. Wiss. **20**, 397 (1920).
2) Z. physik. Chem. **116**, 401 (1925).
3) Bull. d. l.Acad Polon. A. blz. 289 (1925).
4) Physik. Z. **28**, 256 (1927).
5) Z. physik. Chem. A. **148**, 441 (1930).
6) J. Phys. Chem. **32**, 641 (1928).

rende druk P, bepaalden het geleidingsvermogen van de vloeistof en vulden de gevonden waarden in HELMHOLTZ' formule in. Het materiaal, waaraan de metingen verricht werden, was verschillend en de apparaturen waren natuurlijk individueel sterk uiteenloopend.

Het gebruikte vaste materiaal. De keuze van het vaste materiaal, waaraan men stroomingspotentialen en tevens thermodynamische potentialen kan meten, is beperkt. Om stroomingspotentialen te kunnen meten, moet het een dielectricum zijn; om het als electrode te kunnen gebruiken, moet het een zeker geleidingsvermogen hebben. We zijn dus aangewezen op slechtgeleidende vaste stoffen, zooals b.v. glas, $AgBr$, enz.

Onze keuze viel op glas, wat in de vorm van kapillairen te verkrijgen is. Deze zijn als zoodanig voor stroomingspotentiaalmetingen te gebruiken, men vermijdt liever de diafragma- of propmethode vanwege moeilijkheden in de reproduceerbaarheid en bij de reiniging. En wel op kapillairen van Jenaglas 59 III.

Aan dit glas hadden ook KRUYT en v. D. WILLIGEN [1]) eenige stroomingspotentiaalmetingen uitgevoerd, en het was gebruikt door HOROWITZ en SCHILLER [2]) met nog andere glassoorten voor ε metingen. De laatste schrijvers geven er de globale samenstelling van op als:

$$Si,\ B,\ Na,\ > 10\ \%$$
$$Al,\ (Mn),\ < 10\ \%\ ^{3})$$

De gebruikte oplossingen. De aan het glas grenzende phase bestond uit, met de uiterste zorg CO_2-vrij gehouden, dubbelgedistilleerd geleidingsvermogenwater, wat onder afsluiting van de buitenlucht in een stikstofomgeving verkregen was; of uit oplossingen hiervan gemaakt, met behulp van zuivere, eventueel omgekristalliseerde of gedistilleerde preparaten. Hoofdzakelijk werd gewerkt met KBr, HBr, $BaBr_2$, KOH en KCl, die bijna alle als Kahlbaumpreparaten tot onze beschikking stonden.

De oplossingen van verschillende concentraties van ieder zout

1) Kolloid Z. **45**, 307 (1928).

2) Z. Physik. **15**, 369 (1923).

3) Een nauwkeuriger analyse van thermometerglas Jena 59 III geeft HOVESTADT. Jenaerglas, Jena 1900. 72 % SiO_2, 11 % Na_2O, 5 % Al_2O_3 en 12 % B_2O_3.

werden gemaakt van een standaardvoorraad van 12 L CO_2-vrij dubbelgedistilleerd water. Daartoe werd een 12 L Pyrex kolf gevuld met dubbelgedistilleerd water. Met behulp van stikstofdruk werd dan ongeveer 1 L overgeperst in de met stikstof gevulde stroomingspotentiaalbatterij. De overblijvende ongeveer 11 L werden gewogen en door CO_2-vrije toevoeging van 0,1 mol zoutoplossing werd de eerste concentratie gemaakt. Van deze oplossing werd weer ongev. 1 L gebruikt, de kolf gewogen en de tweede concentratie gemaakt, enz. Op deze wijze werden eventueele toevalligheden van het water, gedurende de bepaling van één enkele lijn, uitgesloten.

De stroomingspotentiaalbatterij.

Het centrale punt van de opstelling bij deze meting is de stroomingspotentiaalbatterij. We kunnen de in de literatuur beschreven batterijen in twee groepen splitsen: 1° het type, waarvan GRUMBACH, KRUYT en v. d. WILLIGEN gebruik maakten, 2° het type, gebruikt door FREUNDLICH en LACHS en hun medewerkers. Type I bestaat uit een ∩-vormig gebogen kapillair, die twee flesschen verbindt. In beide flesschen reikt een *Pt* of *AgCl* electrode. Een van beide flesschen kan worden verbonden met een gasdruk leverende inrichting.

Type II is afgebeeld in Kapillarchemie [1]). Een uitwisselbare kapillair wordt met behulp van slijpstukken aan een vloeistof toe- en afvoer geklemd. Deze laatsten hebben in zijbuizen met agar afsluiting een afleiding naar vaatjes met *KCl*, waarin zich kalomelelectroden bevinden.

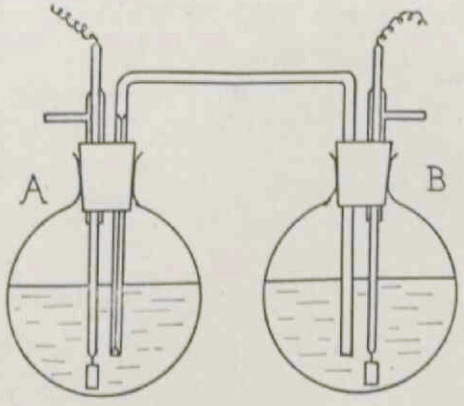


Fig. 9.

1) 3de druk, blz. 335.

Wij gebruikten, en kiezen principieel, Type I. Ons lijken slijpstukken en *KCl*-agarhevels een onnoodige bron van verontreiniging en fouten. Omkeerbaar behoeven de electroden niet te zijn, omdat het hier om een potentiaal- en niet om een stroomingsmeting gaat, waardoor polarisatie niet gevreesd behoeft te worden.

De door ons gebruikte batterij is afgebeeld in fig. 9. Van de tweemaal omgebogen buis uit Jenaglas 59 III bestaat het onderste gedeelte (± 14 cm) van een der beenen uit een kapillair van Jenaglas 59 III. Dit is de kapillair, die de stroomingspotentiaal veroorzaakt. Van deze kapillair zijn de uiteinden trechtervormig verwijd.

De buis verbindt twee Pyrex 700 cc. rondbodems *A* en *B*, welke door gummikurken met koperdraad-ligatuur afgesloten zijn. Verder is door iedere kurk gebracht de gecombineerde electrode-druktoevoer. De binnenste Jenaglazen buis hiervan bevat een met piceïne vastgekitte koperdraad, waaraan een platinadraadje is gesoldeerd. Het is van onderen door het glas heengesmolten en reikt in de vloeistof. Bij onze eerste proeven werd dit draadje, de electrode, eerst zwaar galvanisch verzilverd, dan gebromeerd. Toen het later bleek, dat er hoegenaamd geen polarisatie bestond, klonken wij aan het in de vloeistof reikende dunne platinadraadje, platinablikjes van ongeveer een cm^2 oppervlakte.

Beide electroden worden van boven tot op eenige afstand beneden de kurk omvat door een wijdere glazen buis met *T*-stuk, waarop een de druk leverende gummislang geschoven kan worden.

Bij onze opstelling waren beide *T*-stukken verbonden met een vierwegkraan, die met de druktoevoer in verbinding stond. Bij de drie standen van de kraan stonden respectievelijk met elkaar in verbinding: druk met *A*, en *B* met buiten; druk met *B*, en *A* met buiten; *A* met *B*, en druk met buiten. Zoo was het dus mogelijk, door de kraan 120° om te draaien, de stroomrichting in de kapillair om te keeren.

Voor het gebruik werden de beide kolven uitgestoomd, met stikstof gevuld en met behulp van de hevel van de 12 L-kolf ongeveer halverwege gevuld met de gewenschte oplossing. Terwijl stikstof geblazen werd door de T-stukken, werden de gummikurken op de kolven geplaatst en met de ligaturen bevestigd. Zoo kwam de oplossing in de stroomingspotentiaalbatterij met niets anders

in aanraking dan met Pyrexglas, Jenaglas, platina en stikstof, zoodat we kunnen aannemen, dat ze niet verontreinigd werd. Bij de eigenlijke bepaling werd de vloeistof heen en weer geperst met behulp van N-druk. Al deze bijzondere voorzorgen namen wij, om met volkomen zekerheid te kunnen werken in dubbelgedistilleerd water en in concentraties, die grensden aan dubbelgedistilleerd water, waar water zoo gemakkelijk door een spoortje CO_2 of alkali van het glas verontreinigd zou kunnen worden.

De beide koperdraden van de electroden werden door de lucht verbonden met twee polen van een groote zelfgegoten parafine kruiswip, die op eboniet, hooggeisoleerd opgesteld stond. Van deze gingen weer hooggeisoleerde draden naar de potentiometer. De wip maakte het mogelijk de polen te verwisselen.

Bepaling van E.

Aan deze stroomingspotentiaalbatterij moeten we in de eerste plaats E, het potentiaalverschil tusschen de electroden of tusschen de polen van de wip, bepalen en wel bij constante druk P. Hoe P constant gehouden werd, wordt later beschreven.

Als wij er aan denken, dat het spec. geleidingsvermogen van de te gebruiken oplossingen varieert van $0{,}5.10^{-6}$ tot 4.10^{-4} reciproc. Ohm, dan zal de electrische weerstand van een kapillair van 14 cm lengte en van 0,35 mm doorsnede zijn van de orde van $2{,}9.10^{10}$ tot $3{,}6.10^{7}$ Ohm. We hebben dus electromotorische krachten te meten van een cel met zeer groote inwendige weerstand.

Methode tot potentiaalmeting van cellen met hooge inwendige weerstand [1].

De techniek van e.m.k.-metingen bij groote weerstanden is door vroegere onderzoekers vrij stiefmoederlijk behandeld. Het lijkt ons, dat een eenvoudige, nauwkeurige wijze van meten in dit gebied waarde zou kunnen hebben, en wij denken hierbij b.v. aan e.m.k.-bepalingen in slechtgeleidende vloeistoffen, (in waterig en niet-waterig milieu) [2], aan potentiaalmetingen door lucht [3], aan het gebruik van dunne kapillairen in cellen om diffusiepotentialen te kunnen bestudeeren en uit te schakelen, aan het gebruik van wil-

1) Zie JANSSEN. Chem. Weekbl. **28**, 218 (1931).
2) BEUTNER. loc. cit. blz. 1.
3) FRUMKIN. loc. cit. blz. 1.

lekeurige, ook niet-metallische electroden [1]), en aan allerlei biologische toepassingen. De physische chemie van oplossingen onder de 0,001 n bleef, bij gebrek aan goede onderzoekingsmethoden, grootendeels ondoorzocht.

Verschillende methoden.

Nu maakt men gewoonlijk bij de bepaling van de e.m.k. van een cel gebruik van de compensatieschakeling van POGGENDORF. Met een galvanometer als nul-instrument, laat zich de potentiaal van een cel, mits deze geen groote inwendige weerstand heeft, nauwkeurig vastleggen.

Anders echter wordt het geval, indien de cel slechtgeleidend wordt! Nu wordt de stroom in de keten, waarin galvanometer en cel zijn geplaatst, bij gegeven potentiaalverschil aan weerszijden van het nulpunt, steeds kleiner, naarmate de weerstand toeneemt, en de meting dus onnauwkeuriger.

Wenscht men grootere gevoeligheid, dan heeft men de keus tusschen het gebruik van uiterst gevoelige galvanometers (pantsergalvanometers) of de electrostatische instrumenten [2]). Daar het meten van stroomen onder de 10^{-7}A door het optreden van thermo- en inductiestroomen uiterst moeilijk wordt, is men aangewezen op kapillairelectrometer, of op quadrant- of binantelectrometer.

Maar ook deze instrumenten hebben hun bezwaren. Een in het van 't Hoff-laboratorium aanwezige, zeer geperfectioneerde kapillairelectrometer [3]) van het open type, had nog niet de gewenschte gevoeligheid; buitendien bleek het werken hiermede in de zomer door vocht en electrische storingen bijna onmogelijk. Ook quadrant- en binantelectrometer staan bekend als niet aangename instrumenten. Tevens zijn ze moeilijk te gebruiken voor het meten van kleine en groote potentiaalverschillen gelijktijdig.

De op vorige bladzijden genoemde stroomingspotentiaalonderzoekers hadden gebruikt gemaakt van POGGENDORF's compensatieschakeling met kapillair- of quadrantelectrometer onder groote moeilijkheden, vooral bij de hoogste weerstanden en bij de kleinste ζ's. Dit is de reden, waarom de best kloppende $\frac{E}{P}$'s bepaald

---

1) B.v. de glaselectrode of $BaSO_4$ als *Ba*-electrode.

2) Zie b.v. JAEGER. Electrische Mesztechnik. 2de druk, Leipzig 1922.

3) Volgens Verzar. Zie ook dissertatie v. D. WILLIGEN, Utrecht 1927. blz. 10.

werden bij 100 tot 1000 μ mol. De kapillairelectrometer wordt traag en inductiegevoelig. De $\frac{E}{P}$ waarde moet worden gemiddeld uit een aantal waarnemingen. Men kan de potentiometer verschuiven over een aantal verdeelingen, zonder dat het instrument reageert.

Vooral indien het te doen is om zeer nauwkeurige waarnemingen, is het zaak om te zien, of er niet een methode te vinden is, die het potentiaalverschil scherper bepaalbaar maakt.

Een gelegenheid daartoe bood ons de ontwikkeling van de draadlooze telegrafie met de ontdekking van het audion.

Het audion.

Het audion bestaat uit een glazen ballon, die tot hoogvacuum gepompt is, waarin aangebracht zijn een gloeidraad met zijn beide polen en twee electroden, de plaat (anode) en het rooster. Bij de meest gebruikelijke uitvoering is de plaat een cylindermantel van metaal, die de gloeidraad op eenige afstand omringt. Het rooster, een spiraalvormige metalen draad, omringt dan binnen de plaat eveneens de gloeidraad. Bij een enkel type, de z.g. dubbelroosterlamp, is dicht om de gloeidraad nog een tweede rooster aangebracht.

Tusschen de op hooge temperatuur verhitte gloeidraad en de plaat wordt een spanningsverschil aangebracht, zoodanig, dat de electronen, die zich in en om de gloeidraad als de ruimtelading bevinden, met groote snelheid naar de positief geladen plaat toevliegen en zoo een stroom, de anodestroom, in deze stroomkring veroorzaken. (Zie fig. 10*a*) [1].

Brengt men nu echter het rooster op een bepaalde potentiaal ten opzichte van de gloeidraad, dan beïnvloedt deze electrode de anodestroom. Een positief geladen rooster versterkt de anodestroom tot een maximum (de verzadigingsstroom). Een negatieve lading echter remt de vliegende electronen en heft de invloed van de anode gedeeltelijk op. Fig. 10*b* geeft het verband tusschen aangelegde roosterpotentiaal *Eg* en de anodestroom *Ia* weer.

Het audion als potentiometer.

Als we deze figuur bekijken, ligt het voor de hand, dat men van de steile daling met toenemende negatieve roosterspanning in een bepaald traject gebruik kan maken om potentialen te meten.

---

1) Zie b.v. BARKHAUSEN. I. Electronen-Röhren. Leipzig 1924.

Een betrekkelijk klein potentiaalverschil in de roosterketen komt overeen met een groote verandering in anodestroom. Van dit principe moest men zich bij de meting van electrische potentiaalverschillen kunnen bedienen!

Vooral omdat de *Eg--Ia* kromme bijna rechtlijnig valt, scheen

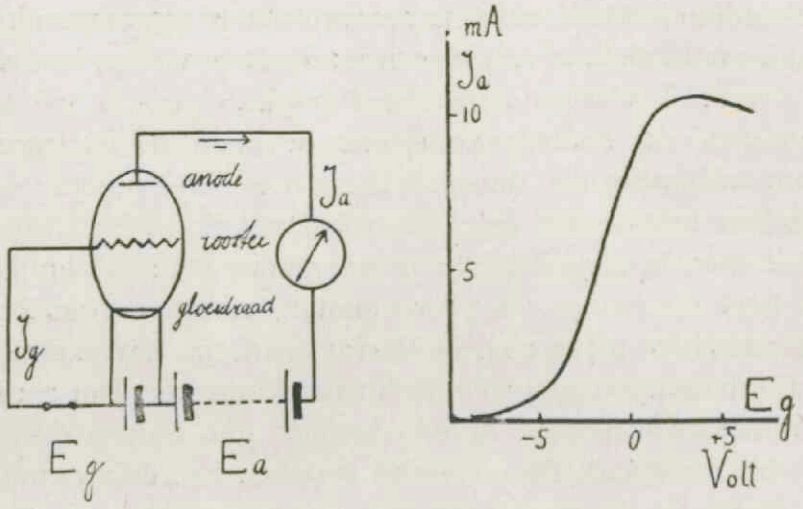


Fig. 10*a* en *b*.

deze methode zich bij uitstek te leenen om kleine potentiaalverschillen zonder compensatiemethode, enkel door aflezing van de uitslag van de milliampèremeter in de anodekring, te bepalen.

Bij doorzien van de literatuur [1]) bleek, dat reeds enkele auteurs [2]) van het audion gebruik gemaakt hadden voor het meten van potentiaalverschillen. Men ijkte een lamp of een combinatie van lampen voor aangelegde potentiaalverschillen en concludeerde uit de veranderde anodestroom tot de grootte van de aangelegde potentiaal.

Heeft men te doen met zeer kleine potentiaalverschillen, dan kan men met behulp van een tweede of derde lamp in versterkingsschakeling, het oorspronkelijke potentiaalverschil willekeurig vergrooten.

Het audion is voor de electrische meting, wat de lens voor de optiek is.

---

1) Dit onderzoek werd gedaan in 1925—'26.

2) Goode. J. Am. Chem. Soc. **44**, 26 (1922), **47**, 2483 (1925). Treadwell. Helv. Chim. Acta **8**, 89 (1925) en later Bienfait. Rec. Trav. Chim. **45**, 166 (1926).

Buitendien kan men een stroom, of een versterkte stroom, grafisch op een automatisch-registreerend toestel gemakkelijk vastleggen.

Deze verschillende toepassingsmogelijkheden hadden zeker het audion reeds eerder een algemeene physische toepassing verschaft, indien niet allerlei technische moeilijkheden het bezwaarlijk hadden gemaakt. Het moeilijk constant houden van de gloeistroom, die bij de eerste ontvanglampen ongeveer 0,5 A bedroeg, de warmte-ontwikkeling in de lamp, die hiervan het gevolg was, en het spanningsverlies van de anodebatterij bij gebruik, maakten tot voor korte tijd het gebruik van een audion als precisie-instrument onmogelijk.

Sinds de uitvinding der Miniwattlampen, waar slechts een gloeistroom van ongeveer 60 mA noodig is om de geprepareerde gloeidraad op een temperatuur te brengen, waarbij deze voldoende electronen uitzendt, is het audion als nauwkeurigheidsinstrument te gebruiken.

Verbindt men het rooster met de gloeidraad, dan blijkt in de verbindingsdraad een stroom, de z.g. roosterstroom, te loopen (Ig.).

Deze wordt veroorzaakt door een deel van de electronen, die op weg naar de anode tegen het rooster botsen. Bij isolatie zal het rooster zich dan ook negatief t.o.z. van de gloeidraad opladen door electronenaanslagen. Gewoonlijk is bij hooggeëvacueerde lampen het opladen tot —1,5 V of meer voldoende, om de roosterstroom nul te laten worden. Bij niet tot hoogvacuum gepompte lampen snijdt de roosterstroom bij —1 V de absis en keert van teeken om; negatieve electronen kunnen op het rooster niet meer neerslaan, wel echter de door de electronen met groote snelheid ontstane positieve gasionen.

Behalve het reeds genoemde gebruik, wat het audion vond, als direct en automatisch afleesbare Voltmeter, was er op dit gebied nog een andere toepassing voor de radiolamp weggelegd, n.l. als meetinstrument bij de meting van potentialen van cellen met een hooge weerstand, waarvan in het begin van dit hoofdstuk melding werd gemaakt.

Het audion als electrometer.

Immers een audion is in zekere zin een dynamisch-statisch instrument. Indien we de te meten cel in de roosterkring brengen, varieert diens spanning de oplading van het rooster, en dus de

anodestroom; de energie, die noodig is om de aanwijsinstrumenten in beweging te brengen, wordt hier echter geleverd door een volkomen onafhankelijke batterij, en wordt niet, als bij de Poggendorfschakeling, beïnvloed door de weerstand van het te meten element. *In principe komt de weerstand van de cel er dus niet op aan; de nauwkeurigheid van aflezing verandert niet door verschillende weerstand.*

Op het eerste gezicht leek het gebruik van het audion voor dit doel niet zeer moeilijk. Indien men bij het gebruik van een hooggeëvacueerde lamp slechts een negatieve voorspanning boven —1,5 V aan het rooster legde, was men er. De roosterstroom moet nul zijn, immers, indien een stroom door de cel met hooge weerstand loopt, veroorzaakt deze volgens de wet van OHM een potentiaalverschil $E = IW$ en deze electromotorische kracht sommeert zich bij de te meten e.m.k. Voor cellen met kleine weerstand, zooals gewoonlijk gebruikt worden bij physisch-chemische metingen, wordt deze fout verwaarloosbaar klein, als men een roosterspanning van 1,5 V gebruikt.

In de practijk was bij hooge weerstanden de zaak echter ingewikkelder, het bleek n.l., dat ook de tot hoogvacuum gepompte lampen een roosterstroom bezitten, die met een galvanometer gevoelig tot 10^{-9} A maar nauwelijks is aan te toonen, maar die de meting van potentialen met zeer hooge weerstand de precisie kan ontnemen en soms die meting totaal kan bederven.

Zoo was de eerste vraag de keuze van een audion. We lieten ons hierbij leiden door de volgende factoren: 1° moet de $Eg - Ia$ kromme zoo steil mogelijk zijn, 2° moet de roosterstroom minimaal zijn.

Deze laatste eisch voerde ons naar de hoogvacuum-dubbelroosterlampen, die in tegenstelling met de enkelroosterlampen, waar een anodespanning van 80—100 V gewenscht is, slechts een spanning van 10—20 V gebruiken. Bij deze tetroden is het dicht om de gloeidraad gelegen voorspanningsrooster verbonden met de anode, en het geeft aan de gloeidraadelectronen aanvangssnelheid genoeg, om met behulp van een lagere anodespanning de plaat te bereiken. De kans op gasionisatie en een groote roosterstroom in het negatieve deel wordt nu een minimum.

Wij gebruikten voor ons doel de Philips A 141 tetrode.

Deze lamp vereenigt de voordeelen van een steile karakteristiek met een spaarzaam gloei- en anodestroomverbruik, en is in het bezit van twee roosters. Deze lamp is ons in alle opzichten voor dit doel goed bevallen. Er zijn nu lampen, die nog beter voldoen.

De roosterstroom.

Toch bleek er ook bij dit audion een roosterstroom te zijn, hoewel zeer klein. En in wezen soortgelijk aan die bij de niet tot hoogvacuum gepompte lampen: een roosterstroom, die de as snijdt. Zie fig. 11.

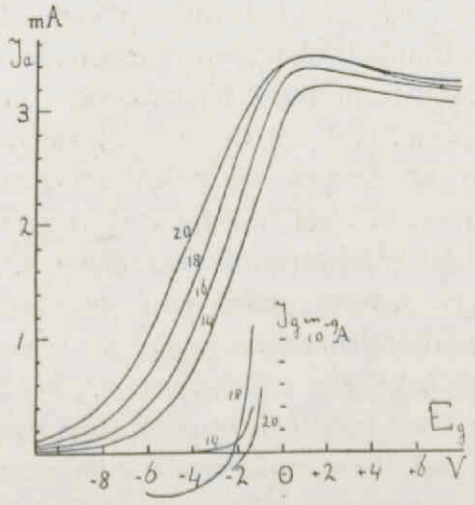


Fig. 11.

In deze figuur zijn uitgezet de anodestroom en de roosterstroom (met andere verdeeling op de ordinaat), in afhankelijkheid van de roosterspanning. Hoe deze roosterstroom gemeten werd, volgt later. Ook zijn hier dus, hoe weinig ook, gasresten aanwezig.

Later bleek ons, dat ook HAUSSER, JAEGER en VAHLE [1]) bij een speciaal door hen geconstrueerd audion, met rooster met buitengewone isolatie, voor de bepaling van de intensiteit van Röntgenstralen iets dergelijks gevonden hadden [2]).

1) HAUSSER, JAEGER und VAHLE. Wiss. Veröffentlich. Siemens-Konzern. II, 325 (1922). Een vervolg hierop: Wiss. Veröffentlich. Siemens Konzern III, 177 (1922).

2) Verdere toepassingen van het audion als meetinstrument voor kleine stroompjes:

MALLASSEZ. Compt. rend. **172,** 1093 (1921).

ROSENBERG. Naturwissenschaften (1922).

DU PREL. Jahrb. dr. Tel. **21,** 421. Ann. Physik **70,** 3199 (1922).

PIKE. Phys. Rev. **13,** 102 (1919).

Voor een zuivere potentiaalmeting met een hooge weerstand in de keten moet de roosterstroom dus nul zijn. Dit is misschien mogelijk bij zeer hooge negatieve voorspanningen (fig. 11), òf bij het snijpunt van de roosterstroom met de as. Het eerste geval is niet te verkiezen, omdat de anodestroomkarakteristiek daar geheel vlak loopt. Het andere geval laat zich goed gebruiken.

In fig. 11 zien we n.l., dat bij stijgende anode- en voorroosterspanning, de anodestroomkarakteristiek naar links verschuift, terwijl uit de proeven, waarbij het nulpunt van de roosterstroom bepaald werd in afhankelijkheid van de anode- en voorroosterspanning, volgt, dat het nulpunt bij stijgende spanning zich naar rechts verplaatst. Men heeft het dus in de hand voor iedere lamp, door variatie van anode- en voorroosterspanning het roosterstroomnulpunt op een plaats te leggen, die overeenkomt met het steilste stuk van de anodestroomkarakteristiek.

Hieruit blijkt dus, dat het meten van potentiaalverschillen met behulp van een audion theoretisch slechts met absolute nauwkeurigheid mogelijk is bij één enkel punt, n.l. bij het nulpunt van de roosterstroom. Heeft men echter te maken met cellen met niet een groote weerstand, dan ondervindt men geen moeilijkheden, en kan men ook een uitslagmethode gebruiken. In ons geval, bij de bepaling van stroomingspotentialen, zouden we zeker afwijkingen vinden, en moet de geheele bepaling bij het nulpunt van de roosterstroom uitgevoerd worden. Dit brengt met zich mede, dat de methode zich ontwikkelt tot een nul-methode, in tegenstelling met de zoo aantrekkelijke directe-uitslag-ijk-methode voor kleine potentialen (b.v. GOODE en BIENFAIT). Tevens heeft onze schakeling het voordeel, dat men willekeurig hooge potentiaalverschillen, zooals in ons geval bij stroomingspotentialen, varieerend van 100 tot 0,01 V meten kan.

De compensatie. Bij deze nul-methode wordt het gecompenseerd zijn van een in de roosterketen gebrachte combinatie van e.m.k.'s vastgesteld door het onveranderd blijven van roosterspanning en dus van anodestroom, op een galvanometer, welke met behulp van een later aan te geven schakeling zoo ingesteld is, dat deze elke verandering in anodestroom aangeeft.

Bezien we fig. 12. In de roosterketen brengt men respectievelijk tusschen gloeidraad en rooster een ruwe potentiometer (*RS*), om

het rooster de voorspanning te geven zoodanig, dat de roosterstroom nul is; dan een precisiepotentiometer (*Pot*) om de onbekende

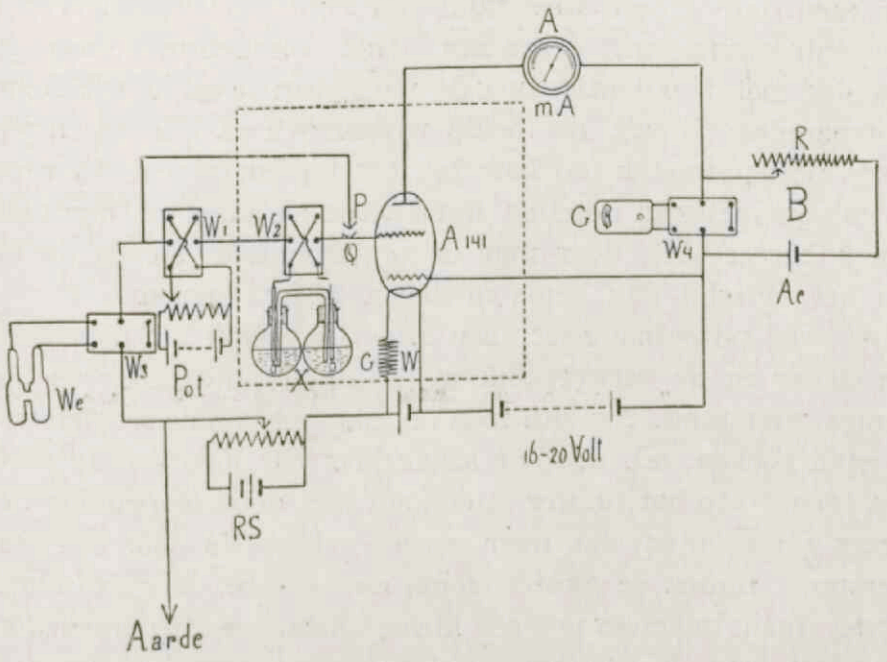


Fig. 12.

spanning te compenseeren; tenslotte de cel (*X*) met onbekende spanning en groote weerstand (met e.m.k. in de tegengestelde richting als de e.m.k. van de potentiometer).

Van cel en potentiometer kunnen met behulp van twee wippen de polen gewisseld worden.

Voor het begin van de meting moeten we echter het nulpunt van de roosterstroom kennen en de roosterspanning *RS* hierop instellen. Het opzoeken kan op verschillende wijzen geschieden.

Indien n.l. de roosterstroom nul is, dan mag bij het inschakelen van een contactpotentiaalvrije hoogohmige weerstand in de roosterketen de anodestroom niet veranderen, omdat de roosterspanning onveranderd blijft, terwijl onder of boven het nulpunt een vergrooting of verkleining van de anodestroomsterkte waargenomen wordt. Op deze wijze kan men natuurlijk het nulpunt opzoeken. Deze wijze van werken heeft echter het bezwaar, dat men vertrouwen moet op het contactpotentiaalvrij zijn van de

weerstanden, die juist in het gebied van 100—1000.10^6 Ohm moeilijk te maken zijn [1]).

Meet men echter een cel met groote inwendige weerstand, dan kan men deze groote weerstand zelf voor het bepalen van het roosterstroomnulpunt gebruiken. Men compenseert zoo goed mogelijk met de potentiometer de e.m.k. van de cel bij willekeurige voorspanning, draait de beide wippen $W1$ en $W2$ om en regelt nu de potentiometer zoo lang bij, tot bij omdraaien der wippen de galvanometer in dezelfde stand staat als vòòr het omdraaien. Men bereikt dit, door met de potentiometer steeds de helft van het verschil van beide uitslagen weg te nemen.

De twee potentiaalverschillen zijn dan gelijk en tegengesteld aan elkaar en we verwerkelijkten de contactpotentiaalvrije hoogohmige weerstand. Nu kan men het nulpunt van de roosterstroom op gaan zoeken, n.l. door de schakelaar PQ in of-uit te zetten. Men brengt zoo het rooster in contact met de voorspanning beurtelings kortgesloten, dan weer ermede verbonden door een groote weerstand. Indien de roosterstroom nul is, moet de galvanometer blijven staan; indien er nog een kleine uitslag waargenomen wordt, verandert men de spanning van de voorspanning zoodanig, dat deze uitslag geheel verdwijnt.

De roosterkring is nu tot meten gereed. Men kan bij het begin van de dag het nulpunt opzoeken en het gedurende de dag eenige malen met PQ controleeren. Ligt het nulpunt niet op een geschikte plaats, dan is het dikwijls te verschuiven door even verwarmen van de metaalspiegel op de binnenkant van het glas.

Strikt noodzakelijk is eigenlijk het meten bij het roosterstroomnulpunt niet, zelfs niet bij de hoogste weerstanden, indien men maar steeds de wippen $W1$ en $W2$ omkeert. Het is echter wel veel eenvoudiger om het midden van de galvanometer aan te houden als het punt, waarop de wijzer bij compensatie gebracht moet worden. Indien men in de cel gemakkelijk-polariseerbare electroden heeft, blijft het natuurlijk aanbevolen, altijd bij het roosterstroomnulpunt te meten; iets wat bij dit onderzoek ook altijd gedaan werd.

---

1) Misschien leveren nu de in de handel gebrachte Loewe-lekweerstanden hiervoor een materiaal.

De anodestroom wordt met een milliampèremeter A gemeten. Bij de Philips A 141, waarmede de figuur 11 bepaald is, heeft men altijd een groote gevoeligheid, indien men een anodestroom van 1,5 tot 3,0 mA bij een anodespanning van 16 tot 20 V heeft.

De anodestroom wordt nauwkeurig gefixeerd met de schakeling B, die bestaat uit een galvanometer G, een variabele weerstand R en een 2 Voltsaccu Ac. De galvanometer is een tafelinstrument vam LEEDS en NORTHRUP met een gevoeligheid van $8{,}9.10^{-7}$ A en een eigenweerstand van 364 Ohm. De accu staat in dezelfde richting als de anodebatterij. De variabele weerstand R stelt men zoo in, dat de galvanometer stroomloos is, de geheele anodestroom gaat dan door R en Ac. Ia maal de weerstand van R is dan 2 Volt. Iedere verandering van de anodestroom neemt men waar als een uitslag van de galvanometer.

Is men dus op het nulpunt van de roosterstroom ingesteld en is de anodekring gecompenseerd, dan bestaat de eigenlijke potentiaalmeting slechts hieruit, dat men de onbekende cel en de potentiometer in de roosterketen brengt en de potentiometer zoo regelt, tot de galvanometer in de anodekring op nul staat. Het te meten potentiaalverschil is dan gelijk en tegengesteld aan het potentiaalverschil van de potentiometer.

Werkt men op een gunstig steil gebied van de karakteristiek van deze lamp, dan bereikt men met deze opstelling zonder eenige moeite *een meetnauwkeurigheid van* 0,3 *mV, zoowel voor potentiaalverschillen van* 1 *als van* 100 *V en onafhankelijk van de weerstand van de cel,* indien men slechts voldoende voorzorgen genomen heeft, storende invloeden buiten te sluiten.

Storende invloeden.

Het opsporen van verschillende factoren, die de meting, zooals hier, door weerstanden van 10^{-9} Ohm kunnen storen, bleek het tijdroovendste gedeelte van het onderzoek te zijn. Kent men eenmaal deze invloeden, dan kan men de opstelling zeer eenvoudig gebruiken [1]).

In de eerste plaats dient men groote zorg te besteden aan de isolatie van het rooster. HAUSSER, JAEGER en VAHLE (loc. cit.)

---

1) Ook na de beëindiging van het experimenteele gedeelte van dit proefschrift, gebruikt schrijver deze opstelling dagelijks in de practijk. Het is b.v. zeer goed mogelijk bij de meting van de *pH* in slechtgeleidend milieu, te meten met gesloten kranen van het vaatje van de waterstofelectrode.

construeerden een lamp met de roostertoevoerdraad aan de tegenovergestelde zijde van de andere toevoerdraden, met een speciale barnsteen isolatie [1]). Bij onze A 141 bleek de isolatie, zooals deze aan lampen voor de handel gegeven is, op de fitting, voor ons doel, geheel onvoldoende. Wij maakten de roosterpen van de A 141 uit de isolatie los, en verwijderden het isolatiemateraal uit de omgeving ervan, soldeerden aan de roosterdraad een dun koperdraadje, omhulden beide draden met een dun glasbuisje tot diep in de fitting, droogden het inwendige van de fitting en goten dit en het glasbuisje geheel met parafine vol, zoodanig, dat de roosterdraad eerst op eenige afstand buiten de lamp uit de glas-parafine isolatie te voorschijn kwam.

De uitwendige lekken om de lamp werden op deze wijze wel tot nul gereduceerd.

Het contakt Q is een kwiknapje in parafine, dat evenals de parafine kruiswip $W2$, voor het omdraaien van de onbekende potentiaal, op een geisoleerde ebonietplaat is opgesteld.

P is een met de aarde verbonden koperen staafje, dat in het kwiknapje geplaatst kan worden; trekt men het op, dan is alle contact verbroken. Ook de batterij X is hooggeisoleerd opgesteld op eboniet en parafine; verbindingsdraden van X, Q, $W2$ en het rooster loopen door de lucht.

Buitendien is dit gedeelte van de schakeling uiterst gevoelig voor electrostatische invloeden. De cel X, $W2$ en Q, evenals de geheele lamp, bevinden zich bij onze metingen binnen een blikken kooi, welke geaard werd, om van uitwendige storingen bevrijd te zijn (de stippellijn in fig. 12). De schakeling zelf werd bij A geaard, d.w.z. bij de potentiaal van het rooster. Dit heeft het voordeel, dat het hooggeisoleerde gedeelte bij de meting nooit als capaciteit kan gaan werken, omdat het gedurende de meting dezelfde potentiaal heeft als de omgeving.

De tetrode A 141 is zelf, evenals haar toevoerdraden, omgeven door een blikken, geaard busje en sluit dus electrische invloed naar buiten in de kooi van FARADAY uit, en garandeert tevens een vastgelegde veldenverdeeling binnen de lamp. Alleen de glazen buis, die de roosterdraad geleidt, steekt buiten het busje uit.

1) Nu (1930), brengt Philips een dergelijke speciale lamp in de handel, de electrometerlamp 4060.

Verder is de lamp op een zoo trilvrij mogelijke plaats bevestigd, ruwe trillingen n.l. kunnen veranderingen in anodestroom te voorschijn roepen, doordat de gloeidraad daarbij van plaats verwisselt t.o.z. van het rooster.

Photoelectrisch effect.

Bij het opsporen van de verschillende storingsbronnen werd een zeer eigenaardig photoelectrisch effect opgemerkt. Viel namelijk op het metaalbeslag op de binnenkant van het glas van de radiolamp (wat daarop aangebracht werd om het hoogvacuum te verkrijgen) licht, in schemerdonker, b.v. van een 100-kaars-lamp op 5 m afstand, dan veranderde de anodestroom, duidelijk merkbaar op de galvanometer.

Bij belichting met een booglampje op 1 m afstand bedroeg de afwijking van anodestroom een milliampèrage overeenkomende met $\pm$ 0,1 V roosterspanning. Aan dit effect is wel toe te schrijven de voortdurende onrust van de galvanometer, waaraan een overigens goede opstelling overdag lijdende was. Werd de lamp in donker geplaatst, dan stond de galvanometer volkomen in rust. Dus werd de lamp later altijd eerst zwart geverfd, daarna in de boven beschreven metalen omhulling geplaatst.

Zijn verklaring vindt dit effect wel in het photoelectrisch opgeladen worden van de metaalspiegel, onder de invloed van opvallend licht; deze veranderde electrostatische factor beïnvloedt de electronenstroom op een wijze analoog aan de beïnvloeding van het rooster.

Uit eenige proeven met kleurenfilters bleek, dat het licht van kortere golflengten een grootere invloed heeft; zooals bij photoelectrische verschijnselen bekend is. Rood licht was bijna geheel zonder uitwerking. Violet glas liet de actieve straling bijna geheel door. Belichting met het booglampje op 60 cm afstand gaf de volgende roosterpotentiaal verandering:

TABEL 1.

In donker	0 Volt
In licht	+ 0,24 ,,
In rood licht	+ 0,02 ,,
In violet licht	+ 0,24 ,,
In diffuus daglicht	+ 0,06 ,,

Het rooster wordt positiever, de anodestroom dus grooter, bij belichting.

Verdere apparatuur.

De wip *W4* dient om bij het omschakelen de galvanometer niet aan te groote uitslagen bloot te stellen.

Daar de Philips A 141 slechts 1 V gloeispanning verbruikt, dient de vaste weerstand *GW* om de overige spanning te vernietigen; tevens krijgt daardoor het rooster al 1 V negatieve voorspanning.

Voor de gloeistroomaccu, de accu's van *RS* en *Pot.* en voor *Ac*, werden accu's genomen met een capaciteit van 36 Ah. Daarhet anodestroomverbruik gering is, werd voor de hoogspanningsbatterij een Varta-Accu-blok van 20 V gebruikt, zooals deze voor radiodoeleinden in de handel zijn. In het eerste kwartier, nadat men de stroom aangezet heeft in de lamp en in de verschillende compensatieschakelingen, verandert de instelling van de galvanometer eenigszins, mede het gevolg van de warmteontwikkeling in de lamp; daarna heeft men slechts af en toe nog iets bij te regelen met de variabele weerstand *R*, en laat de stroom *Ia* zich uitstekend met de schakeling *B* vastleggen.

De potentiometer werd gemaakt uit twee precisie-banken van HARTMANN en BRAUN van 11111 Ohm in serie; uit één van de banken waren alle stoppen verwijderd. Met behulp van een bijbehoorende accubatterij, variabel van 2 tot 60 V, konden allerlei spanningen samengesteld worden. Om de werkelijke waarde van de spanning van de potentiometer te leeren kennen, werden af en toe met de wip *W*3 een of meer Westonelementen *W* ingeschakeld en met *Pot.* gecompenseerd.

Bepaling van fig. 11.

Fig. 11 geeft aan het verband tusschen roosterspanning (t.o.z. van het negatieve einde van de gloeidraad) en de anode- en roosterstroom.

De afhankelijkheid *Ia* — *Eg* is gemakkelijk te vinden door aflezing van de mAmpèremeter *A* bij verschillende roosterspanningen. Men kan de anode- en voorroosterspanning nog varieeren, om de steilste karakteristiek uit te zoeken. Het beste echter bleken hier te voldoen spanningen van 16 tot 20 V, aan beide electroden hetzelfde voltage. Moeilijker wordt de bepaling van het verband tusschen *Ig* en *Eg*. Een toch zeer gevoelige galvanometer gaf *Ig* nauwelijks aan.

Daarom bepaalden we *Ig* op de volgende wijze. We stelden de anodestroom bij allerlei roosterpotentialen „kortgesloten" in, en plaatsten een stroomingspotentiaalbatterij met een weerstand van $3{,}6.10^7$ Ohm in de keten.

Met behulp van deze weerstand werd uit de afwijking van de *Ia* de grootte van de *Ig* berekend.

De absolute waarde van Ig is misschien door de groote fouten, die men bij de bepaling van de doorsnede maakt, niet geheel juist; het totale karakter van de lijn, de as snijdend, blijft onveranderd.

Verdere methoden met audion.

In de tijd, die verliep tusschen het uitvoeren van de proeven en het neerschrijven van de resultaten, werd ook door anderen in deze richting gezocht.

R. FÜRTH [1]) publiceerde o.a. een methode, die veel op deze gelijkt. J. GICKLHORN en K. UMRATH [2]) gebruikten deze, evenals FÜRTH om potentialen te meten aan microscopisch kleine objecten. Het nulpunt van de roosterstroom schijnt hun nog niet bekend te zijn, zij compenseeren door ompolen, wat natuurlijk het gevaar meebrengt, het object door de er door heen gaande roosterstroom te veranderen. Ook verschillende andere auteurs trachtten de radiolamp voor potentiaalmeting dienstbaar te maken [3]).

Merkwaardig is de methode van MADELUNG [4]). Deze plaatst een draaicondensator, welke door een motortje gedraaid wordt, in de roosterketen, waarin zich tevens de te meten cel en de potentiometer bevinden. Zoolang compensatie nog niet bereikt is, hoort men in een, in de anodekring geplaatste telefoon, een toon; bij compensatie is deze verdwenen. Zij lijkt op de methode, waarmede BORELIUS [5]) potentialen aan glas en parafine bepaalde.

De hierboven uitgewerkte methode stelde ons in staat de E van de stroomingspotentialen te bepalen met ongekende nauwkeurigheid [6]). Deze verbetering van de potentiaalmeting zou voor ons eerst dan directe waarde hebben, indien ook P en $\varkappa$ met dezelfde precisie te bepalen zouden zijn. In de volgende hoofdstukken is beschreven, hoe we dit trachtten te doen.

---

1) Physik. Z. **28,** 697 (1927).

2) Protoplasma. **4,** 228 (1928).

3) In dit hoofdstuk nog niet genoemde publicaties zijn o.a.
WILLIAMS and WHITENACH. J. Phys. Chem. **31,** (1927).
BUIJTENDIJK en BRINKMAN. Proc. Acad. Sci. Amsterdam **29,** (1926).
BUIJTENDIJK, BRINKMAN en MOOK. Biochem. J. **21,** (1927).
KING. Optical. Soc. Amer. **8,** (1924).
WENDT. Paper Ind. Tech. Papers series **10,** (1927).
POPE en GOWLETT. Journ. Sci. Instruments **4,** (1927).
VOEGTLIN en DE EDS. U.S.A. Public Health Reports **43,** (1928).
Zie ook lit. bij: Methode tot meting van transversale potentialen.

4) Verhandl. deut. physik. Ges. (3) **6,** 14 (1925).

5) Ann. Physik **42,** 1129 (1913); **45,** 929 (1914).

6) De hier boven beschreven methode vond toepassing bij de meting van potentiaalverschillen van slechtgeleidende cellen bij A. B. BOELMAN. Dissertatie. Utrecht. 1929.

Methode voor het geven van een constante druk.

Bij de bespreking van de methode van de stroomingspotentialen zagen wij reeds, hoe het verwekte potentiaalverschil afhankelijk is van de snelheid, waarmede de vloeistof de kapillair doorstroomt, en dientengevolge van de druk, waarmede de vloeistof door de kapillair geperst wordt. In HELMHOLTZ' formule komt $\frac{E}{P}$ voor, waar P de constant gehouden druk voorstelt, die het potentiaalverschil E levert.

Aangezien E met een nauwkeurigheid van 0,3 mV gemeten werd, is het zaak, dat P zoo nauwkeurig mogelijk bekend en constant gehouden wordt. Wat wij noodig hebben is een precisiemanostaat.

De uit vorige publicaties [1]) bekende, in het van 't Hoff-laboratorium gebruikte opstelling voor het geven van drukken tot 1,5 Atm., bestond uit twee verbonden bollen met kwik, waarvan de laagste bol verbonden was met een open manometer en met de ruimte, waarin geperst moest worden. In de onderste bol werd lucht gepompt, totdat het kwik zich grootendeels in de bovenste bol bevond, en deze werd met behulp van een kruk op zoodanige hoogte gebracht, dat de manometer een bepaalde druk aangaf. De lucht in de laagste kolf kon dan op de stroomingspotentiaalbatterij een bepaalde, betrekkelijk constante, druk uitoefenen. Het was echter noodig met de druk de hoogte van het bovenste kwikreservoir steeds bij te regelen, om de druk op de batterij constant te houden, omdat het luchtvolume daar steeds grooter werd.

Met onze hoogere eischen voor het geven van een constante druk, was een onderdehand bijregelen uitgesloten, waarom wij besloten de druk geheel automatisch te geven en te regelen.

Daartoe gebruikten wij de in fig. 13 beschreven opstelling.

Manostaat.

In de cylinder NC bevindt zich gecomprimeerde stikstof, het gas, dat wij met het oog op de CO_2- en electrolytvrije vloeistoffen, als overbrenger van de druk kozen. De stikstof stroomt door het op eenige cm kwik te regelen reduceerventiel R, het natronkalkfilter F en de regelkraan K naar de als gasbuffer optredende 10 L-

1) KRUYT en KRUYT en v. D. WILLIGEN. Loc. cit. blz. 32.

kolf B. Nog mogelijk aanwezige spoortjes CO_2 in de stikstof worden in F gebonden. Vanuit B ontwijkt het gas naar een T-stuk T, waarvan het eene been verbonden is met de manometer M van een bijzonder type, en het andere been leidt naar de vierwegkraan V, die de druk op de kolven van de stroomingspotentiaalbatterij

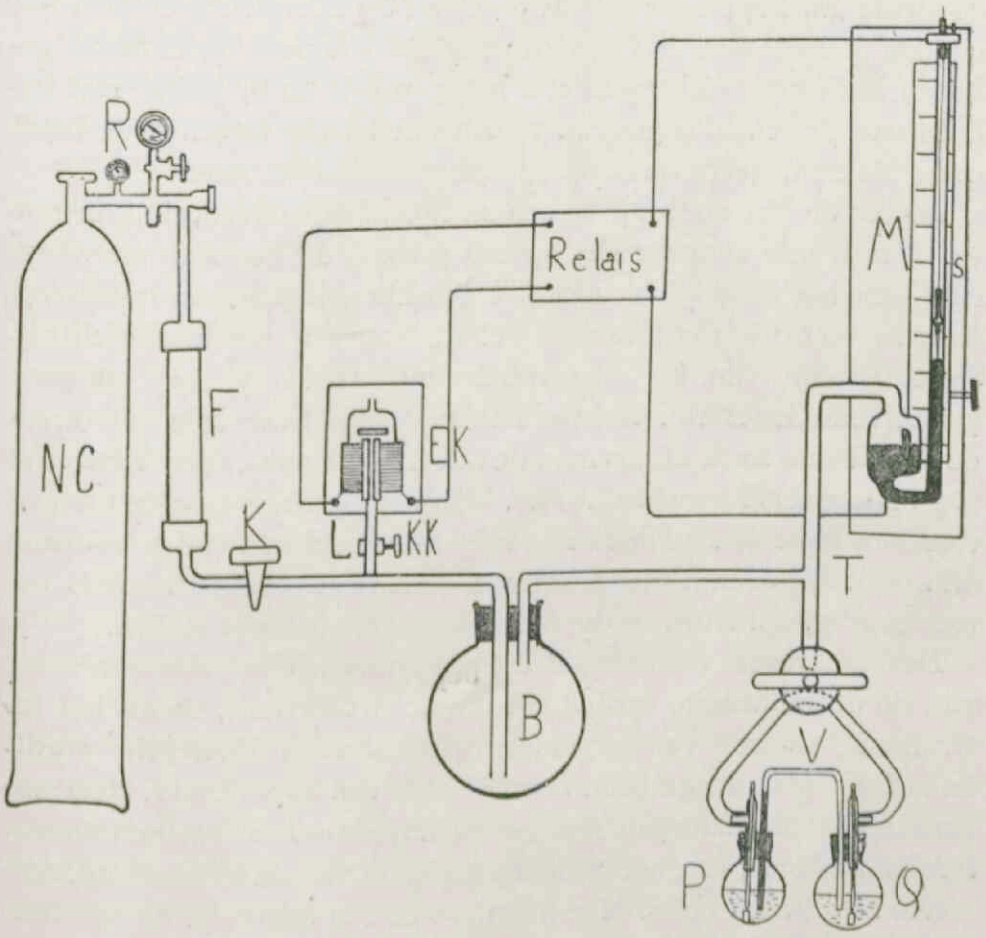


Fig. 13.

beheerscht. Bij de beschrijving van deze batterij (zie ook fig. 9) deelden wij reeds mede, hoe met behulp van een vierwegkraan de druk op een van de kolven gezet kan worden, terwijl gelijktijdig de andere kolf in open communicatie met de buitenlucht staat; en hoe door omdraaien van V, de druk op de kolven verwisseld kan worden.

De open, met kwik gevulde manometer heeft een kort en een lang been. Op het wijde, korte been drukt de stikstof, het lange

been, een barometerbuis, staat in vrije verbinding met de buitenlucht. Perst men in het korte, wijde been, dan zakt het kwik hierin slechts eenige cm, terwijl het in het andere gelijktijdig 1 m stijgt. Een soort peilglas aan het korte been, van dezelfde doorsnede als het lange been, maakt het mogelijk op één enkele schaal *S*, de beide kwikoppervlakten af te lezen. De afleesfout, die men zou maken, indien men het hoogteverschil tusschen verschillend gebogen kwikoppervlakten af zou lezen, wordt nu 0, en het met behulp van de schaal afgelezen verschil in hoogte tusschen de beide oppervlakten, geeft de druk in cm kwik zuiver weer.

Achter de buizen is op de schaal *S* een schaalverdeeling in mm van 1 m lengte aangebracht op een spiegel, die een zeer nauwkeurige aflezing mogelijk maakt. De geheele spiegelschaal is beweegbaar in verticale richting met behulp van een tandradinrichting. De nulstreep van de schaalverdeeling wordt op het onderste kwikniveau ingesteld. Achter het bovenste leest men nu direct de druk in cm kwik af, als men de aflezing uitvoert, terwijl men het oog in de spiegel weerkaatst ziet. Men kan op deze wijze de afstand tusschen twee mm-strepen nog met zekerheid in tienden van mm schatten. Bij kleine veranderingen van druk (eenige mm) is het niet noodig, opnieuw op de onderste nulstreep in te stellen.

De beschreven manometer dient tevens als het stuurwerktuig van de automatische opstelling, die de druk regelt, en als het instrument, waarop een bepaalde drukinstelling afgeregeld wordt. In het verticale lange been bevindt zich een koperdraad, waar onderaan een platinadraad met een scherpe punt is vastgesoldeerd. Een glazen buis, aan het onderste gedeelte van de koperdraad, centreert de platina spits. Met behulp van een schroefje en een fijnregelinrichting boven op het lange been, is de platina punt op iedere hoogte in de buis in te stellen. Onder in de manometer is door het glas een platina contactje gesmolten, dat in het kwik uitkomt. Stijgt nu het kwik in de manometer zoo hoog, dat het tegen de platina spits aankomt, dan maakt dat onderste platina contact verbinding met de koperdraad en is een electrische regulator te construeeren.

In de literatuur zijn verschillende manostaten opgegeven, ook wel met electrische regeling. Altijd echter was een bezwaar, dat door het trekken van een vonk bij het verbreken en bij het sluiten

van het kwikcontact, de kwikoppervlakte in korte tijd versmeerde. Sommigen lieten een metalen schijfje op de kwikoppervlakte drijven, daar waar het contact deze raakte, om de versmering tegen te gaan.

Het audion als relais.

Wij konden deze moeilijkheid weer, dank zij de uitvinding van de triode, oplossen. Behalve als ,,versterker", zooals de radiolamp in wezen bij de potentiaalmeting werkt, kan men n.l. het audion als een traagheidsvrij relais gebruiken, dat op de zwakste electrische stroompjes reageert. Zoo plaatsten wij onze manometer in de roosterkring van een sterke ,,eindlamp" Philips B 406, met 12 V negatieve roosterspanning. Bij verbroken manometercontact geeft het audion een anodestroom van 10 mA, bij gesloten contact 0,5 mA. De stroom van 10 mA is voldoende om een eerste electromagnetisch relais in beweging te brengen, een stroom van 0,5 mA niet. Dit relais werkt weer op een sterkstroomrelais, dat een stroom van 1 A gelegenheid geeft, de electromagnetische kraan *EK* te sluiten.

Door de manometer gaat nu slechts een laadstroom, die het rooster negatief oplaadt; een vonkentrekken of een versmering is nu uitgesloten. Bij verbroken contact is het rooster door een lekweerstand van 10^5 Ohm verbonden met de gloeidraad, zoodat de negatieve lading bij verbreken onmiddellijk af kan vloeien en de anodestroom 10 mA wordt.

De electrische kraan.

De electromagnetische kraan *EK* regelt het constant houden van de druk. De kraan kan de kunstmatige lek *L* (een gummislangetje met een klemkraan *KK*) openen en sluiten met behulp van de electrische stroom, die de relais toevoeren. Ze bestaat uit een in de lengte doorboorde weekijzeren cylindrische kern, omgeven door een solenoide; de kern kan een ijzeren plaatje naar zich toetrekken, als een stroom door de solenoide gaat. Door de doorboring kan de stikstof ontwijken, tenzij het plaatje de opening afsluit. Gesloten is de kraan, wanneer de manometer geen contact maakt; geopend bij geleidende verbinding.

Het constant houden van de druk wordt nu op de volgende wijze bewerkstelligd: het reduceerventiel *R* wordt gesteld op een druk, die eenige cm kwik hooger ligt dan de gewenschte, en de kraan van de stikstofbom wordt geopend. De stikstof stroomt in *B* en in de andere ruimten, en de kwikkolom in de manometer stijgt,

totdat het kwik met de platina punt contact maakt. Hierdoor wordt EK geopend en de overtollige druk ontwijkt, het kwik zakt, tot het contact verbroken is, waardoor de kraan zich weer sluit, het kwik vangt weer aan te stijgen, enz. enz.

Met behulp van het reduceerventiel R, van de kraan K en van de regelbare lek L is de schommeling zoodanig te regelen, dat het contact-verbreken-en-sluiten zoo onmerkbaar wordt, dat de kwikkolom volkomen schijnt stil te staan. Wij kunnen op deze wijze de druk P aflezen en constant houden, met de nauwkeurigheid van 0,1 mm kwik. Daar de platina spits op iedere hoogte tusschen 0 en 100 cm is in te stellen, kunnen wij constante drukken tot 1,4 Atm. verwekken.

Methode tot bepaling van het geleidingsvermogen van vloeistoffen met hooge weerstand [1]).

De bepaling van het geleidingsvermogen $\varkappa$ van onze oplossingen tot 1 m mol met voldoende aan onze E-bepaling evenredige nauwkeurigheid, is geenszins eenvoudig.

In het algemeen meet men geleidingsvermogens met de bekende opstelling van KOHLRAUSCH [2]), ongeveer tot aan de bovenste grens van onze concentraties. Wil men met deze opstelling het geleidingsvermogen van kleinere concentraties bepalen, dan gelukt dit slechts schattenderwijs. Capaciteitseffecten worden merkbaar, het minimum wordt onscherp en vervlakt tot een minimumzone.

Foutenbronnen bij weerstandsmeting.

Op de oorzaken van deze storingen vestigden vooral een aantal Amerikaansche onderzoekers [3]) de aandacht gedurende de jaren 1913 tot 1920. Zij wisten de technische fouten in KOHLRAUSCH' apparatuur aan te wijzen en te verbeteren. Het principe, de meting van weerstanden met behulp van de brug van WHEATSTONE, met wisselstroom en telefoon, bleef onveranderd.

Noemen wij hier eerst eenige van de voornaamste foutenbronnen:

---

1) Zie JANSSEN. Chem. Weekbl. **28,** 242 (1931).

2) KOHLRAUSCH und HOLBORN. Das Leitvermögen der Electrolyte. 2e druk. Leipzig 1916.

3) WASHBURN en medewerkers. J. Am. Chem. Soc. **35,** 177 (1913); **38,** 2431 (1916); **39,** 235 (1917); **40,** 106 (1918); **42,** 1077 (1920).
TAYLER and ACREE. J. Am. Chem. Soc. **38,** 2396, 2403, 2415 (1916).

1° de wisselstroomgenerator.

Het klassieke inductorium zendt een wisselstroom uit van een zeer grillig karakter, een mengsel van tonen en boventonen. Buitendien kan het een asymmetrische polarisatie te voorschijn roepen, zoodat de brug niet volkomen capacitief uitgebalanceerd kan worden, en het voor kan komen, dat voor verschillende tonen het minimum niet op dezelfde plaats ligt. Dan wordt het minimum vlak en onsymmetrisch. Daarom vervingen genoemde onderzoekers het inductorium door allerlei andere wisselstroombronnen. TAYLOR en ACREE [1]) vinden, dat de Vreeland-oscillator het meest het ideaal, een bron van volkomen sinusvormige wisselstroom, nabijkomt. WASHBURN [2]) gebruikt een hoogfrequentie-machine van SIEMENS en HALSKE. Zij krijgen hiermede inderdaad een scherper minimum.

2° de brug.

Bij nauwkeurige metingen moet de meetlat worden vervangen door een „Wisselstroombrug" [3]), met constante en variabele weerstanden.

In sommige gevallen [2]) is ook een z.g. verlengen van de meetlat uitvoerbaar. Worden de weerstanden in de brug belangrijk, dan is een aarden van de brug, een afschermen van de draden van de generator en een bifilair leggen van de draden zonder twijfel noodzakelijk. Verder moeten bij zuivere meting de weerstanden vrij zijn van inductie en capaciteit. Nu zijn de meeste in de handel voorkomende weerstandsbanken wel inductievrij door hun bifilaire winding, maar capaciteitsvrij zijn klossen van hoogere weerstand niet. Bovengenoemde Amerikanen gebruikten daarom als weerstanden Curtis-klossen [4]) en platinafilmweerstanden, die capaciteits- en inductievrij zijn.

3° de telefoon.

In plaats van de gewone telefoon met hooge weerstand, kan men ook een voor een bepaalde toon afgestemde telefoon met hooge weerstand gebruiken, vooral als men eventueele boventonen vreest. Verder kan men op de telefoon een stethoscoop bevestigen,

---

1) Blz. 2396.
2) In het artikel van 1913.
3) JAEGER. Electrische Mesztechnik. 2de druk. Leipzig 1922.
4) CURTIS and GLOVER. Bull. Bur. Standards Vol. 8, No. 3 (1911).

waardoor het luisteren gemakkelijker gemaakt wordt, en een capacitieve beïnvloeding van de brug door het lichaam vermeden wordt.

4° de cel.

Men vindt allerlei cellen in genoemde literatuur beschreven, waarvan de dimensies meestal aangepast zijn aan de te meten weerstanden. Voor metingen in zeer kleine concentraties zijn pipetelectroden in gebruik. Ter verbetering van het minimum worden de electroden geplatineerd. Electrisch kan men de cel beschouwen als een lekke condensator of als een weerstand met een condensator in serie, eventueel nog geshunt door een tweede condensator [1]).

In de brug dient deze capaciteit te worden gecompenseerd, hetzij door een variabele condensator, parallel aan de bekende weerstand, hetzij door een zelfinductie in de tak van de onbekende weerstand. Afhankelijk van omstandigheden en onderzoeker wordt de eerste of de tweede methode toegepast.

Al deze verbeteringen maakten de bepaling van het geleidingsvermogen nauwkeuriger en minder zenuwsloopend. Een uitgebreider overzicht van deze verbeteringen geeft DE LIEFDE in het Chemisch Weekblad van 1924 [2]). Tevens zijn daar besproken de gelijkstroommethoden ter bepaling van het geleidingsvermogen.

Het audion bij weerstandsmeting.

In 1919 verschijnt in een artikel van HALL en ADAMS [3]) het audion in de meting van het geleidingvermogen. Zij gebruiken de radiolamp in versterkingsschakeling tusschen de brug en de telefoon, en verkrijgen hierdoor een scherper minimum; men kan een zeer zwakke wisselstroom (met dientengevolge geringere polarisatie) in de brug gebruiken. Tevens maken zij op de toepassingsmogelijkheid van het audion als *generator van wisselstroom* opmerkzaam.

LORENZ en KLAUER [4]) gebruiken niet een één-, maar een drielampsversterker om het minimum in de brug te beluisteren. Het minimum wordt verbazend scherp, en dient tevens om de balanceering in de brug te controleeren. Zet men in een grafiek de geluidssterkte af tegen de verschuiving op de meetlat, zooals in

---

1) WASHBURN. J. Am. Chem. Soc. **38**, 2433 (1916). Wien. Wied. Ann. **58**, 37 (1896).

2) Chem. Weekblad. **21**, 242 (1924).

3) J. Am. Chem. Soc. **41**, 1515 (1919).

4) Z. anorg. allgem. Chem. **136**, 121 (1924).

fig. 14, dan vindt men zonder versterking een kromme als 1, met versterking een als 2. Wij werkten, zooals verder beschreven wordt, met een tweelampsversterker en verkregen een gelijksoortig, uitstekend minimum.

Het audion als wisselstroombron bij de meting van het geleidingsvermogen wordt o.a. beschreven door WALDEN en ULICH [1]).

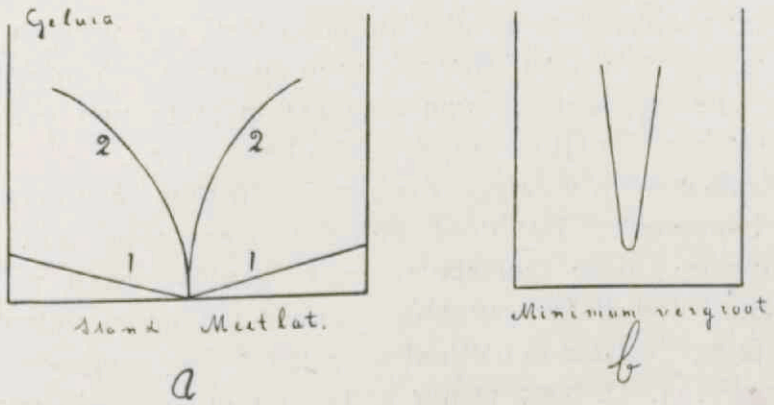


Fig. 14.

Dit is, naast het reeds genoemde gebruik van het audion als Volt- of electrometer, traagheidsvrij relais en versterker, de vierde toepassing, die de radiolamp bij physisch-chemische metingen vond.

In principe komt deze toepassing op het volgende neer: wanneer men een triode combineert met een electrische slingerkring, d.i. een gesloten kring, die een capaciteit en een zelfinductie bevat, op een bepaalde wijze, dan ontstaat in de anodekring een periodische toe- en afname van de anodestroom, waarvan de periode bepaald wordt door de grootte van de capaciteit en de zelfinductie van de slingerkring.

Bij de gewone toepassing in de draadlooze telegrafie of telefonie zijn zelfinductie en capaciteit zoodanig gekozen, dat een wisselstroom van een frequentie 100000 of meer ontstaat. Door vergrooting van capaciteit en zelfinductie is het mogelijk in het gebied der telefonisch hoorbare tonen te komen. ULICH bouwde, met behulp van zeer groote capaciteiten en zelfinducties en een kleine zendlamp, een zender voor ongedempte hoorbare trillingen. Uit

1) ULICH. Z. physik. Chem. **115,** 377 (1925). Zie ook ATEN, BOERLAGE en CANNEGIETER. Chem. Weekblad **26,** 426 (1929).

het verkregen onsymmetrische minimum blijkt echter, dat de trilling niet sinusvormig is [1]). Ook het op gang brengen der lamp is soms moeilijk.

Toen wij een apparatuur voor de meting van het geleidingsvermogen wilden opstellen, beschikten wij noch over een Vreelandoscillator of capaciteitsvrije weerstanden, noch over groote zelfinducties of capaciteiten. Zoo werd het ons doel, met zoo eenvoudig en goedkoop mogelijke hulpmiddelen, een perfecte installatie in elkaar te zetten. Hoe wij er in slaagden een opstelling te bouwen, die weerstanden van 30000 Ohm meet met een nauwkeurigheid van één Ohm, zullen wij nu beschrijven.

De zender. De ideale stroom voor een wisselstroombrug is de sinusvormige, zonder boventonen. Dat door middel van een enkel audion met terugkoppeling deze moeilijk te verkrijgen is, zagen wij reeds. Er is echter een andere methode, die een volkomen sinusvormige stroom levert, en dus het ideaal vervult. Op deze methode maakte ons Dr. W. J. D. VAN DIJCK attent en ontwierp hiervoor het schema.

Met behulp van een draaicondensator van 500 cm en twee, eveneens in iedere radiowinkel verkrijgbare spoelen van kleine zelfinductie, kan men iedere gewone versterkingslamp, teruggekoppeld, z.g. laten genereeren, d.w.z. als zender op laten treden van een wisselstroom van de golflengte der draadlooze telefonie. Door variatie van capaciteit en zelfinductie heeft men de golflengte in de hand.

Plaatst men nu naast dit zendertje een analoog systeem van audion, zelfinductie en capaciteit, en regelt men dit tweede zendertje zoodanig, dat de uitgezonden wisselstroom in frequentie niet veel van de eerste verschilt, dan kunnen beide zenders intefereeren. Verbindt men nu beide kringen op de juiste wijze, dan ontstaat een zweving met een periode van het verschil in frequentie der beide zenders. Verschillen dus de zenders minder dan 50000 trillingen, dan ontstaat een zweving, die in een telefoon hoorbaar te maken is.

---

1) HALL en ADAMS maakten in 1919 er reeds op attent, dat als men het audion met behulp van groote capaciteiten en zelfinducties als zender voor laagfrequente wisselstroom inricht, in de trilling de eerste boventoon aanwezig is.

Deze zweving komt tot stand in de anodekring van één der zenders, die door de lucht gekoppeld, op elkander inwerken. Op de anode-gelijkstroom is de hoogfrequente zweving van laagfrequente periode gesuperponeerd. Laten we deze ingewikkelde stroomcombinatie gaan door een systeem, dat bestaat uit de primaire winding van een ijzerkerntransformator, met hieraan parallel een condensatortje van 0,001 mF, dan gaat de hoogfrequente trilling door de tak, waarin zich het condensatortje bevindt en de gelijkstroom, met de daar uitgespaarde laagfrequente zweving, gaat door de transformator. De ijzeren kern belet de hoogfrequente stroom de doorgang, het condensatortje is voor hoogfrequente wisselstroom slechts een kleine weerstand. Zoodoende ontstaat in de secundaire winding van de ijzerkerntransformator een ongedempte, *laagfrequente, sinusvormige wisselstroom*. De hoogfrequente zweving van laagfrequente periode is dus omgezet in een gewone laagfrequente wisselstroom, maar tevens is hier een wisselstroom ontstaan, waarvan de afkomst, een zweving, er borg voor is, dat we te maken hebben met een *zuivere sinusoïde*.

Met behulp van een derde audion kan men deze, nog zwakke, wisselstroom versterken. Een transformator in de anodekring van deze lamp zendt de wisselstroom naar de brug. Fig. 15 geeft het schema van de schakeling van de zender.

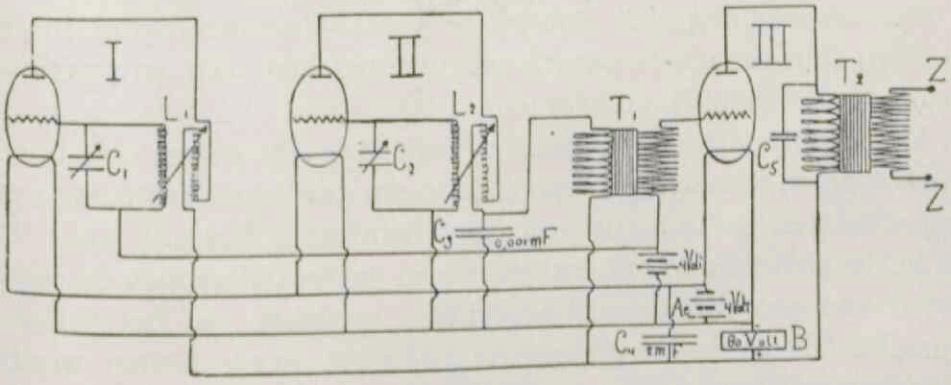


Fig. 15.

Voor de drie in de zender aanwezige lampen gebruikten wij de Philipstriode B 406, een goede versterkingslamp. De lampen ontvingen hun gloeistroom uit de 4 Voltsaccu *Ac*. De 80 Volts Varta-radio-accubatterij *B* leverde de anodestroom.

I en II zijn de schema's van beide hoogfrequente generatoren. Met behulp van de zelfinducties L_1 en L_2, die ieder bestaan uit twee door de lucht gekoppelde zelfinductiespoelen, „Sinus 200 en 300", wier onderlinge afstand te varieeren is, zijn anode- en roosterkring teruggekoppeld. De grootte van deze zelfinducties en van de variabele draaicondensatoren $C1$ en $C2$, van 500 cm, bepalen het trillingsgetal van de beide slingerkringen, die, in de roosterkring aanwezig, de lamp besturen.

Het rooster van I krijgt, in verband met de karakteristiek van de lamp, 4 Volt negatieve voorspanning.

De beide systemen I en II werden ieder zoo dicht mogelijk ineengedrongen, op een ebonieten plaat gemonteerd op een onderlinge afstand van ongeveer 50 cm van elkaar. Ze werken nu op elkaar in als twee stemvorken en in de anodekring van II ontstaat de zweving. Het kleine, vaste bladtincondensatortje $C3$ van 0,001 mF laat de hoogfrequente trilling passeeren, terwijl de gelijkstroom en de laagfrequente golf de primaire winding van de Pye 1 : 6 transformator $T1$ moet passeeren. De secundaire winding van deze transformator is verbonden met de negatieve voorspanning en met het rooster van de derde lamp in versterkingsschakeling, zoodat de secundaire winding van de zich in de anodekring van die lamp bevindende transformator $T2$, 1 : 2,5, de door audion en transformator versterkte wisselstroom in de brug kan sturen.

Ter voorkoming van onnoodige wisselstroomweerstand in de batterij B, is een condensator van 2 mF tusschen accu en positieve pool van de batterij aangebracht.

Met behulp van deze schakeling kan men elke gewenschte hoorbare toon te voorschijn roepen, door een gewijzigde instelling van capaciteit en zelfinductie van de generatoren. Bevindt men zich in het gebied van de onhoorbare tonen en verandert men de capaciteit van een van de trillingskringen zoodanig, dat het verschil tusschen de beide hoogfrequente trillingen steeds kleiner wordt, dan passeert men achtereenvolgens de heele toonladder van hoog naar laag, tot men over trillingen, waarvan men iedere buik afzonderlijk hooren kan, ten slotte komt op een plaats, waar de telefoon zwijgt, omdat de frequentie van de zenders gelijk geworden is. Bij verder doordraaien van de condensator in dezelfde richting, passeert men nu de toonladder in de omgekeerde richting.

Om het mogelijk te maken nauwkeuriger op een bepaalde toonhoogte in te stellen, brachten wij, parallel aan een van de condensatoren van I of II, een fijnregelcondensatortje van 100 cm aan. Met behulp van b.v. stemvorken kan men nu bepaalde toonhoogten opzoeken. Wij werkten bij onze geleidingsvermogenbepalingen met een toonhoogte van ongev. 1000.

Deze zender leent zich er uitstekend voor, geleidingsvermogens te onderzoeken in afhankelijkheid van de hoorbare frequentie; een onderwerp, dat sommige onderzoekers [1]) bestudeerden. In het experimenteele gedeelte hierover meer; wij vonden in het algemeen, dat de frequentie-invloed van hoorbare tonen zeer gering is.

De brug.

Van de transformator $T2$ leidden twee in elkander gewonden draden, de wisselstroom naar onze wisselstroombrug. Zie fig. 16.

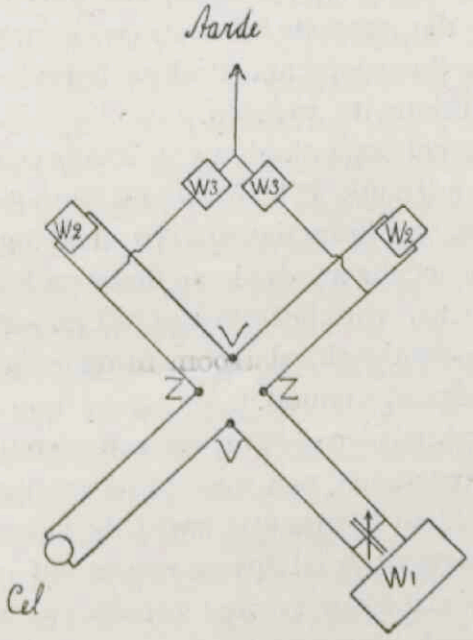


Fig. 16.

Deze was opgesteld als een brug van GIEBE [2]). Het centrum werd gevormd door vier contacten op een onderlinge afstand van 5 cm in een vierhoek. Van uit dit centrum gingen in vier richtingen in het horizontale vlak de parallel gelegde draden naar de vier te

1) B.v. EASTMAN. J. Am. Chem. Soc. **42**, 1648 (1920).
2) JAEGER. Electrische Mesztechnik. 2de druk blz. 369.

vergelijken weerstanden. De draden van de zender werden verticaal van boven af naar de contacten Z gevoerd, de draden naar de telefoon werden eveneens verticaal van V naar onderen afgevoerd.

Zoo verkregen we zonder bijzondere afscherming een brug, waarvan de onderdeelen elkaar niet konden beïnvloeden.

Om capaciteitseffecten tegen te gaan, pasten we de methode van de indirecte aarding toe en voerden we de brug symmetrisch uit. Dit laatste had tevens het voordeel, dat we de weerstand van de cel direct konden aflezen op de variabele weerstandsbank $W1$. Daartoe maakten we de in fig. 16 geteekende weerstanden $W2$ en $W2$ zorgvuldig aan elkaar gelijk (Ongev. 5000 Ohm). Ook $W3$ en $W3$, constante weerstanden van ongeveer 5000 Ohm, waren aan elkaar gelijk, en het punt tusschen de beide klossen was met de aarde verbonden. Hiermee bereiken we, dat de punten V, de contacten, die naar de telefoon en de versterker gaan, indirect geaard, en dus niet capacitief te beïnvloeden zijn. Zoo is er geen fout minimum te vreezen.

De capaciteitsvrije weerstanden.

Aangezien onze cel weerstanden tot 70000 Ohm had, moest de variabele weerstandsbank $W1$ tot 70000 Ohm kunnen aangeven, en wel capaciteits- en inductievrij. Wij slaagden erin een dergelijke bank te vervaardigen, dank zij de vriendelijke medewerking van prof. G. Holst, van het Physisch Laboratorium der N.V. Philips Gloeilampenfabriek, die ons daartoe een stuk gespiraliseerd weerstandsdraad afstond.

Bedoelde weerstandsdraad was op een garen draad gespiraliseerd en had, opgewonden, een weerstand van ongeveer 2300 Ohm per cm. In een klein vlammetje werd de kern er uit verbrand, de uiterst fijne metaalspiraal tot ongeveer vijf maal de oorspronkelijke lengte uitgetrokken, en met behulp van deze draad werd een weerstandsbank geconstrueerd, welke 12 aftakkingen van 3000, 300 en 30 Ohm had. De laatste 30 Ohm konden met behulp van een schuifweerstandje afgelezen worden. Weerstanden van grooter dan 40000 Ohm konden gemeten worden door voor de bank een weerstand van dit draad van 30000 Ohm te plaatsen. Zoo konden wij dus iedere weerstand tot 70000 Ohm samenstellen, en was het mogelijk de cel bij de hoogste weerstanden te compenseeren.

Ook de klossen van 5000 Ohm, $W2$ en $W3$, maakten wij uit dit

draad. De doorsnede van de spiraliseering was zoo gering, en de afstand van de windingen tot elkaar zoo groot, dat we geen zelfinductie of capaciteit behoefden te vreezen. Zoo ontstond dus een brug, die afgezien van de daarin gebrachte capaciteiten, vrij van zelfinductie en capaciteit was.

Aangezien iedere geleidingsvermogencel een zekere capaciteit heeft, hetzij electrostatisch, hetzij afkomstig van de dubbellagen op de electroden, hetzij een schijnbare polarisatiecapaciteit, is ter compensatie van deze capaciteit in een andere tak van de brug ook een condensator noodig. Wij gebruikten hiertoe, parallel aan $W1$, een draaicondensator van 1000 cm². De telefoon zal eerst dan zwijgen, als de brug zoowel capacitief als volgens de weerstand uitgebalanceerd is.

De weerstandsbank $W1$ en de weerstanden $W2$ en $W3$ werden geijkt met gelijkstroom en een galvanometer. Na een jaar werd de bank nog eens over geijkt, de weerstanden waren hoegenaamd niet veranderd. Volgens de verzekering van Prof. HOLST was de temperatuurscoëfficiënt van het gebruikte draad gering.

De versterker en de telefoon.

Gezien de goede ervaring van ADAM en HALL, en LORENZ en KLAUER, schakelden wij tusschen de brug en de telefoon een twee-lampsversterker. Wij brachten op deze wijze het minimum als het ware onder de microscoop. Zie fig. 14.

Het is met onze opstelling in het geheel niet noodig, zooals LORENZ en KLAUER deden, het minimum te objectiveeren (zij gebruikten een inductorium als wisselstroombron en zochten de minimum geluidssterkte op); wij hebben slechts met weerstandsbank en condensator het punt op te zoeken, *waar de telefoon zwijgt*, een manipulatie, die uitgaande van een willekeurige stand van $W1$ en C, in eenige seconden uitvoerbaar is, als men eenvoudig om beurten de knoppen van $W1$ en C naar de kant van minder geluid draait.

Dit volstrekte zwijgen is het beste kriterium voor de juistheid van de gegeven opstelling en voor de juistheid van de gemeten weerstand. Iedere onjuistheid, ieder niet uitgebalanceerd zijn van de brug, komt onmiddellijk in het minimum voor den dag. Zooals reeds vermeld werd, leest men zonder de minste moeite het punt van zwijgen met een nauwkeurigheid van 1 Ohm op de 30000 Ohm af. In tegenstelling met de vermoeiende beluistering en

extrapolatie van het minimum bij de gewone brug van KOHLRAUSCH, wordt de bepaling van het geleidingsvermogen een aangename bezigheid.

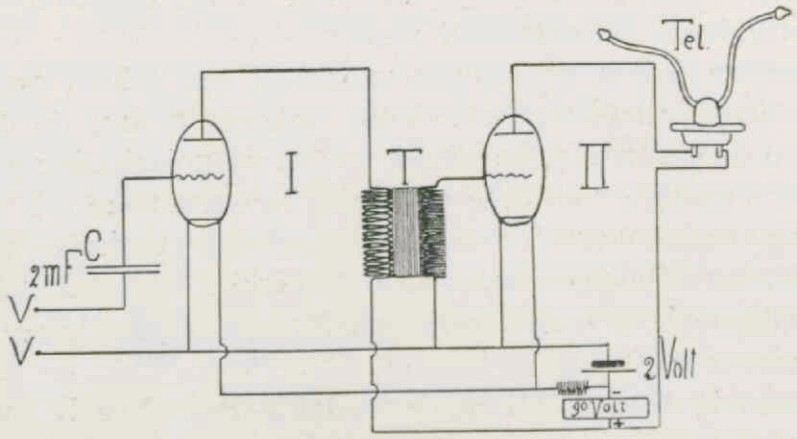


Fig. 17.

De versterker (fig. 17) bestond uit twee in versterkingsschakeling, door een transformator Pye 1 : 6 gekoppelde Philips A 110 lampen, waarbij de telefoon zich bevond in de anodekring van de tweede lamp. Een 2 Volts accu leverde de gloeistroom, een 90 Volts droge batterij de anodestroom. De eene van de brugcontacten *V* komende draad werd verbonden met de gloeidraad, de andere door een condensator *C* van 2 mF met het rooster van de eerste lamp. Deze condensator verhindert de doorgang van een eventueele roostergelijkstroom en belet, dat de cel zich zou kunnen polariseeren.

De gebruikte hoogweerstandstelefoon had een resonantiemaximum bij een toonhoogte van ongeveer 1000. Op de telefoon was gekit de eene helft van een stethoscoop, het gedeelte met de oorbuizen, wat de beluistering van het punt van zwijgen vergemakkelijkte; geluiden uit de omgeving stoorden nu minder. Een aanraking van de telefoon met het lichaam zelf werd op deze wijze tevens vermeden.

De cel. De bij bijna al onze geleidingsvermogenbepalingen gebruikte cel had de vorm van een pipetelectrode. In de pipet waren aangebracht, met behulp van in het glas gesmolten platina draadjes, twee stevige rechthoekige platina plaatjes van 1 bij 4 cm, de elec-

troden, op een onderlinge afstand van 1 tot 2 mm. De weerstand van deze cel, gevuld met 0,001 n *KCl* oplossing, was 228 Ohm bij 25°, zoodat de celconstante 0,03406 werd. Gevuld met dubbelgedistilleerd water was de weerstand van 30000 tot 50000 Ohm.

De geheele cel was geblazen van moeilijk smeltbaar Jenaglas, waarin de electroden met veel moeite, ten slotte met behulp van de gas-zuurstofvlam, vrij van lekken ingesmolten werden.

Vóór het gebruik werd de cel met koningswater gereinigd. De electroden werden *niet geplatineerd*. Het minimum was bij alle concentraties uitstekend.

Platineering brengt immers het gevaar met zich mede, dat geadsorbeerde electrolyten afgegeven worden. Hiervan hadden wij geen last. Integendeel maakten wij kennis met een ander effect, n.l. dat, indien men zulk een uit platina en Jenaglas bestaande cel vult met dubbelgedistilleerd water, de weerstand met de tijd toeneemt! In 24 uur was soms de weerstand 50 % gestegen. Wij schrijven dit toe aan de adsorptie van de laatste in het water aanwezige ionen, door het platina en door het glas [1]). Daarom werd altijd spoedig na de vulling het geleidingsvermogen bepaald.

De vulling van de pipet met de vloeistoffen uit de stroomingspotentiaalbatterij eischte een bijzondere zorg. Dit gebeurde terwijl weer stikstof in de kolven geleid werd.De viermaal omgebogen steel van de pipet kon direct in de stroomingspotentiaalbatterij gebracht worden. Eerst werd eenige tijd de vloeistof door de pipet geheveld, daarna vond pas de vulling plaats.

De electrostatische capaciteit van de cel was bij hooge weerstanden of bij kleine concentraties dus, gering. Naarmate het geleidingsvermogen grooter werd, steeg ook deze capaciteit; in de hoogste concentraties (0,001 n) moest naast de draaicondensator van 1000 cm een groote bladtincondensator geschakeld worden, om de telefoon te laten zwijgen. Is dit het gevolg van het in elkaar gedrukt worden van de diffuse dubbellagen op het platina bij hoogere concentratie? Een quantitatief onderzoek in deze richting lijkt ons gewenscht en interessant.

De uitvoering van de meting.

De metingen van de stroomingspotentialen voerden wij uit bij

1) Parker. J. Am. Chem. Soc. **45**, 1366 (1924), constateert ook het grooter worden van de weerstand met de tijd in zijn weerstandsvat.

kamertemperatuur. De temperatuursinvloed hierop is tamelijk gering, en het is practisch bijna onuitvoerbaar de stroomingspotentiaalbatterij, kapillair, enz. op constante temperatuur te houden in een thermostaat. Anders is dat bij het geleidingsvermogen, waar de temperatuurscoëfficiënt gemiddeld 2,2 % per graad is. Onze geleidingsvermogenmetingen werden dan ook uitgevoerd bij een constante temperatuur, n.l. 25.00°. Met behulp van een zeer gevoelige gasregulator en een roerder werd de geisoleerd opgestelde waterthermostaat, waarin de cel zich bevond, op deze temperatuur gehouden.

Een temperatuurseffect, afkomstig van de warmte, die door de wisselstroom in de cel ontwikkeld werd, hebben wij nooit kunnen vaststellen. De zendstroom is te gering hiervoor. De versterker maakt het mogelijk met zeer weinig energie in de brug te kunnen werken; ook polarisatie wordt op deze wijze gereduceerd tot een minimum.

Dank zij deze voordeelen en de eenvoudige aflezing, vond deze opstelling in de biologie reeds toepassing. C. VAN DILLEWIJN [1]) maakte er gebruik van, eveneens Prof. Dr. E. VAN SLOCHTEREN en M. PINKHOF in Lisse. Men kan het geleidingsvermogen van cellen of weefseldeelen ermede bepalen, zonder dat men kans loopt, het object door de stroom te beschadigen.

Methode van meting van transversale potentialen.

Zooals reeds werd vermeld, bepaalden wij naast tangentiale potentialen ook transversale potentialen en wel aan hetzelfde object, waaraan de stroomingspotentialen bepaald waren: Jenaglas 59 III.

De glaselectrode. Men kan n.l. glas, dat een zeer klein, maar toch een zeker geleidingsvermogen heeft, als electrode gebruiken. Daartoe wordt het glas de vorm gegeven van een zeer dun vliesje, b.v. een uitgeblazen bolletje. Een kant van het vliesje is in aanraking met een constante geleider, een electrolytoplossing; de andere kant van het vliesje fungeert tegen te meten oplossingen als electrode. De vloeistoffen aan beide zijden van het glasvliesje kunnen door hulpelectroden

1) Die Lichtwachstumsreactionen von Avena. Dissertatie. Utrecht. 1927.

afgeleid worden. Zoo ontstaat een cel, waarvan de e.m.k. gemeten kan worden. Het potentiaalverschil van deze cel is de algebraïsche som van de potentiaalsprongen aan de beide zijden van het glas en van die aan de beide hulpelectroden. Varieeren we nu de vloeistof aan de electrodekant van het glas, dan verandert slechts één van de vier potentiaalsprongen, en kunnen we de verandering van deze glaselectrodepotentiaalsprong als een verandering van e.m.k. van de cel waarnemen. De absolute waarde van deze potentiaalsprong aan het glas is echter, zonder meer, niet bekend.

De eerste, die mededeeling deed over het gebruik van glas als tusschenwand in een dergelijke cel, was HELMHOLTZ in zijn beroemde lezing voor de Royal Society „The modern development of Faraday's conception of electricity" [1]). Met GIESE had hij een Danielcel geconstrueerd met een dunne glaswand tusschen $ZnSO_4$ en $CuSO_4$ oplossing, die zich als een Danielcel van groote weerstand gedroeg.

Daarna schrijven MEYER [2]) en CREMER [3]) over de glaselectrode; het eerste systematische artikel over de glaselectrode is echter van HABER en KLEMENZIEWICZ [4]).

Als glaselectrode gebruikten de laatsten een uiterst dun uitgeblazen kolfje van zacht Thüringerglas, van binnen gevuld met electrolytoplossingen. Dit kolfje werd gedompeld in b.v. een 0,1 n zuuroplossing, welke geneutraliseerd en daarna alkalisch gemaakt werd; of in een 0,1 n alkalioplossing,die omgekeerd werd aangezuurd, terwijl tegelijkertijd het potentiaalverschil van de cel bepaald werd. HABER en KLEMENZIEWICZ vonden een zeer groot verschil in potentiaal van de cel tusschen de waarden bij zure en bij alkalische vulling. Volgens hen gedraagt het glas zich bijna geheel als een waterstofelectrode. Zetten zij het aantal cm^3's gebruikt alkali of zuur in een grafiek af tegen het gemeten potentiaalverschil, dan ontstaat een bilogarithmische kromme. De bij een waterstofelectrode te verwachten factor van 57,5 mV potentiaalverschil, bij een 10 maal grooter worden van de waterstofionenconcentratie, gaven deze lijnen aan glas niet geheel. Een kolfje

1) J. Chem. Soc. **39**, 292 (1881) of Ges. Abh. III, 52, (1895).
2) Wied. Ann. **40**, 244 (1890).
3) Z. Biol. **29**, 562 (1906).
4) Z. physik. Chem. **67**, 385 (1909).

van Jenaglas 397 III gaf, op dezelfde wijze onderzocht, nog kleinere waarden voor de factor.

In 1914 doet BORELIUS metingen van glas [1]), en in 1920 melden FREUNDLICH en RONA [2]), dat hun waarnemingen aan glaskolfjes met de resultaten van HABER en KLEMENZIEWICZ overeenstemmen.

Gedurende de jaren 1923—'25 verschenen echter een aantal artikelen van HOROWITZ en medewerkers [3]) over de electrodepotentialen van een aantal glassoorten, die vergaande afwijkingen van het door CREMER en H. en KL. gevonden gedrag constateerden, in het bijzonder aan eenige resistente Jenaglassoorten.

Zij onderzochten het gedrag van hun glassoorten t.o.z. van zuren en alkalien op dezelfde wijze, als H. en Kl. dit deden, n.l. door bijtitratie. Bij Jenaglas 59 III is de factor in het zure gebied 39 tot 26 mV geworden, inplaats van 57,5 mV. In het alkalisch gebied werd ze negatief, er is geen sprake van een bilogarithmisch verloop meer. In plaats van te stijgen met toenemende alkaliteit, daalt de potentiaal. De andere Jenaglassoorten gaven analoge afwijkingen.

Brachten zij een *NaCl* oplossing om de electrode, dan gaf verdunnen van deze oplossing ook verandering van potentiaal. HOROWITZ concludeerde hieruit, dat deze glassoorten niet alleen als waterstofelectrode, maar ook als electrode voor andere ionen, die in het glas voorkomen, zouden fungeeren. Glas zou op deze wijze *Na*, *K* en *Zn* electrode worden.

Zijn experimenten werden voor Jenaglas 16 III bevestigd door FREUNDLICH en ETTISCH [4]). Deze bepaalden ε en ζ aan dit glas bij sterk varieerende concentraties, en vonden, evenals de vorige auteurs, een afhankelijkheid van de thermodynamische potentiaal van de zoutconcentratie, welke zij met „Austauschadsorption" verklaarden.

---

1) Ann. Physik. (4), **45**, 929 (1914).

2) Sitz. Preuss. Akad. Wiss. **20**, 397 (1920).

3) HOROWITZ. Z. Physik. **15**, 369 (1923); Z. physik. Chem. **115**, 424 (1925). HOROWITZ, ZIMMERMANN en SCHNEIDER. Sitz. Akad. Wiss. Wien. II*a* **134**, 335 en 355 (1925). SCHILLER. Ann. Physik. (4) **74**, 105 (1924).

4) Z. physik. Chem. **116**, 401 (1925).

Verder hield een aantal onderzoekers [1]) zich bezig met de studie van de glaselectroden, om deze te kunnen gebruiken voor pH bepaling en voor biologische waarnemingen, waar dikwijls geen gewone waterstofelectrode gebruikt mag worden. In het algemeen komen zij tot de conclusie, dat men het beste de waterstofelectrode benadert met een gewoon, zacht, boorzuurvrij glas. MAC. INNES [3]) beveelt aan een glas, dat bestaat uit 72 dln SiO_2, 22 dln Na_2O, en 6 dln CaO.

De vorm van de glaselectrode was dikwijls die volgens CREMERS, een uitgeblazen glaskolfje. KERRIDGE [2]) echter nam een glazen bolletje, waarvan de wand op één plaats naar binnen uitgeblazen was; MAC INNES [3]) gebruikte een glazen buisje, waarop hij een uiterst dun glasvliesje had vastgesmolten.

Wij gebruikten bij de meting van transversale potentialen dezelfde glasbuisjes van Jenaglas 59 III, als bij de vervaardiging van onze kapillairen dienst gedaan hadden. Van de 6 tot 8 mm wijde buis werd ongeveer 18 cm afgesneden, een van de kanten werd dicht- en daarna tot een bolletje uitgeblazen. Het bolletje werd in- en uitwendig eenige tijd in salpeterzuur gereinigd, waarna het eenige uren in dubbelgedistilleerd water werd geplaatst. Nu werd de steel uitwendig geparafineerd en het bolletje aan een zijden geparafineerde draad geisoleerd opgehangen. Inwendig werd het gevuld met een vloeistof van constante samenstelling, bij de meeste metingen de phosphaat-citraat buffer van pH 4,0 bevattende 0,1 n *NaCl*; uitwendig werd het bolletje ondergedompeld in de vloeistof, waarvan wij het potentiaalverschil tegen de glaswand wenschten te kennen. Deze vloeistof bevond zich in een bekerglaasje, onder het opgehangen kolfje. De vloeistof in het bekerglaasje was door middel van een dun uitgetrokken agarheveltje afgeleid naar een geisoleerd opgesteld bakje met verzadigde NH_4NO_3 oplossing, waarin een 0,1 n kalomelelectrode stond, terwijl een in het kolfje gestoken zilverdraad de andere pool van de cel vormde. Aangezien

1) HUGES. J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2860 (1922). J. Chem. Soc. 1928 I, 491. v. STEIGER. Z. Electrochem. **30**, 259 (1924). BROWN. J. Sci. Instruments **2**, 12 (1924). Zie CLARK. The determination of Hydrogen Ions. Londen 1928.

2) Biochem. J. **19**, 611 (1925). J. Sci. Instruments **3**, 404 (1928).

3) J. Amer. Chem. Soc. **50**, 29 (1930). Met Dole. Ind. Eng. Chem. (Anal. Edit). **1**, 57 (1929).

deze twee electroden een constante potentiaalsprong geven, en de diffusiepotentiaal te verwaarloozen is, levert het potentiaalverschil van de cel de som van de potentiaalsprongen aan weerszijden van het glas vermeerderd met de constante op. Alle metingen werden verricht in een bad met parafineolie bij 25,0°.

De potentiaalmeting.

De meting van deze potentiaalverschillen geschiedt meestal met behulp van een electrometer of een quadrantelectrometer. Al heeft het uiterst dunne glaslaagje een zeker geleidingsvermogen, de meting blijft een potentiaalmeting met hooge weerstand.

Het lag voor de hand om onze ,,methode tot potentiaalmeting van cellen met hooge inwendige weerstand" ervoor te gebruiken.

Deze metingen werden uitgevoerd in de laatste jaren op het laboratorium van de Lijm- en Gelatinefabriek te Delft, met behulp van de Philips electrometerlamp 4060 en één versterkingstrap. Bij toepassing van deze lamp, die een zeer geringe roosterstroom heeft, vervalt de noodzakelijkheid van gebruik van het roosterstroomnulpunt.

In de laatste jaren werd van verschillende zijden getracht het audion dienstbaar te maken voor het gebruik bij de glaselectrode voor pH bepalingen. Een schakeling met behulp van twee lampen, hoofdzakelijk zoo geconstrueerd om de verandering in anode en roosterstroom van de lamp automatisch te compenseeren, geeft STADIE [1]). HARRISON [2]) gebruikt de electrometerlamp van Philips Radio, evenals ELEMA[3]). Zie verder de op blz.51 genoemde schrijvers.

Het hoeft geen nadere vermelding, dat men bij deze meting de meest strenge isolatiemaatregelen moet nemen. Uitgekookte paraffine en parafineolie bleek ons altijd een uitstekend isolatiemateriaal.

Theorie van de thermodynamische potentiaal ε.

Het is onmogelijk in dit korte bestek, een volledig overzicht te geven van de theorie van transversaal gemeten potentialen; wij zullen ons hier beperken tot de voornaamste feiten, en in het bijzonder tot de theorie van ε potentialen aan glas.

Weer was het HELMHOLTZ, ,,the intellectual giant" (MAXWELL), die mede de grondslagen legde van de theorie van de transversale potentiaal. Aan hem danken we behalve de reeds genoemde gedachten, de verklaring van het maximum van LIPPMANN'S

1) J. Biol. Chem. **83**, 477 (1929).
2) J. Chem. Soc. **1930**, 1528.
3) Chem. Weekbl. **28**, 219 (1931).

kapillairelectrometerkromme, en verder de thermodynamische theorie van de elementen en van de concentratiecellen.

Terwijl de eerste categorie de absolute waarde van de grensvlakpotentiaalsprong tracht te benaderen, houdt de tweede categorie zich bezig met de verandering van e.m.k. van cel of electrode in afhankelijkheid van de concentratie, zonder zich voor de absolute waarde van de potentiaal te interesseeren.

Zoo geeft HELMHOLTZ [1]) in 1877 een methode om de e.m.k. van een concentratiecel uit te drukken in o.a. de dampdrukken van de gebruikte oplossingen. Na de toepassing van de gaswetten door v. 'T HOFF op verdunde oplossingen, kon NERNST [2]) voor HELMHOLTZ' dampdrukformule een eenvoudiger vorm vinden. Hij berekent de e.m.k. met behulp van ,,osmotische drukken". In hetzelfde artikel voert hij zijn zoo bekend geworden ,,Lösungstension" in, de druk, waaronder de electrode-ionen in de oplossing geperst zouden worden, als ,,verklarende oorzaak" van het optreden van electrodepotentialen. Hij zegt hierover: ,,Ob man zur Erklärung derselben, wie Herr v. Helmholtz es thut, den Metallen eine spezifische Anziehung der Elektrizität zuschreibt, oder, wie es von Herrn G. Wiedemann [3]) geschehen ist, anziehende Kräfte zwischen den Metallen und den Jonen des Elektrolyten in Wirksamkeit treten lässt, oder wie ich es hier gethan habe, annimmt, dass die Metalle ihre Jonen, durch dem gewöhnlichen Dampfdruck analoge Kräfte, in die Lösung hineinzutreiben suchen, ist vielleicht nicht so wesentlich".

De zuivere thermodynamische afleiding van de formule van NERNST, onafhankelijk van een voorstelling van osmotische druk, geeft VAN LAAR [4]) op grond van de theorie der thermodynamische potentiaal. Deze afleiding verduidelijkt ons de beteekenis en de afhankelijkheid van de integratieconstante. SMITS [5]) spreekt van metaalionenoplosbaarheid inplaats van Lösungstension.

NERNST [6]) en VAN LAAR [7]) behandelen de optredende potentiaal-

1) Wied. Ann. **3**, 201 (1877). Ges. Abh. I, 840.
2) Z. physik. Chem. **4**, 129 (1889).
3) Electrizität. **1**, 251 (1882).
4) Chem. Weekblad. **2**, 653 (1905).
5) Verhandel. Akad. Wetenschappen Amsterdam **14**, 859 (1906).
6) Z. physik, Chem. **9**, 137 (1892).
7) Verhandel. Akad. Wetenschappen Amsterdam **11**, 485 (1903); Arch. Neerl. (2) **8**, 226 (1903).

verschillen aan de phasengrens van twee, met elkaar in moleculair evenwicht staande, systemen.

HABER [1]) bouwt op de grondslag van NERNST, als eerste, een theorie van de glaselectrode op. Hij neemt aan, dat de buitenkant van het glas, die min of meer gezwollen is, water bevat in een bijzondere toestand. Gaat hij nu van de veronderstelling uit, dat in die watergrenslaag de concentratie van *H* en *OH* ionen constant is, dan ontstaat een formule, analoog aan die van NERNST voor de electrodepotentialen. De glaselectrode zou een waterstofelectrode zijn met gewijzigde ,,Lösungstension". Ook leidt HABER een formule af voor het geval, dat slechts het product van de *H* en *OH* ionenconcentratie in de watergrenslaag constant is. Nu ontstaat, evenals in het vorige geval, een bilogarithmische kromme; slechts bereikt de factor niet de waarde van 57,5 mV.

Andere verklaringswijzen.

Tot 1923 blijft HABER's theorie onbestreden. Maar nu verschijnen de reeds aangehaalde stukken van HOROWITZ en medewerkers. Ze vinden bij hardere glassoorten allerlei afwijkingen van het gedrag als waterstofelectrode, vooral in het alkalische gebied, en verklaren deze afwijkingen op de volgende wijze.

Glas kan op drieërlei manier als electrode fungeeren. 1° als electrode voor een ion, dat in het glas voorkomt, b.v. als *Na* electrode. 2° als ,,Austausch" electrode, d.i. als electrode voor een ion, dat in de vloeistof voorkomt en dat door ,,Austausch" door het glas opgenomen wordt. 3° als mengelectrode, d.i. als electrode met gemengde eigenschappen van 1° en 2°.

HOROWITZ rangschikt het gedrag van glas als waterstofelectrode, evenals het gedrag van glas als zilverelectrode in een oplossing van zilvernitraat onder 2°. Het *H* en het *Ag* ion zouden door het glas door omruiling tegen b.v. *Na* verkregen zijn. Is dit eenmaal gebeurd, dan werkt het glas volgens b.v. SCHILLER als een metaalelectrode van bepaalde ,,Lösungsdruck", geheel volgens NERNST's voorstelling. SCHILLER wil zelfs de glassoorten volgens die ,,Lösungsdruck" karakteriseeren. Het gedrag van iedere glassoort is, afhankelijk van de samenstelling, door 1°, 2° of 3° te beschrijven.

Als we nu het werk over electrodepotentialen na HELMHOLTZ

1) Z. physik. Chem. **67**, 385 (1909).

overzien, dan valt het op, hoe weinig in de laatste 40 jaar gewerkt is langs de door HELMHOLTZ aangegeven weg, koördinatie van materie en krachten in de ruimte. GOUY [1]) en CHAPMAN [2]) behooren tot de weinigen, die zich op dit gebied begeven hebben.

Misschien is NERNST's voorstelling van Lösungstension hieraan schuld. In vele gevallen werd de practijk bevredigd door de logarithmische voorstelling, en de interesse voor het mechanisme verflauwde. Toch lijkt ons HELMHOLTZ' gedachte, die als motto boven het eerste hoofdstuk staat, voorloopig nog het uiteindelijk doel van de natuurwetenschappen, en dus ook hier ons doel.

Een ruimtelijke voorstelling is wel een van de meest fundamenteele voorstellingen, die een wezen zich maken kan, en ze is o.i. te verkiezen boven secundaire voorstellingen als „Lösungstension" en osmotische druk; en zelfs boven een thermodynamische voorstelling, die immers nooit meer kan verklaren, dan wat wij er van te voren inlegden, en zeker het mechanisme in het midden laat.

Maar buitendien is het geheel niet zeker, of de „Lösungstension"-voorstelling, een analogon van de drukvoorstelling, het mechanisme naar de werkelijkheid benadert. WIEDEMANN'S verklaring, waarbij aan een wisselwerking van electrode en vloeistofionen gedacht wordt, lijkt ons b.v. aannemelijker. Drukwaarden van 10^{50} en 10^{-36} Atm., die zich in water, maar niet in lucht manifesteeren, lijken nu eenmaal niet zeer reëel. We moeten nu voorloopig C terugbrengen tot haar oorspronkelijke beteekenis, een integratieconstante.

Wil men een physische voorstelling gebruiken, dan zouden wij als physisch analogon, ionenadsorptie (verdeeling) als grondslag willen aannemen. Maar hierover meer in het laatste hoofdstuk.

Ontkend kan echter niet worden, dat de populaire begrippen „Lösungstension" of osmotische druk van NERNST een groote meesleepende werking gehad hebben.

---

1) Loc. cit. blz. 7.
2) Phil. Mag. **25**, 475 (1913).

III — EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Een experimenteel bepaalde lijn kan in zijn veelheid van punten het materiaal leveren, dat beslist is over de juistheid van een toe te passen theorie.

Voorproeven over stroomingspotentialen.

Toen wij eenmaal beschikten over de beschreven nauwkeurige methoden en opstellingen ter bepaling van electrische potentiaal en weerstand, kwam vanzelf aan de orde een onderzoek naar de reproduceerbaarheid van stroomingspotentialen. De verfijnde methoden leenden zich daartoe uitstekend. Iedere afwijking wordt onmiddellijk zichtbaar op de galvanometer, en na eenige ervaring weet men dikwijls aan de manier, waarop de afwijking naar voren komt, al de oorzaak. Contactpotentialen aan glas zijn niet zoo constant en reproduceerbaar als de potentialen aan omkeerbare electroden. Bij onze glas-potentialen overtrof de nauwkeurigheid van de electrische meting steeds de reproduceerbaarheid van de optredende contactpotentiaal. Niet, omdat door inconstant-zijn de stroomingspotentiaal niet nauwkeurig te meten valt, integendeel, de stroomingsstroom is even stabiel als ieder normale galvanische stroom, maar omdat de optredende potentiaalverschillen min of meer afhankelijk zijn van voorbehandeling en tijd; wel in geringe mate, maar toch in voldoende mate om een uitvoeriger onderzoek noodzakelijk te maken.

Een stroomings-potentiaal-meting.

Als we een stroomingspotentiaalmeting gaan uitvoeren, is de batterij geplaatst tusschen rooster en potentiometer, de vloeistof in beide flesschen staat even hoog, en de beide Pt-electroden zijn kortgesloten. De lamp A 141 brandt reeds 15 min., zoodat de anodestroom practisch geheel constant is. De manostaat is ingesteld op een bepaalde druk, maar levert nog geen gas. Nu wordt met

kortgesloten electroden de galvanometer op 0 ingesteld. Dan verbreken we de kortsluiting, en de stilstaande batterij met hooge weerstand wordt ingeschakeld. Met de potentiometer wordt de galvanometer weer op 0 gebracht. Deze afwijking is toe te schrijven aan asymmetrie van de electroden van eenige mV of aan roosterstroom. Nu keeren we met behulp van wip $W2$ (fig. 12) de batterij, en met behulp van wip $W1$, de potentiometer om en lezen de galvanometer opnieuw af. Staat deze weer op 0, dan is de cel gecompenseerd, de stand van de potentiometer wordt genoteerd; geeft de galvanometer geen 0, dan is nog roosterstroom aanwezig, welke door verandering van de negatieve roosterspanning (RS) verwijderd wordt.

De electrometer is klaar om te meten. Met behulp van de beide kranen K en V (fig. 13) zetten we stikstofdruk op een van de kolven. Deze druk is als men eenige routine heeft in 10 tot 20 sec. constant, en we compenseeren intusschen zoo spoedig mogelijk met de potentiometer tot de galvanometer op 0 staat. De str. pot. is dan af te lezen op de potentiometer. We persen tot de oppervlakten ongev. 6 cm van elkaar verwijderd zijn. We draaien dan de gasdruk op de kolven en de beide wippen om, en meten opnieuw, enz.

Voor de bepaling van iedere E werden zoo achter elkaar ongev. 6 metingen verricht, waarbij de potentiometer afgelezen werd op het moment, dat de vloeistofspiegels elkaar passeerden, omdat het hydrostatische drukverschil van het water duidelijk was te merken. Voor de eventueel opgetreden cel-asymmetrie werd gecorrigeerd. Deze metingen mogen gecorrigeerd slechts in de vierde decimaal verschillen. De op te geven E is van deze bepalingen de gemiddelde. Ter verduidelijking geeft tabel 2 een uitgewerkte meting van E aan, voor het geval van een kapillair van Jenaglas 59 III in een oplossing van 25 μ mol HBr.

Hieruit volgt, wanneer 2300 Ohm de stand van de potentiometer met twee Westonelementen is:

$$\frac{E}{P} = \frac{3688 \times 2{,}037}{2300 \times 34{,}78} = 93{,}91 \frac{\text{mVolt}}{\text{cm } Hg}$$

Bij het vooronderzoek bleek echter, dat niet iedere bepaling zoo nauwkeurige aanwijzingen geeft als die van tabel 2. Het komt voor,

TABEL 2

Datum	Tijd	Richting	Stand Potent.	Stand Potent. gec.	Asym.	Druk cm H_ξ	Temp.
12–2–27	11,30				+ 9		22,0
	11,30	↦				34,78	
	11,40	←	3695	3686		„	
	11,50	→	3675	3684		„	
	12,00	←	3704	3694		„	
	12,10	→	3677	3687		„	
	12,20	←	3707	3696		„	
	12,30	→	3677	3689		„	
					+12		

dat gedurende het meten een regelmatige stijging of daling waargenomen wordt, in het bijzonder bij een juist ondergedompelde kapillair of bij hooge drukken. Daarom bestudeerden wij in de eerste plaats de invloed van de tijd op de E, dikwijls bij verschillende drukken.

Tijdseffect. Bij een kapillair van gewoon Thüringerglas vonden wij bij vullingen met respectievelijk aq. dest., 100 μ mol en 1000 μ mol KCl, de in tabel 3 aangegeven waarden voor $\frac{E}{P}$, in afhankelijkheid van de tijd in uren na de vulling.

We zien hieruit, dat bij aq. dest. $\frac{E}{P}$ daalt met de tijd, en dat bij de KCl oplossingen deze waarde stijgt. Aan spoortjes CO_2 is de daling in het geval van aq. dest. niet toe te schrijven, de gebruikte stikstof was koolzuurvrij. Niet uitgesloten is echter, dat het Thüringerglas kleine hoeveelheden electrolyt aan het water afgeeft.

Maar tevens blijkt uit de eerste tabel, dat in volkomen overeenstemming met hetgeen KRUYT en VAN DER WILLIGEN voor ons gevonden hebben, de $\frac{E}{P}$ niet geheel onafhankelijk is van de druk. Bij hoogere drukken is de waarde voor $\frac{E}{P}$ kleiner dan bij lagere;

TABEL 3

Aqua dest.				100 μ mol KCl			
Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$	Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$
1	15,2	10,00	283,0	1	15,0	60,00	45,5
21	13,0	10,00	277,2	3	15,0	60,00	57,4
24	15,2	20,00	274,0	27	14,4	60,00	61,6
25,30	15,8	30,00	271,6	45	12,8	60,00	66,2
45,30	14,3	44,12	263,8				
73,30	15,3	40,03	255,4	1000 μ mol KCl			
80	14,8	60,00	245,3				
81	14,8	90,00	239,0				
93	14,4	50,00	243,5	0,30	17,0	60,00	5,08
97	15,0	60,00	239,8	18,30	15,5	60,00	5,38
121	17,7	60,00	233,1	42	15,0	60,00	5,83
140	11,0	60,00	223,5	90	14,5	60,00	6,32
				114	13,7	60,00	6,48

afwijkingen, die grootendeels toe te schrijven zijn aan het niet meer geheel geldig zijn van de wetten van POISEUILLE.

Verder bepaalden wij het tijdseffect aan de kapillairen I en II van Jenaglas 59 III. De gegevens hierover vindt men in tabel 4 en 5. Kapillair I stond van te voren een week in sterk salpeterzuur, daarna een dag in chroomzuur en twee dagen in aq. dest. Kapillair II stond een week in sterk salpeterzuur, daarna twee dagen in aq. dest. De waarden van $\frac{E}{P}$ direct na de vulling zijn sterk aan verandering onderhevig; indien dit het geval was, gaven wij dit aan door begin- en eindwaarde in de tabel te plaatsen.

Beide batterijen waren gevuld met een oplossing van 250 μ mol KBr.

We nemen bij beide kapillairen een stijgen van de waarde van $\frac{E}{P}$ met de tijd waar, totdat de waarde na eenige dagen constant is. Na langere tijd volgt een zeer geringe daling.

TABEL 4

Kapillair I				Kapillair II			
Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$	Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$
1	—	60,05	30,07 → 29,47	2	—	60,05	29,38
7,45	16,1	60,05	28,45	5	16,0	60,05	29,47
25	15,0	60,05	28,87	28	17,4	60,05	30,47
29	23,0	60,05	29,08	50	15,6	60,05	30,97
49	15,0	60,05	29,16	77	17,6	60,05	31,20
79	17,3	60,05	28,99	102	16,3	60,05	31,27
98	16,0	60,05	29,00	194	15,4	60,05	31,01

Voorbehandeling. Nu werden de beide kapillairen een week in chroomzuur geplaatst; kapillair I stond daarna een dag in aq. dest., kapillair II werd gedurende een uur inwendig uitgestoomd, en vervolgens een dag geplaatst in aq. dest. De waarden, bepaald bij een druk van ongev. 90 cm *Hg* bevinden zich in tabel 5. De vulling van de batterijen was weer een oplossing van 250 μ mol *KBr*.

TABEL 5

Kapillair I				Kapillair II			
Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$	Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$
2,15	17,5	90,88	24,68	0,30–4	18,8	90,88	15,43 → 14,93
4,30	17,9	90,88	24,79	21,30	18,3	90,88	14,31 → 14,19
29,30	19,3	90,88	25,13	23	19,4	90,88	13,99
97	15,8	90,88	25,49	93	16,6	90,88	12,26
148	16,5	90,92	25,68	141	16,1	90,92	11,64

Bij kapillair I treedt weer dezelfde stijging van $\frac{E}{P}$ met de tijd op, sterker dan de vorige maal (tabel 4), het maximum wordt ook na 6 dagen niet bereikt. De waarde voor $\frac{E}{P}$ is door het verblijf in chroomzuur lager geworden.

Bij de uitgestoomde kapillair is de oorspronkelijke waarde van $\frac{E}{P}$ gehalveerd, en het tijdseffect is omgedraaid. $\frac{E}{P}$ wordt in een snel tempo steeds kleiner.

Nu werd kapillair I eenige tijd met kokend chroomzuur gereinigd, waarna gedurende twee uur water van 80° en vervolgens gedurende 15 minuten een heete oplossing van 100 μ mol KBr doorgezogen werd. In tabel 6 vindt men waarden van $\frac{E}{P}$ na verschillende tijdstippen, en gemeten bij verschillende drukken aan een oplossing van 100 μ mol KBr.

TABEL 6

Kapillair I							
Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$	Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$
1	20,4	87,78	29,40 → 29,11	20	20,0	87,78	29,20
20	20,0	87,78	29,20	24	20,8	20,61	30,39
24,45	21,0	87,81	29,32	23	20,6	41,32	30,05
47,30	19,0	87,81	29,44	22,30	20,6	58,57	29,70
66,30	17,8	87,81	29,50	22	20,4	72,00	29,51
118	15,8	87,82	29,44	24,45	21,0	87,81	29,32

Ook deze proeven, die uitgevoerd werden om de invloed van de voorbehandeling op de te meten waarden te constateeren, in de hoop een methode te vinden, welke constante, reproduceerbare waarden zou leveren, hadden een soortgelijk resultaat als de vorige. In het eerste deel van tabel 6 ziet men als gevolg van de factor tijd slechts een zeer zwakke stijging van de $\frac{E}{P}$ waarde. De absolute waarden van $\frac{E}{P}$ zijn ongeveer even groot als in tabel 4, wat beteekent, aangezien we hier met een oplossing van 100 μ mol in plaats van 250 μ mol werkten, een aanzienlijke verlaging van de $\frac{E}{P}$ waarde in de laatstgemeten oplossing, veroorzaakt door de heete behandeling.

In de tweede helft van tabel 6 vindt men zeer nauwkeurige waarnemingen over het effect van de druk op $\frac{E}{P}$. Voor en na deze reeks werd $\frac{E}{P}$ bij 87,78 en 87,81 cm *Hg* gemeten; de waarde was slechts 0,12 veranderd. Weer wordt bij hoogere druk een kleinere potentiaal gevonden.

Nu werd kapillair I nog eens een uur behandeld met kokend chroomzuur, daarna met gedistilleerd water en $1\frac{1}{2}$ uur met 100 μ mol *KBr* oplossing. In laatstgenoemde oplossing gaf deze nu, na 1 dag 24,8, na acht dagen 25,35 voor $\frac{E}{P}$. Deze waarde is dus weer gezakt, tengevolge van de behandeling.

Verder werd het tijdseffect en de invloed van voorbehandeling onderzocht aan de 4 Jenaglas 59 III kapillairen *A*, *B*, *C* en *D*, in een oplossing van 1000 μ mol *KCl* bij een constante druk van 90,00 cm *Hg*. Deze kapillairen werden eenige tijd met kokend salpeterzuur behandeld, vervolgens stonden ze een nacht in geconcentreerd salpeterzuur, en dan een dag en nacht in gedistilleerd water.

Daarna werden ze in batterijen gebruikt met eenzelfde vulling, 1000 μ mol *KCl*, en werden de $\frac{E}{P}$ waarden gedurende drie dagen gemeten; hiermee waren de aanvangswaarden vastgelegd. Nu werd een voorbehandeling toegepast bij 3 van de 4 kapillairen, terwijl de vierde (*B*) onveranderd bleef, als controle; en opnieuw $\frac{E}{P}$ en zijn afhankelijkheid van de tijd gemeten. De resultaten zijn weergegeven in tabel 7. Kapillair *A* werd tusschentijds een nacht in koud chroomzuur geplaatst, kapillair *C* een nacht in geconcentreerde *KOH*, en kapillair *D* werd een uur gestoomd.

Aan alle met zuur behandelde kapillairen zien we weer de reeds bekende stijging van de waarde van $\frac{E}{P}$ in de eerste dagen, gevolgd bij *A* en *B* door een langzame daling na eenige dagen. De met *KOH* behandelde kapillair *C* heeft een hoogere $\frac{E}{P}$ gekregen door de behandeling, welke echter in de loop van de tijd vermindert; het tijdseffect is hier evenals bij de gestoomde *D*,

TABEL 7

A		B		C		D	
Tijd	$\frac{E}{P}$	Tijd	$\frac{E}{P}$	Tijd	$\frac{E}{P}$	Tijd	$\frac{E}{P}$
3	4,957→5,060	4	4,750→4,812	4	5,452→5,597	4	3,779→3,882
22	5,256	23	5,101	24	6,113	23	4,193
73	5,339	73	5,328	73	6,309	73	4,219
nacht in chroomzuur		contrôle		nacht in gec. *KOH*		een uur stoomen	
1	5,659	—	—	1	7,270→7,425	1	5,842
25	6,356	120	5,369	25	7,282	25	5,389
76	6,562	164	5,383	75	6,860	73	4,978
152	6,562	240	5,311	99	6,696	123	4,505
195	6,172	286	5,163	148	6,315	165	3,579
247	6,095	336	5,118	196	6,088	265	2,878
337	6,040	428	4,153	244	5,883	480	2,485
576	5,956	647	3,185	338	5,839	—	—
—	—	—	—	579	5,771	—	—

omgekeerd van teeken. De lading van de wand neemt steeds af.

Verder valt op, dat de vier kapillairen, waarvan *B*, *C* en *D* uit één kapillair gesneden waren, na de behandeling in kokend salpeterzuur ongelijke waarden geven, terwijl volgens de theorie van HELMHOLTZ voor alle kapillairen van hetzelfde materiaal de waarde voor $\frac{E}{P}$ gelijk moet zijn. De voorbehandeling met kokende vloeistoffen schijnt dus de reproduceerbaarheid van de meting niet in de hand te werken.

Drukeffect.

In tabel 3 en 6 gaven wij reeds waarnemingen over het drukeffect. Verder maten wij deze invloed nog zeer zorgvuldig aan een kapillair van Jenaglas van smeltnummer 59 III, in een oplossing van 34,8 en 63,1 μ mol *KCl*. De resultaten vindt men in tabel 8. In beide gevallen was echter het tijdseffect stijgend, zoodat we de waarden hiervoor te corrigeeren hebben. Gedurende iedere meting, die bestond uit 4 tot 6 waarnemingen om de 10 minuten, was deze regelmatige stijging duidelijk waar te nemen. Daarom

werd tusschendoor, of aan het einde van de metingen, de waarde voor de aanvangsdruk nog eens bepaald. De opgegeven tijdstippen zijn de tijden na de vulling van de middelste meting, en de $\frac{E}{P}$ waarde hoort hierbij.

TABEL 8

34,8 μ mol KCl					63,1 μ mol KCl				
Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$	$\triangle$%	Tijd	Temp.	P	$\frac{E}{P}$	$\triangle$%
18,46	15,3	34,86	210,6	0	19,40	20,0	34,86	126,0	0
19,30	15,5	89,86	207,0	2,4	20,15	20,3	89,99	124,3	2,7
20,10	15,6	62,46	211,2	0,9	20,50	20,6	62,51	125,9	2,1
20,50	15,7	34,86	214,7	0	21,20	21,0	34,86	128,8	0
22.00	16,0	12,63	215,5	-0.4	22,00	21,1	12,60	129,9	0

Evenals in de vorige gevallen is $\frac{E}{P}$ bij lage drukken het grootst, bij hoogere drukken het meest afwijkend. Corrigeeren we liniair voor het tijdseffect, dan vinden we onder $\triangle$ de afwijking van de waarde van $\frac{E}{P}$, berekend op de aanvangstijd en de waarde voor 34,86 cm Hg in %ten. Onder een druk van 50 cm Hg zijn deze dus zeer gering bij de door ons gebruikte kapillairen.

In sommige gevallen is deze liniaire correctie voor het tijdseffect niet toe te passen, n.l. dan, wanneer de druk invloed op het tijdseffect heeft, wat ook voorkomt. We vonden n.l. bijna altijd, dat persen door de kapillair het aanwezige tijdseffect versnelde, vooral bij hoogere drukken en snelheden in de kapillair. Dit effect werd waargenomen zoowel bij stijgend als bij dalend tijdseffect. Het is ook wel begrijpelijk, dat een reactie aan het grensvlak sneller gaat, als gezorgd wordt voor een voortdurende afvoer van de reactieproducten. Lagere drukken hebben minder invloed.

De theoretisch meest juiste waarde van $\frac{E}{P}$ is die, die men zou vinden door extrapolatie naar een druk 0.

Zooals reeds vermeld werd, maten wij de $\frac{E}{P}$ waarden bij kamer- **Temperatuurs-invloed.**
temperatuur zonder een speciale thermostaat, waarin de batterij en de kapillair stonden. Zooals uit voorgaande tabellen te zien is, fluctueerde de temperatuur van 13° tot 20°.

Bij een oplossing van 114 μ mol KCl bepaalden we de temperatuursinvloed door de kolven in ijs af te koelen, en vonden hierbij 0,34 % per 1°, een dus zeer kleine temperatuurscoëfficiënt. $\frac{E}{P}$ vermindert bij lagere temperatuur.

Bij het voortdurend heen en weer persen van vloeistof door de kapillair, zien we de temperatuur langzaam stijgen. Deze stijging is niet toe te schrijven aan uitwendige verwarming, en moet dus het gevolg zijn van wrijvingswarmte. Het tijdseffect is uit deze verwarming niet te verklaren. De mogelijkheid van een zekere adiabatische verwarming in de kapillair, vooral bij hoogere drukken, is niet uit te sluiten, zij is misschien van invloed op de dubbellaag.

Deze kleine temperatuurscoëfficiënt is in overeenstemming met de elkaar bijna opheffende temperatuursinvloeden van geleidingsvermogen en viscositeit. Per 1° temp. stijging wordt het geleidingsvermogen van een verdunde KCl oplossing ongev. 2,2 % verhoogd en de viscositeit 2,30 % verlaagd. Indien men de temperatuursinvloed op de d.e.c. verwaarloost, laat zich voor ζ uit de 3 temperatuurscoëfficiënten een temp. coëf. van 0,29 % berekenen. ζ wordt kleiner bij lagere temp. in overeenstemming met de verwachting, voortvloeiende uit de theorie van de dubbellaag van GOUY, welke dan platter zal worden. Door nauwkeurige metingen van deze 3 coëfficiënten zou men GOUY's formules en de in het eerste hoofdstuk afgeleide betrekkingen quantitatief kunnen verifieeren.

Overzien we nu de invloeden, die $\frac{E}{P}$ beheerschen, dan blijkt, dat deze waarde beinvloed wordt door voorbehandeling, tijds-, druk- en temperatuurseffect. Bij onze definitieve proeven gaven wij de gunstigste voorbehandeling, n.l. koud salpeterzuur, waarna de kapillair meer dan een week in dubbelgedistilleerd water stond. In het algemeen gaf de koud-zuur behandeling de beste resultaten,

alkalische behandeling gaf verhooging van de $\frac{E}{P}$ waarde en dalend tijdseffect, heete behandeling gaf sterke verlaging van de $\frac{E}{P}$ waarde.

Bij deze koud-zuur behandeling zou men misschien het beste doen, ongev. vijf dagen na de vulling te meten, daar waar de $\frac{E}{P}$ waarde een maximum geworden is. Deze langdurige werkwijze konden wij echter niet aanvaarden. Wij maten steeds 18—22 uur na de vulling, de verder opgegeven waarden van $\frac{E}{P}$ hebben hier op betrekking, de verschillen met de maximale waarden van $\frac{E}{P}$ zijn gering.

Ook de invloed van de druk moesten wij vastleggen. Wij kozen daartoe de druk van ongev. 35 cm *Hg* voor alle metingen, omdat het te ver zou voeren voor iedere concentratie $\frac{E}{P}$ voor alle drukken, en hieruit door extrapolatie $\frac{E}{P}$ bij $P = 0$, te bepalen. Uit de gegevens over het drukeffect hebben we trouwens gezien, dat bij 35 cm *Hg* de wet van POISEUILLE zeer ver opgaat en de afwijkingen gering zijn. Onze verfijnde potentiaalmetingsmethode stelde ons in staat ook bij de kleinste drukken nauwkeurig te meten. Om een eventueele invloed van het persen op het tijdseffect uit te schakelen, standariseerden wij de meting zorgvuldig. Eerst werd een half uur met de te gebruiken druk heen en weer geperst, dan om de 10 minuten bij het passeeren van de spiegels gedurende een uur gemeten.

De invloed van de temperatuur werd reeds opgegeven.

Schattenderwijs kunnen wij zoo de absolute waarde voor $\frac{E}{P}$ opgeven, met een reproduceerbaarheid van $\pm$ 1 %.

Uit later uitgevoerde stroomingspotentiaalbepalingen, waarbij gelijktijdig het geleidingsvermogen bepaald werd, konden we besluiten, dat het tijdseffect ook in verband staat met adsorptie van electrolyten aan het glas van de kolven. Het zou dus aanbeve-

ling verdienen de kolven eerst met de electrolyt in evenwicht te brengen.

Het door LACHS en medewerkers [1]) gevonden zeer groote tijdseffect wordt mede op deze wijze veroorzaakt, de gebruikte batterij van FREUNDLICH met agarhevels geeft hiertoe de gelegenheid.

De kapillairen.

De kapillairen, die bij deze proeven gebruikt werden, hadden een lengte van ongev. 14 cm. De doorsnede van die van gewoon glas was 0,042 cm, van kapillair I en II van Jenaglas 59 III was 0,034 cm, van de kapillairen *A*, *B*, *C* en *D* 0,033 cm.

Voorproeven over weerstandsmeting.

Voordat wij tot de in het vorige gedeelte beschreven methode van weerstandsmeting gekomen waren, hadden wij nog verschillende andere schema's beproefd, die gebaseerd waren op de toepassing van het audion als gelijkrichter en die zich tot doel gesteld hadden een weerstand te meten met behulp van een uitslag van een mAmeter of een galvanometer. Wij keerden ten slotte tot de brug van WHEATSTONE en het eenvoudiger gebruik van de telefoon in plaats van een galvanometer terug. Vooral de frequentiegevoeligheid van deze andere opstellingen hinderde.

Onze eerste taak, na de constructie van bovenbeschreven apparatuur, was de ijking van de weerstandsbank *W*1 van gespiraliseerd draad. Deze werd met gelijkstroom op een precisierheostaat zeer nauwkeurig geijkt, en de aldus gevonden waarden werden met wisselstroom geverifieerd.

Bij 9523,8 Ohm gelijkstroomweerstand werd gevonden 9525,5 Ohm wisselstroomweerstand; bij 10130,3 Ohm, 10132,0 Ohm voor wisselstroom, een goede overeenstemming.

Vervolgens deden wij proeven over de te gebruiken condensator *C*, parallel aan *W*1. Het bleek, dat een draaicondensator in lucht te verkiezen was boven een bladtincondensator; bij gebruik van deze laatste werden iets hoogere waarden voor de weerstand gevonden.

Frequentie-effect.

Ook de frequentieinvloed werd in deze gevallen onderzocht, door

1) Loc. cit. blz. 33.

bij drie bepaalde tonen, een lage, een hooge en een zeer hooge, een vloeistofweerstand te meten. De weerstanden bij hooge en zeer hooge toon gaven geen verschil. Tusschen laag en hoog werd bij ongev. 26500 Ohm (het vat gevuld met gedistilleerd water), bij gebruik van een luchtcondensator 19 Ohm verschil gevonden, bij gebruik van een bladtincondensator 35 Ohm; de lage toon geeft meer weerstand.

We kunnen dus ook deze frequentieinvloed van 0,07 % gering noemen en we volstonden dan ook bij volgende metingen met de bepaling van de weerstand bij één frequentie van ongev. 1000, welke met behulp van het resonantiemaximum van de telefoon en met behulp van stemvorken gemakkelijk kon worden opgezocht.

Op deze wijze konden wij een aanvang maken met het meten van het geleidingsvermogen, waarbij we in de eerste plaats een studie maakten van het geleidingsvermogen van dubbelgedistilleerd water in onze cel met blanke platina electroden.

De geheel uit Jenaglas en blank platina bestaande cel werd gereinigd met heet koningswater en salpeterzuur, en werd vervolgens zeer lang, dikwijls dagen, met dubbelgedistilleerd water uitgeloogd.

Tijdseffect. Wij ontmoetten hier wederom een tijdseffect, nu op het geleidingsvermogen. Het bleek n.l. dat, indien we het aldus gereinigde vaatje vulden met dubbelgedistilleerd water, de weerstand van de cel gedurende de eerste 24 uur regelmatig steeg, door een maximum ging, en vervolgens begon te dalen.

Tabel 9 geeft een voorbeeld van zulk een weerstandstoename. In de tweede kolom vindt men de weerstanden gemeten bij een temperatuur van 25,00°. In de derde kolom zijn gelijktijdig opgegeven de standen van de condensator om $W1$. De eerste vijf uur werden twee draaicondensatoren van ongev. 500 cm, waarvan de eene met volle capaciteit, gebruikt. Hierna een enkele groote draaicondensator van 2000 cm. De opgegeven condensatorstanden dienen slechts om de capaciteitsveranderingen met de weerstand qualitatief te demonstreeren. Hier stijgt de capaciteit meestal met grooter wordende weerstand.

Dat de weerstandstoename werkelijk zijn oorzaak vond in het vat, bleek daar uit, dat na afloop van de in tabel 9 beschreven reeks, een nieuwe vulling van het vat met water van het gebruikte

watermonster een snel stijgende aanvangswaarde van ongev. 28200 Ohm gaf.

Wij moeten aannemen, dat in het vat een adsorptie van de laatste electrolytresten plaats vindt.

TABEL 9

Tijd	Weerstand	Capaciteit
1 min.	28949	100 + 128
9 „	29451	„ „ 132
16 „	29866	„ „ 138
28 „	30275	„ „ 142
35 „	30443	„ „ 143,8
45 „	30620	„ „ 144,4
69 „	30820	„ „ 146,4
76 „	30867	„ „ 146,4
81 „	30918	„ „ 147
206 „	32256	„ „ 160
216 „	32309	„ „ 161,5
247 „	32517	„ „ 164
417 „	33171	133
1127 „	35630	142,8
1143 „	35682	142,5
1162 „	35711	142,5
1222 „	35826	142,2
1332 „	35965	142,0
1650 „	36244	144,5
1677 „	36238	150
1687 „	36239	150
1696 „	36234	150

Reiniging vaatje.

Om nu te zien, of b.v. deze adsorptie samenhing met het waterstofgehalte van het platina, ontwikkelden wij in het met verdund *HCl* gevulde vaatje aan beide electroden waterstof. Hierna werd de cel na herhaald uitspoelen met dubbelgedistilleerd water gevuld, en de weerstand gemeten. Nu was het tijdseffect omgekeerd.

Gedurende 139 min. verminderde de weerstand van 27634 tot 24360 Ohm, bij een tweede vulling in 163 min. van 27549 tot 25154 Ohm. In beide gevallen was de daling in de eerste 60 min. het sterkst. Nu werd door het vaatje gedurende een nacht 3 L dubbelgedistilleerd water doorgeleid. De weerstandsafname was nu gedurende het eerste uur na een nieuwe vulling 25517 tot 25408 Ohm. Vervolgens van een zuiverder water 33744 tot 33339 Ohm, en van weer een ander 32747 tot 32397 Ohm.

Nu werd het vat opnieuw eenige dagen met stroomend dubbelgedistilleerd water uitgeloogd, waarna bleek, dat het eerst geconstateerde effect, toename van de weerstand van de electrolyt, weer terug gekomen was. Een vullen met zeer zuiver aq. dest. gaf nu weer een parabolische stijging van 35498 tot 51601 Ohm gedurende de eerste 17 uur, waarna een langzame daling optrad.

Uit deze getallen blijkt wel hoe moeilijk het is, het vaatje te reinigen; in het eene geval wordt electrolyt door het vaatje afgegeven, in het andere, na zeer langdurige reiniging, wordt electrolyt door het vaatje opgenomen.

Uit deze moeilijkheid kwamen wij bij de verder beschreven metingen, door extrapolatie naar de tijd 0. De te meten vloeistof werd op temperatuur gebracht, in de cel geheveld, en de weerstand werd gedurende een kwartier gevolgd. Een door de gevonden punten getrokken lijn leverde de waarde voor de te bepalen weerstand.

Bij deze voorproeven werd het dubbelgedistilleerde water nog niet geheel onder stikstof overgetapt; toen wij dit, zooals bij de verder beschreven proeven, wel deden en iedere aanraking met de lucht uitsloten, vonden wij waarden van 50—70 000 Ohm voor de weerstand, overeenkomende met een geleidingsvermogen van 0,68—0,48. 10^{-6} rec. Ohm.

Bepaling van stroomingspotentialen en geleidingsvermogens.

Wij bepaalden nu stroomingspotentialen in zoutoplossingen van verschillende concentratie aan één enkele kapillair van Jenaglas 59 III, van een lengte van 14,0 cm en een doorsnede van 0,035 cm. De bijbehoorende geleidingsvermogens werden gemeten met dezelfde, reeds beschreven, cel met een capaciteit van 0,03406 Ohm.

Stroomingspotentialen en geleidingsvermogens werden gemeten, nadat de vloeistof een nacht in de batterij gestaan had. Het geleidingsvermogen van de vloeistof in de batterij na de potentiaalmeting werd bepaald bij 25,00°.

Bij de bepaling van een $\frac{E}{P}$ - c lijn werd uitgegaan van een standaard-voorraad water van 12 L, waarvan achtereenvolgens de hoogere concentraties gemaakt werden op de op blz. 35 aangegeven wijze. Wij gingen op deze wijze steeds naar hoogere concentratie. Na het beëindigen van een lijn voor een zout werden cel en batterij zorgvuldig uitgeloogd. De kapillair werd niet meer opnieuw met zuur behandeld, noch tusschen punten van een enkele lijn, noch tusschen verschillende zoutoplossingen. Voor het gebruik stond ze lange tijd in zuiver water.

Achtereenvolgens werden de lijnen bepaald voor *KBr*, $BaBr_2$, *HBr*, *KOH* en *KCl* van 0 tot 1000 μ mol. Hierna volgden nog een aantal metingen aan hoogere concentraties.

De berekening van ζ, de electrokinetische potentiaal, geschiedde met behulp van HELMHOLTZ' formule, waartoe we, volgens het in het eerste hoofdstuk besprokene, gerechtigd zijn. ζ wordt uitgedrukt in mV.

Daartoe hebben we $\frac{E\varkappa}{P}$, als deze uitgedrukt is in mV en cm kwik, te vermenigvuldigen met $\frac{4 \,.\, 3{,}142 \,.\, 0{,}00895 \,.\, 9 \,.\, 10^{11}}{13{,}6 \,.\, 981 \,.\, 81}$ $= 9{,}364 \,.\, 10^4$, waarin 0,00895 de waarde voor de viscositeitscoëf. is bij 25°, uitgedrukt in c.g.s. eenheden.

Voor de berekening van $\varkappa$, het specifiek geleidingsvermogen, hadden wij de celconstante C te deelen door de gevonden weerstand W. De celconstante werd berekend uit de volgende waarden: de weerstand van de cel, gevuld met 0,001 n *KCl* opl., werd bevonden 228 Ohm, die van een 0,001 n *KBr* oplossing 226,8 Ohm. Met behulp van de door OSTWALD bij 25° bepaalde aequivalente geleidingsvermogens voor deze zouten 149,1 en 150,5, berekenen zich voor de celconstante de waarden: $C = 0{,}03400$ en $C = 0{,}03413$, gem. $C = 0{,}03406$. Aangezien de electroden bestonden uit twee plaatjes platina van 4 cm^2 oppervlakte, was dus hun onderlinge afstand op 1,36 mm te berekenen.

TABEL 10

KBr opl. c in μ mol	$\frac{E}{P}$	P	T	W	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa' \cdot 10^6$	Λ	ζ
0	1325	28,50	24	52500	0,6487	—	—	80,49
4,548	937,7	28,45	20	27873	1,222	0,573	126,0	107,3
9,238	656,3	28,45	20	18267	1,867	1,218	131,8	114,7
19,27	376,6	28,45	22	9751	3,492	2,843	147,5	123,1
45,51	190,5	28,45	22	4587	7,425	6,776	148,8	132,4
100,0	84,33	28,48	25	2125	16,02	15,37	153,7	126,5
250,0	32,88	28,48	23	854,7	39,20	39,20	156,8	122,7
1000	6,930	28,48	23	225,3	151,1	150,4	150,4	98,1

TABEL 11

$BaBr_2$ opl. c in μ mol	$\frac{E}{P}$	P	T	W	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa' \cdot 10^6$	Λ	ζ
0	1432	31,57	—	61642	0,5525	—	—	74,09
1,292	846,0	31,52	—	35335	0,9641	0,4116	318,6	76,37
4,421	516,4	35,09	17	19656	1,733	1,180	266,9	83,80
10,31	254,8	35,13	19	9779	3,483	2,930	284,3	83,10
25,53	107,4	35,10	22	4421	7,705	7,152	280,1	77,48
100,0	24,57	35,15	24	1171	29,09	28,54	285,4	66,93
1000 [1])	1,743	35,14	22	143,4	237,5	237,0	237,0	38,75

1) Een opl. van 0.02 m $Ba\ Br_2$ heeft een kleine $\frac{E}{P}$ van hetzelfde teeken.

TABEL 12

HBr opl. c in μ mol	$\frac{E}{P}$	P	T	W	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa' \cdot 10^6$	Λ	ζ
0	1098	35,18	22	50545	0,674	—	—	69,30
1,298	614,9	35,16	22	24775	1,375	0,701	540	79,17
4,391	280,0	35,16	24	10114	3,368	2,694	613	88,30
9,037	146,5	34,88	20	5511	6,180	5,506	609	84,78
15,75	93,99	34,78	22	3728	9,136	8,462	537	80,41
100,0	17,45	34,87	—	806	42,25	41,57	415,7	69,04
1000	1,326	34,90	—	94	362,3	361,6	361,6	44,98

TABEL 13

KOH opl. c in μ mol	$\frac{E}{P}$	P	T	W	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa' \cdot 10^6$	Λ	ζ
0	1316	34,90	24	58909	0,5782	—	—	71,25
1,981	1344	34,90	23	53730	0,6339	0,055	28,1	79,78
8,246	795,9	34,90	23,5	24840	1,371	0,793	96,14	102,2
21,03	330,2	34,90	18,5	8408	4,051	3,473	165,1	125,3
57,50	116,2	34,90	21	2652	12,84	12,26	213,2	139,7
101,8	60,33	34,90	23	1388	24,53	23,95	235,2	138,6
207,3	26,85	34,90	20	654	52,08	51,50	248,4	130,9
432,5	12,03	34,90	23	326,2	104,4	103,8	240,0	117,6
914,6	5,18	34,90	24	160,0	212,9	212,3	231,7	103,3

TABEL 14

KCl opl. c in μ mol	$\frac{E}{P}$	P	T	W	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa' \cdot 10^6$	Λ	ζ
0	1146	34,89	20	47027	0,7243	—	—	77,72
9,740	606,2	34,90	18	18219	1,869	1,396	143,7	106,1
34,82	214,6	34,86	15	6101	5,582	5,109	146,7	112,2
63,14	128,9	34,86	21	3487	9,761	9,288	147,1	117,8
114,2	70,64	34,88	17,5	1969,5	17,29	16,82	147,3	114,4
177,7	44,42	34,82	19	1285	26,50	26,03	146,5	110,3
281,7	25,80	34,90	18	816,5	41,71	41,24	146,4	100,8
394,7	18,43	34,85	21	590,7	57,66	57,19	144,9	99,51
1000	5,747	34,80	17,5	244,0	139,5	139,0	139,0	75,07

TABEL 15

c in μ mol	$\frac{E}{P}$	P	T	W	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	ζ
1000 *KCl*	7,641	87,57	15	229,7	148,2	147,7	106,0
3000 *KCl*	2,090	87,57	15	80,8	421,5	140,3	82,5
10000 *KCl*	0,448	87,57	—	24,4	1395	139,5	59,7
1000 *KBr*	7,239	87,57	—	227,1	149,9	149,4	101,6
3000 *KBr*	2,006	87,47	21	78,3	434,8	144,2	81,7

De in de volgende tabellen opgegeven waarden voor ζ geven dus ζ bij 25° aan; bij de omrekening is de temperatuurscorrectie voor $\frac{E}{P}$, gezien de dichtbij 25° liggende werktemperaturen, en de kleinheid van deze correctie verwaarloosd.

ζ in lagere concentraties.

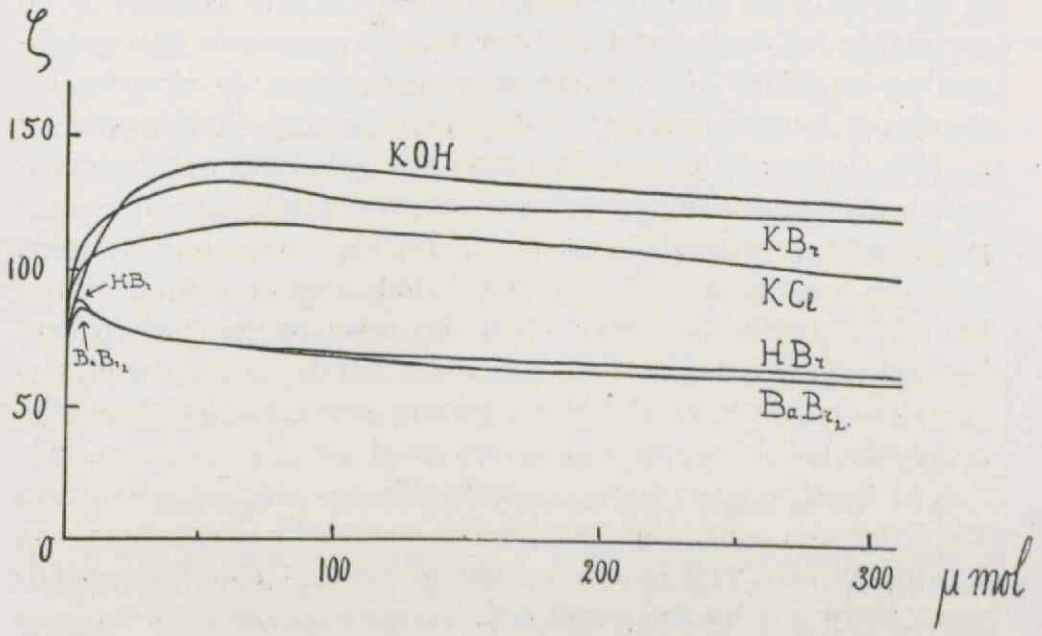


Fig. 18.

In fig. 18 zijn de waarden voor ζ uit de tabellen 10—14 tegen de concentratie in μ mol grafisch uitgezet. Onmiddellijk valt op, dat in alle onderzochte gevallen de $\zeta - c$ curve een maximum heeft. *Hiermede bevestigden wij* KRUYTS *experimenten van* 1914 [1]), en zijn tevens in overeenstemming met de waarnemingen van FREUNDLICH en ETTISCH [2]) aan Jenaglas 16 III. Ook de overeenstemming met de door v. d. WILLIGEN bepaalde lijnen voor *KCl* en *KOH* bij $\pm$ 18° is goed.

Alle krommen hebben een soortgelijke vorm, ze stijgen eerst snel tot een maximum, waarna ze eerst sneller, dan langzamer dalen. Het maximum van de hoogste krommen, die van *KOH*, *KBr* en *KCl*, ligt ongev. bij 50 tot 100 μ mol, het maximum van de bijna gelijk loopende krommen van *HBr* en $BaBr_2$ bij 5 tot 10

1) Loc. cit. blz. 32.
2) Loc. cit. blz. 33.

μ mol. Verder frappeert bij concentraties grooter dan 100 μ mol het ongeveer evenwijdig loopen van de krommen.

Beziet men nu de tabellen 10—14, dan vindt men in het tweede gedeelte gegeven de stroomingspotentiaal $\frac{E}{P}$ in mV per cm *Hg*, P de druk in cm *Hg* en T de temperatuur van de vloeistof bij de meting. In het derde gedeelte staan de gegevens van de weerstandsmeting bij 25,00°. Het geleidingsvermogen van de vloeistof uit de str. pot. batterij, gemeten na de str. pot. meting, vindt men onder $\varkappa \cdot 10^6$. Onder $\varkappa' \cdot 10^6$ staat het voor het gebruikte water gecorrigeerde geleidingsvermogen, waaruit we ter contrôle het aequivalent geleidingsvermogen Λ berekenden. Bij de eerste vier tabellen werd de correctie aangebracht met behulp van de weerstand van het uit de batterij genomen water, bij tabel 14 met behulp van het geleidingsvermogen van het water uit de voorraadskolf. Gezien deze correctie en de uiterst geringe concentraties, komen de aequivalentgeleidingsvermogens vrij goed uit.

KBr heeft volgens OSTWALD [1]) bij 25° een aeq. gel. verm. van 150,5 bij een conc. van 1000 μ mol; voor $BaBr_2$ geven JONES en CHAMBERS op 280,8 in een oplossing van 156 μ mol, voor *HBr* vond OSTWALD bij 987 μ mol 406. Zeer merkwaardig is bij onze metingen de stijging van het aeq. gel. verm. bij deze electrolyt bij toenemende verdunning. Daarentegen werd bij *KOH* juist in de grootere verdunningen een afname van Λ berekend. Deze is wel toe te schrijven aan een laatste restje CO_2, wat het dubbelgedistilleerd water bevatte. KOHLRAUSCH vindt 266; voor *KCl* 149.

Wij willen deze getallen *niet* laten gelden voor *de* aeq. geleidingsvermogens bij deze concentraties, aangezien tusschen de monstername en de meting 24 uur, en een reeks van manipulaties, lag. Richt men zich er echter voor in, dan kan men met behulp van deze methode aeq. gel. vermogens met groote nauwkeurigheid bepalen. Ons doel was primair de nauwkeurige meting van het geleidingsvermogen van de vloeistof uit de batterij.

Ook konden wij bij deze metingen weer constateeren, dat naarmate de oplossingen sterker werden, van de parallel aan de weer-

1) Gecit. naar ABBEG's Handbuch.

standsbank gebruikte condensator, grooter capaciteit moest worden gebruikt.

Aan het einde van deze reeks werd de kapillair gereinigd met alkoholische kali en chroomzuur. Daarna stond de kapillair gedurende ongev. 5 dagen in een oplossing van 1000 μ mol KCl.

ζ in hoogere concentraties.

Nu werden eenige bepalingen gedaan in hooger concentraties (zie tabel 15), achtereenvolgens aan KCl en KBr oplossingen. De meting van het geleidingsvermogen bij deze concentraties werd tevens uitgevoerd met een cel met een celconstante van 0,156 Ohm. De waarden in deze tabellen zijn echter op de eerst gebruikte constante omgerekend. Bij gebruik van de eerste cel met blanke platina electroden bleek, dat bij weerstanden onder 80 Ohm een minimum in plaats van een punt van zwijgen optrad, ook werd de te gebruiken capaciteit zeer hoog.

De stroomingspotentialen werden bij deze geleidingsvermogens klein. Onze Pt electroden in de batterij polariseerden en we hadden de gevonden e.m.k. te corrigeeren met de afzonderlijke gemeten polarisatiepotentiaal. Het verdient aanbeveling in deze concentraties omkeerbare electroden te gebruiken.

Nu liggen KCl en KBr lijnen niet ver van elkaar. De aansluiting met de waarden van vóór de reiniging is voor KBr vrij goed, voor KCl minder goed. Gedurende de tijd, dat de kapillair in KCl stond, was de waarde van $\frac{E}{P}$ ook voortdurend gestegen. De alkali heeft waarschijnlijk het glas wat aangetast.

Bepaling van transversale potentialen.

Volgens de in het methodisch gedeelte aangegeven wijze, werden nu transversale potentialen bepaald aan een kolfje van Jenaglas 59 III tegen oplossingen van HBr, KCl, KBr, KOH en $BaBr_2$, dezelfde electrolyten, die bij boven beschreven proeven werden gebruikt. Evenals bij deze bepalingen gingen wij uit van dubbelgedistilleerd water, stelden hiervan door middel van vele metingen de ε potentiaalsprong zoo nauwkeurig mogelijk vast, en maten dan vervolgens deze potentiaalsprong aan steeds meer geconcentreerde zoutoplossingen. Alle metingen van één electrolyt geschiedden aan

hetzelfde kolfje, bij de drie eerstgenoemde electrolyten werd eenzelfde kolfje gebruikt. Voor iedere meting in een nieuwe concentratie hing het kolfje gedurende minstens een half uur in de oplossing. Dan werd een versch monster van de vloeistof in het bekerglaasje gebracht, het kolfje hierin gehangen en na 1 en 5 min. het potentiaalverschil bepaald. Met nieuwe oplossingen van dezelfde concentratie werd dan nog een of meer keer dezelfde meting uitgevoerd tot overeenstemmende resultaten waren verkregen. Vervolgens werd op dezelfde wijze de volgende concentratie gemeten. De bepaling van een lijn geschiedde op deze manier zonder onderbreking achter elkaar.

Zooals reeds in het methodisch gedeelte werd besproken, bestaat het gemeten potentiaalverschil uit de algebraïsche som van vier potentiaalsprongen, waarvan slechts één varieert. De absolute waarde van ε is dus slechts relatief bekend; leggen we echter één punt van een van de krommen (met dezelfde waterwaarde) vast, dan fixeeren we hiermede alle waarden van alle krommen. Dit punt van fixatie is dus van zeer groot belang.

Wij kiezen, om later te verduidelijken redenen, voor het beginpunt van de ε—c krommen, dus voor de potentiaalsprong in dubbelgedistilleerd water, de waarde van 74,5 mV, d.i. het gemiddelde van de door ons gevonden str. pot. waarden in dubbelgedistilleerd water. Met behulp van deze waarden zijn de figuren 19 tot 22 verkregen en de getallen van tabel 16 omgerekend.

Indien bij het opgegeven potentiaalverschil geen teeken vermeld is, was de vloeistof in het bekerglaasje de positieve pool van de cel. ε is opgegeven in mV. Met ε, in tegenstelling met ε_F, zullen we verder uitsluitend experimenteele, transversale potentiaalverschillen aanduiden.

De waarden van de tabel 16 vinden we grafisch voorgesteld in de figuren 19 tot 23, waar de eene lijn het verband van ε met *log c* aangeeft, voor elk van de vijf electrolyten afzonderlijk, terwijl de andere lijn in ieder figuur het ζ — *log c* verband toont.

Afwijkingen van gedrag als waterstofelectrode.

Onmiddellijk blijkt, dat onze glaselectrode niet uitsluitend waterstofelectrode is, zooals HOROWITZ in geconcentreerde oplossingen al gevonden had. Indien dit het geval zou zijn geweest, zou de potentiaal door neutrale zouten niet hebben kunnen veranderen en zou voor *HBr* en *KOH* in het logarithmische figuur een rechte

TABEL 16.

c in μ mol	ε_{HBr}	ε_{KCl}	ε_{KBr}	ε_{KOH}	ε_{BaBr_2}
water	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5
0,25	74,9	76,2	75,4	—	—
0,5	76,8	77,0	76,6	—	—
1	75,8	73,6	77,1	72,3	—
2,5	72,6	71,3	74,6	69,7	75
5	66,3	68,0	74,4	68,8	—
10	56,7	64,8	69,9	—	72
25	34,2	57,8	63,2	—	76
50	17,5	51,5	57,9	55,8	—
100	— 0,7	45,3	53,2	49,9	74
250	— 23,0	36,7	44,1	34,8	76
500	— 41,2	28,5	35,3	23,2	—
1 000	— 59,0	18,8	25,5	11,9	71
2 500	— 81,1	5,6	11,1	— 5,4	—
5 000	— 97,4	— 5,1	— 3,1	— 21,8	56
10 000	—111,4	— 20,8	— 17,1	— 38,3	52
25 000	—131,1	— 38,9	— 35,9	— 65,4	41
50 000	—144,0	—	— 48,7	— 82,4	—
100 000	—157,4	— 66,2	— 66,2	— 97,8	14
250 000	—	—	— 82,0	—	—
500 000	—	—	— 94,5	—125,2	—
1 000 000	—198,5	—108,0	—111,0	—	—

lijn met de factor 57,5 mV hebben moeten ontstaan. Voor HBr zou deze lijn naar beneden, en voor KOH naar boven loopen.

Evenwel, uit onze figuren volgt, dat van een waterstofelectrode slechts kan worden gesproken in het geval van HBr en dan nog alleen in hoogere concentraties. Bij de beide gemeten zouten vinden we ondanks de niet veranderde H-ionenconcentratie een lijn van hetzelfde type als we bij HBr vonden, die dus veroorzaakt moet zijn door andere dan H-ionen. Alle lijnen beginnen in geringe concentraties vrijwel horizontaal, buigen dan langzaam

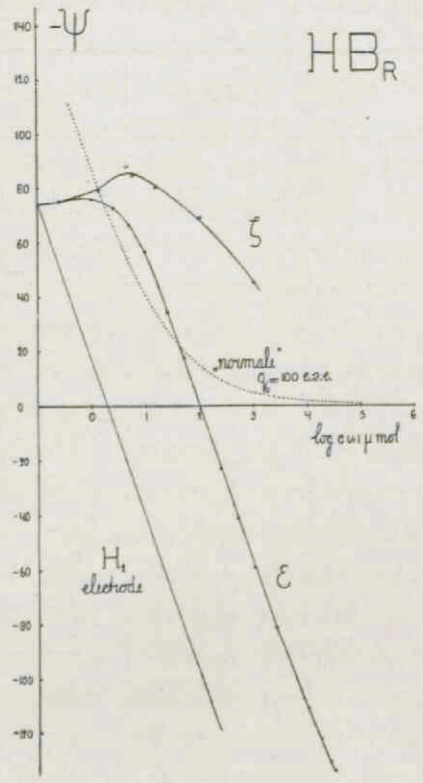


Fig. 19

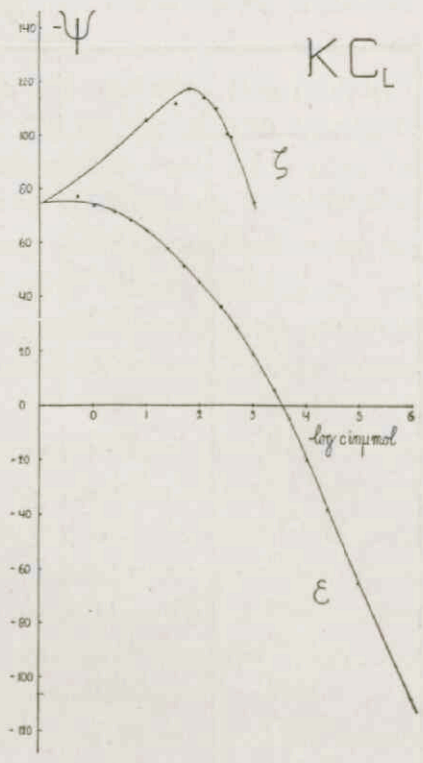


Fig. 20

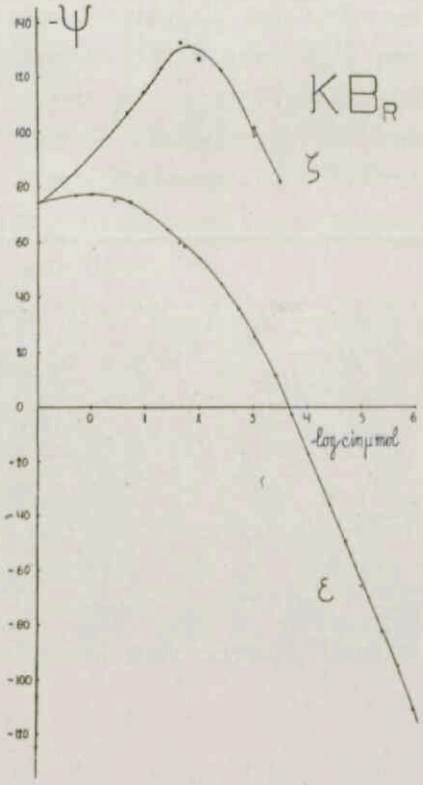


Fig. 21

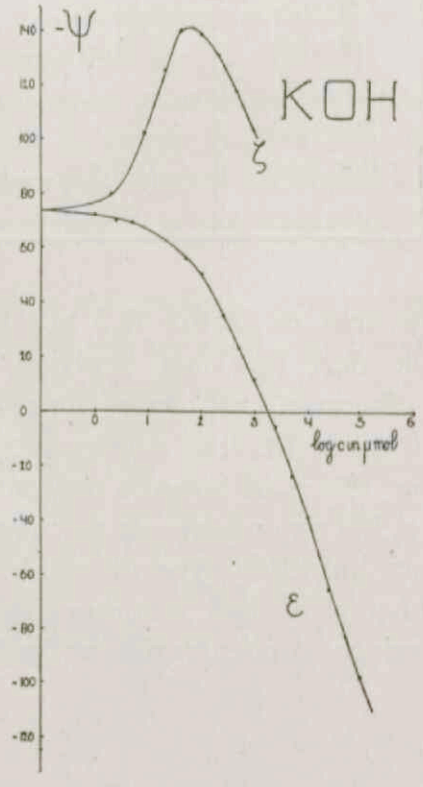


Fig. 22

om naar beneden, totdat ze $\pm$ de helling van de waterstofelectrode bereikt hebben, waarna ze onder die helling vrijwel rechtlijnig door blijven loopen. Redeneeren we uitgaande van de waterstofelectrode, dan wordt nog dwazer het gedrag van de *KOH* kromme. Deze heeft n.l. een geheel soortgelijk verloop als de hierboven beschreven krommen, eerst horizontaal en dan dalend tot de factor van de *waterstof*electrode is bereikt, en niet stijgend zooals de lijn van de *OH*-ionenelectrode.

Evenals HOROWITZ en medewerkers, en FREUNDLICH en ETTISCH, die een van de waterstofelectrode afwijkend gedrag waarnamen, zullen wij hier naar een andere verklaring moeten zoeken. Wij herinneren aan het besprokene op blz. 70, waar HOROWITZ de andere aanwezige kationen voor dit gedrag aansprakelijk stelt.

Onze metingen van b.v. de *HBr* en de *KOH* lijn geschiedden echter op een juistere wijze dan die van HOROWITZ. Evenals HABER en KLEMENCIEWITZ bij hun metingen, gaat deze uit van een alkalioplossing om zijn electrode en meet, terwijl hij door bijtitreeren de oplossing neutraliseert en zuur maakt (of omgekeerd gaat hij van zuur naar alkali). Wij maakten voor elke concentratie een nieuwe oplossing en vermeden op deze wijze iedere aanwezigheid van neutrale zouten, die, willen wij tenminste straks onze lijnen voor ε vergelijken met die voor ζ, niet aanwezig mogen zijn.

HOROWITZ' metingen van potentialen van glas aan zoutoplossingen beperken zich tot eenige metingen in concentraties van 0,1 tot 0,01 n . O.a. op grond van deze proeven, die een factor opleverden aanzienlijk kleiner dan die van de waterstofelectrode, concludeert hij tot zijn beeld, glas als *Na* electrode, enz. Men begrijpt, hoe de aanwezigheid van vreemde ionen de titreerkrommen moet vervormen. De door ons gevonden vervlakking van alle krommen in lagere concentraties kon H. om beschreven redenen niet vinden. Alles wijst er wel op, dat het mechanisme, dat deze materie beheerscht, ingewikkelder is dan tot nu toe werd aangegeven.

De ε—*log c* en ζ—*log c* krommen voor $BaBr_2$ zijn afgebeeld in fig. 23. De ε kromme loopt ook hier in de lagere concentraties weer plat, verder dan bij de eenwaardige zouten en buigt vervolgens naar beneden om. Een dergelijk verloop vinden we bij $Al_2(SO_4)_3$, zie tabel 17 en fig. 24. Wij maten deze lijn, om een globale orienteerende aansluiting te krijgen op de door KRUYT en VAN DER WIL-

LIGEN onderzochte ζ lijnen voor meerwaardige kationen. $AlCl_3$ is sterk hydrolytisch gesplitst en is sterk zuur, zoodat we dit voor de ε potentiaalmeting niet konden gebruiken.

TABEL 17.

c in μ mol	$\varepsilon_{Al_2(SO_4)_3}$
2	56 [1]
5	53
10	53
30	54
50	51
100	56
200	54
1 000	34
3 000	30
5 000	27
10 000	20
20 000	7
100 000	— 11

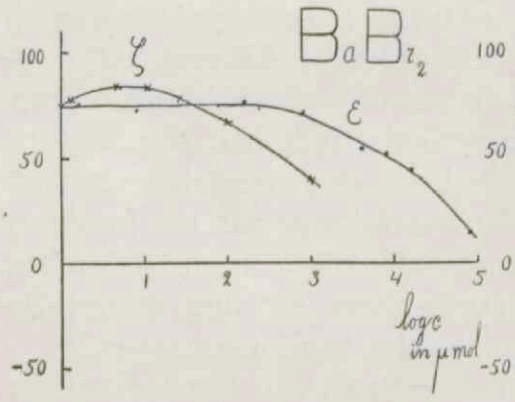


Fig. 23

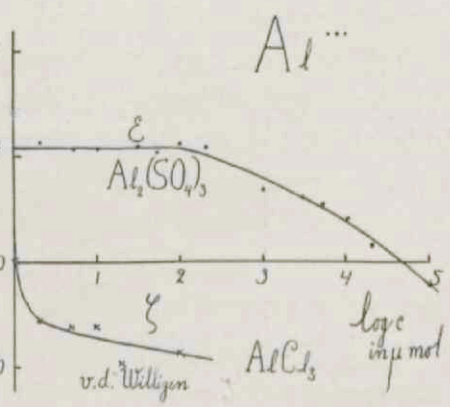


Fig. 24

1) Omdat v. d. WILLIGEN gemeten had aan gewoon glas, en wij maten aan Jenaglas 59 III, kozen wij hier voor vergelijking de lagere aanvangswaarde van 56 mV.

Met metingen van dergelijke ε potentiaalkrommen hielden wij ons o.a. de laatste jaren bezig. Wij bepaalden ieder van de opgegeven krommen herhaaldelijk op verschillende tijdstippen en met gewijzigde apparatuur. De hier opgegeven krommen van de figuren 19 tot 22 zijn de resultaten van metingen met de meest moderne en verfijnde apparatuur. Wij vonden deze lijnen in goede overeenstemming met bepalingen van oudere datum. De lijnen van figuren 23 en 24 werden op diezelfde oudere datum bepaald, in het geheel zijn deze metingen iets onnauwkeuriger.

Voordat wij deze definitieve metingen uitvoerden, deden wij bij wijze van voorproeven metingen aan *HCl*, *HBr*, *NaOH*, *KOH*, $BaCl_2$ en $BaBr_2$ in verschillende concentraties en aan verschillende kolfjes. Wij willen hier niet al deze cijfers publiceeren. Wij kunnen echter mededeelen, dat gelijksoortige electrolyten een gelijksoortig gedrag hadden.

Metingen van ε potentialen aan zoutoplossingen laten zich uitstekend uitvoeren, als men maar zoo zindelijk en koolzuurvrij mogelijk werkt. Moeilijk echter is de bepaling van de lijnen van alkalien, de geringste spoortjes CO_2 storen sterk, een uitademing die langs het kolfje strijkt, terwijl het uit de vloeistof getild is, bederft een meting volkomen; verder is het vooral bij alkalien zaak een versch geblazen kolfje te gebruiken. Doet men dit niet, dan vindt men maxima in de ε—c kurve, en kan men geen reproduceerbare potentiaalkurve vinden.

Wij vonden experimenteel zeer karakteristieke lijnen voor de ε—*log c* en de ζ—*log c* betrekking, lijnen, die bij eenwaardige electrolyten bij iedere categorie globaal van hetzelfde type zijn, die hetzelfde uitgangspunt hebben [1]) en zich van dit punt naar verschillende niveau's begeven. Aan de beteekenis van deze lijnen en aan hun onderling verband is in hoofdzaak het volgende gedeelte gewijd.

---

1) In de figuren 19 tot 22 is steeds de gemiddelde waarde voor ζ in dubbelgedistilleerd water, 74,5 mV, als beginpunt genomen.

IV — BEGRIJPEND GEDEELTE

Das Verstehen steht unendlich höher als das Wissen.
Chwolson. Die Evolution des
Geistes der Physik. 1923.

Verklaring van de ζ-c kromme.

In het inleidend gedeelte berekenden wij uit de theorie van GOUY het verloop van de grensvlakpotentiaalsprong met de concentratie, en wel bij verschillende wandlading. (Fig. 5). Bij constante wandlading vonden we regelmatig dalende lijnen.

Wel geheel anders zien er uit de experimenteel bepaalde lijnen voor ζ—c en voor ε—c; de eerste hebben een maximum, de tweede in de lage concentraties een bijna horizontaal gedeelte. Hoe moeten we dit begrijpen?

Ionenadsorptie.

We kunnen deze afwijkingen verklaren met behulp van één onderstelling, namelijk *ionenadsorptie aan de wand.*

KRUYT [1]) maakte hierop attent voor ζ, hij bracht de kolloidstabiliteit via adsorptie met de grensvlakpotentiaal in verband. HOROWITZ [2]) sprak over „Ionenaustausch", wat men ook „Ionenaustauschadsorption" zou kunnen noemen, bij ε aan glas. STERN [3]) gaf een theorie, waarin de grensvlakpotentiaalsprong gedacht werd te bestaan uit twee gedeelten, een adsorptiepotentiaalsprong en een diffuse potentiaalsprong.

Wij zullen hier met behulp van ons cijfermateriaal deze werkhypothese toetsen.

Het woord ionenadsorptie [4]) wenschen wij hier eerst te gebruiken

1) Kolloid Z. **22,** 81 (1918).

2) Loc. cit. blz. 74.

3) Z. Electrochem. **30,** 508 (1924).

4) Over adsorptie zie: HÜCKEL. Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928.

in de mechanisch statistische beteekenis, het beteekent dus, dat een aantal ionen op de grensvlakte hetzij dynamisch, hetzij statisch gefixeerd kan worden. Of dit laatste geschiedt door middel van hoofd- of nevenvalenties, electrostatisch of door van der Waalsche krachten, doet voorloopig niet ter zake.

Er is een evenwicht voor iedere soort van ionen tusschen de ionen in de vloeistof en die op de wand. Bij positieve adsorptie gaat het ion onder afgifte van energie van de gehydrateerde toestand over naar de minder of niet gehydrateerde toestand, waarbij het aan het glas gebonden is. Met STERN kunnen we de energie, die per ion of per gramion bij adsorptie vrijkomt, voor de kationen noemen φ_k resp. Φ_k , voor de anionen φ_a resp. Φ_a. Deze *adsorptiepotentialen* zijn zoo gedefinieerd als het electrische potentiaalverschil tusschen wand en vloeistof gelijk 0 is.

Invloed van adsorptie op ζ. Eenwaardige ionen.

Hoe kunnen we nu ζ in verband brengen met deze ionenadsorptie? Wij bezien daartoe figuur 7. Hierin is aangegeven de ψ_x op alle afstanden van de wand voor de wandladingen $q_0 = 10^3$ en 10^4, bij verschillende concentraties. Blijft q_0 constant, dan ontstaan voor elke afstand van de wand regelmatig dalende lijnen, zooals b.v. in fig. 5.

Verandert q_0 echter met de concentratie, b.v. door ongelijke adsorptie van positieve en negatieve ionen, dan wordt dit anders, Als q_0 toeneemt, b.v. bij glas door grootere adsorptie van negatieve ionen, dan zal de ζ—c kromme minder snel dalen, omdat de daling van ζ door toenemende concentratie geheel of gedeeltelijk opgeheven wordt door de verhooging van de wandlading, waardoor men steeds op een hooger gelegen diagram moet aflezen. Zoo kan in de kleinste concentraties, waar de adsorptie het grootst is, in plaats van een daling een stijging van de ζ—c kromme optreden. Bij hoogere concentratie overwint echter de voortdurende daling door de concentratie de adsorptiestijging, zoodat ζ—c krommen ontstaan met een maximum, zooals wij bij alle eenwaardige zouten vonden. Afhankelijk van het verschil in adsorptie van kation en anion, zullen de krommen meer of minder stijgen, en zal het maximum bij hoogere of lagere concentraties liggen.

In het tegenovergestelde geval, wanneer de kationenadsorptie aan een negatief geladen wand de anionenadsorptie overtreft, zal daarentegen q_0 dalen, en zullen de adsorptie- en de concentratie-

invloed samenwerken om ζ te verlagen. Zoo zal nu een ζ—c curve ontstaan, die nog sneller daalt dan de „normale", welke ontstaat bij constante q_0 [1]).

Zoo kunnen we eenvoudig door in de figuren 19, 20, 21 en 22 de normale uit de theorie van GOUY zonder adsorptie berekende ψ_x—c kromme voor de aanvangswandlading q_0 te trekken, onmiddellijk qualitatief constateeren, of kationen- of anionenadsorptie overweegt. Bij overwegende kationenadsorptie ligt de gevonden ζ—c kromme onder de normale, bij overwegende anionenadsorptie ligt de ζ—c kromme boven de normale kromme en kan tevens een maximum hebben. In de vier in deze figuren beschreven gevallen overweegt de anionenadsorptie. *OH*, *Br* en *Cl* worden door Jenaglas 59 III sterker geadsorbeerd dan *K*; *OH* het sterkst, dan *Br*, dan *Cl*. *HBr* geeft relatief de geringste afwijking van de normale lijn, het verschil in adsorbeerbaarheid van *H* en *Br* ion is dus het geringst.

Meerwaardige ionen. Het voorgaande gold voor de eenwaardige zouten, maar het geldt in principe evengoed voor de meerwaardige zouten. Slechts hebben we er rekening mee te houden, dat we de diagrammen voortvloeiende uit de theorie van GOUY voor de meerwaardige ionen gebruiken. Wij zagen reeds, dat, als de valenties van het anion en het kation niet dezelfde zijn, deze krommen veel steiler gaan loopen. De meerwaardige ionen worden door de tegengesteld geladen wand sterker aangetrokken dan de eenwaardige, de dubbellaag verplat zich, en de potentiaalsprong wordt kleiner. We hebben dus, afgezien van adsorptie, steilere lijnen te verwachten, steiler naarmate de valentie van anion en kation meer verschilt. Dit werd door KRUYT, KRUYT en VAN DER WILLIGEN, FREUNDLICH en ETTISCH en door ons bij $BaBr_2$ gevonden. Empirisch kende men het verschillend gedrag van de een-, twee- en driewaardige ionen bij de uitvlokking; dit vindt zijn oorzaak *niet in de eerste plaats in een verschillende adsorptie, maar in een platter worden van de dubbellaag om het deeltje.*

De invloed van de adsorptie komt nu *hierbij*. Het is natuurlijk mogelijk, dat evengoed als bij de eenwaardige ionen en even waarschijnlijk, een adsorptie op zal treden van hetzij kation of anion,

---

1) De „normale" kromme voor $q_0 = 100$ e. s. e. is in fig. 19 ter verduidelijking geteekend, eveneens het verloop van de ε—*log c* curve, die zou ontstaan als Jenaglas 59 III in HB_r zich als waterstofelectrode gedroeg.

welke de oorspronkelijke wandlading doet veranderen, en dus de normale kromme voor de meerwaardige ionen min of meer wijzigt. Misschien worden meerwaardige ionen door hun sterker electrisch veld meer geadsorbeerd dan de eenwaardige, maar daartegenover staat, dat van de ionen met de laagste valentie er overeenkomstig meer zijn en dus op deze wijze een voorsprong op de meerwaardige bij het adsorbeeren hebben. Uit de ligging van de ζ—c kromme van $BaBr_2$ b.v. in fig. 18, welke zeer lijkt op de HBr kromme, kan men zien, dat ook in dit geval de absorptie van de beide Br ionen het wint van die van het Ba ion.

Eerdere onderzoekingen.

Het is nu zeer interessant om de onderzoekingen over stroomingspotentialen, die vóór ons verricht werden, in het bijzonder die van KRUYT en VAN DER WILLIGEN [1]), van dit standpunt te bezien.

Deze zijn uitgevoerd aan gewoon glas. In het bijzonder treffen ons dadelijk de waarden, gevonden bij de alkalichloriden en HCl aan een enkele kapillair. Gemeten werd tot ongev. 25 μ mol. Onder deze waarde was het geleidingsvermogen niet meer met zekerheid te bepalen. De lijn voor $LiCl$ had een flauw maximum, voor $NaCl$ en KCl was de al of niet aanwezigheid van een maximum dubieus, $RbCl$ en $CsCl$ hadden geen maximum in de bepaalde concentraties, evenmin HCl, waarvan de kromme onder de bovenstaande aansloot. $LiCl$ was de hoogste kromme, HCl de laagste.

Uitgevoerd voor hetzelfde anion Cl, demonstreeren deze waarden voor de zoo juist naar voren gebrachte verklaringswijze. Ten opzichte van de normale curve voor deze wandlading liggen ook deze curven alle er boven. Er is dus, evenals bij Jenaglas 59 III, Cl-ionenadsorptie, die in alle gevallen de kationenadsorptie overtreft. Maar de juistheid van ons standpunt valt vooral op bij de beschouwing van de invloed van de kationen. Deze hebben immers de lyotrope volgorde, waar de onderzoekers op attent maakten. We weten, dat deze lyotrope volgorde overeenkomt met de volgorde van toenemende adsorptie. De adsorptiepotentialen van deze ionen zullen dus van Li tot Cs en H stijgen, waardoor de wandlading het meest verhoogd kan worden bij Li, het minst bij het zelf ook sterk geadsorbeerd wordende H ion. Of de krommen, die in het ge-

1) Kolloid Z. **45**, 307 (1928). V. D. WILLIGEN. Dissertatie. Utrecht 1927.

meten gebied geen maximum hadden, dit niet hadden in het ongemeten gebied, is natuurlijk niet te zeggen, vooral omdat de ζ waarde van het gebruikte water niet bekend is. Bij deze adsorptietheorie is de aanwezigheid van een maximum geen vereischte.

Vrijwel dezelfde waarden gaven de aan één kapillair uitgevoerde metingen van $MgCl_2$ en $BaCl_2$; de $MgCl_2$ kromme lag iets hooger dan die van $BaCl_2$, wat overeenkomt met zijn minder adsorbeerend vermogen of zijn grootere neiging tot waterbinding. Evenals bij ons $BaBr_2$, waar een 0,02 mol opl. nog geen omlading gaf, vinden genoemde onderzoekers ook in hoogere concentraties steeds een negatieve lading. Immers de Cl-ionenadsorptie overweegt, evenals bij $BaBr_2$ die van Br, op de adsorptie van de kationen; we houden dus dank zij dit overwicht, zoo lang we E kunnen meten, een negatieve potentiaal.

Omlading. Omlading kan volgens de theorie van GOUY alleen dan geschieden, wanneer werkelijk de wand van lading veranderd is. Dit kan dus slechts bij die zouten voorkomen, waarbij werkelijk de adsorptie van de kationen het van die van de anionen gewonnen heeft, zooals bij enkele 3- en 4-waardige kationen.

KRUYT en V. D. WILLIGEN vonden omlading in zeer kleine concentraties bij Diolzout en Hexolzout, een 4- en een 6-waardig complex kobaltzout, verder bij Al en Th chloride, twee in water zeker tot complexzout gebonden kationen. Het sterk adsorptief vermogen van deze groote complexzouten is bekend.

Door deze onderzoekers werd in grootere concentratie bij de driewaardige Ce, La en $Co(NH_3)_6$ ionen omlading geconstateerd, RIÉTY [1]) vond omlading in hooge concentraties bij $Cu(NO_3)_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, FeJ_3, $Fe(NO_3)_3$, allen zouten van een zwaar metaal met een eenwaardig anion. Het sterk adsorbeerend vermogen van de ionen van zware metalen is in de kolloidchemie ook een bekend feit.

Verder onderzochten KRUYT en VAN DER WILLIGEN de invloed van de anionen aan gewoon glas. $NaOH$ gaf, evenals bij onze metingen KOH, de hoogst gelegen kromme, KCl en K_2SO_4 gaven ongeveer eendere krommen, zonder maximum, tenminste in het gemeten gebied. Bij de metingen aan geel- en roodbloed-

1) Loc. cit. blz. 32.

loogzout deden zich allerlei moeilijkheden voor. Aan Jenaglas 59 III bepaalden zij de lijnen voor *NaOH* en *KCl* evenals aan kwarts. Onze metingen zijn met deze metingen in goede overeenstemming, alleen liggen het punt van water en de punten van lagere concentraties bij ons lager, zoodat het maximum, dat genoemde onderzoekers ook vonden, bij ons sprekender tot uiting komt, vooral bij *KCl*. Dit niet principieele verschil is wel toe te schrijven aan de eenvoudiger apparatuur, waarmede deze onderzoekers werkten.

Zij verklaren de resultaten van hun onderzoekingen, de verschillende krommen, welke zij kregen bij gelijkwaardige ionen, met behulp van verschil in hydratatie en schijnbare ionenstraal van in hoofdzaak de positieve ionen. Hoe grooter de schijnbare straal van het ion, hoe kleiner zal de ontladende werking zijn. De theorie van GOUY wordt door hen niet gebruikt, zij roeren de mogelijkheid aan, dat, evenals in het eerste artikel van KRUYT over dit onderwerp, ionenadsorptie de krommen zou kunnen verklaren.

De verklaring loopt in verschillend opzicht parallel aan de onze. Terecht heeft KRUYT in 1918 het stijgen en het maximum van de ζ—c kurve aan een ionenadsorptie toegeschreven; eveneens zal zeker de hydratatie van de ionen een rol spelen bij hun verdeeling tusschen wand en vloeistof. Maar nu lijkt ons, dat naast die adsorptie de ionenverdeeling in de diffusie dubbellaag een zeer belangrijke rol speelt bij de grensvlakpotentiaal. Vooral het tot nu toe te veel aan enkel adsorptie toegeschreven verschil in gedrag van ionen van verschillende waardigheid, hangt er mee samen, op de boven qualitatief omschreven wijze.

FREUNDLICH en ETTISCH [1]) bepaalden ζ tot in een concentratie van 10^{-7} mol bij een- tot vierwaardige ionen. Evenals wij vinden zij aan Jenaglas 16 III bij *KCl* en bij $BaCl_2$ een maximum, in beide gevallen in veel kleinere concentraties dan wij dit vonden, dit wijst ook op anionenadsorptie. Bij $La(NO_3)_3$ en bij $Th(NO_3)_4$ werd voor het vierwaardige ion omlading, voor het driewaardige ion geen maximum gevonden. Misschien is bij het laatste ion in een concentratie boven 100 μ mol omlading, het werd echter niet hooger onderzocht. Verder bepaalden zij de ζ—c kromme van Chininesulfaat en eenige verwante organische groote kationen. Zooals uit het

1) Z. physik. Chem. **116**, 401 (1925).

bovenstaande te verwachten was, werd omlading, dus kationenadsorptie gevonden. Zij vermoedden ook een maximum in deze lijnen, konden het echter niet aantoonen. Het lijkt ons niet waarschijnlijk. Ons voornaamste bezwaar tegen de experimenten van deze onderzoekers is, dat zij juist in de kleinere concentraties de geleidingsvermogens niet bepaalden, maar extrapoleerden; in ons experimenteele gedeelte maakten wij kennis met de zeer groote moeilijkheden, welke metingen in deze kleine concentraties opleveren. En dan werkten zij met slechts frisch gedistilleerd water en hun beslissende bepalingen lagen bij 10^{-7} en 10^{-6}mol. [1]).

In hun toelichting tot de krommen zegt FREUNDLICH, de vader van de adsorptie in de kapillairchemie: „Der Kurvenverlauf zeigt am Anfang, bei niederen Konzentrationen den Einfluss des der Wand gleich geladenen Ions (in unserem Fall des Anions). Späterhin gibt sich der Einfluss des entgegengesetzt geladenen Ions zu erkennen." Wel is waar bestaat op de dalende tak een sterke afhankelijkheid van de waardigheid van het tegengestelde ion, maar deze invloed is aan de toestand in de vloeistof, maar niet primair aan adsorptie toe te schrijven. Het dalen van de ζ—c kromme hoeft niet met adsorptie te maken te hebben, het geschiedt reeds door toeneming van de concentratie alleen.

Aangezien de theorie van GOUY voor een als plat te beschouwen vlak alle gegevens kan leveren, kunnen wij met behulp van de in het eerste gedeelte gegeven betrekkingen onze werkhypothese quantitatief verifieeren.

Berekening van de wandlading.

Evengoed als wij uit de krommen van GOUY van figuur 7 qualitatief konden concludeeren tot een verhoogde negatieve lading van de glaswand, is het omgekeerd mogelijk uit de door ons gevonden ζ waarden, met behulp van de in het eerste deel gevonden formules, de lading van de glaswand te berekenen.

Formule (17) op blz. 15 geeft de potentiaalsprong $\psi_w - \psi_\infty$, de totale potentiaalsprong in de diffusie dubbellaag voor eenwaardige zouten, en op bladzijde 18 vindt men de formule (20)

1) LACHS en BIEZYCK, loc. cit. blz. 33, wier onderzoek wij eerst leerden kennen nadat dit geschreven werd, vinden waarden aan Jenaglas 16 III, die geheel in onze beschouwing passen, en sterk afwijken van die van FREUNDLICH en ETTISCH.

voor $\psi_x - \psi_\infty$, de potentiaalsprong van een punt op de afstand x van de wand tot diep in het water.

Volgens de bestaande opvattingen (als consequentie van HELMHOLTZ, door v. SMOLUCHOWSKI en FREUNDLICH) is ζ het potentiaalverschil vanaf de glijlaag tot diep in het water. Met andere woorden, deze voor de kolloidchemie zoo belangrijke waarde is *het potentiaalverschil tusschen de laag, waar nog juist electrostatische, en nog juist een zekere waterbindende invloed van de wand merkbaar is.*

Wij moeten dus, willen we de formule (20) kunnen gebruiken, de afstand x van de wand tot de glijlaag kennen. Volgens HELMHOLTZ (zie blz. 6) zou deze afstand zeer gering zijn. Het lijkt ons, dat het aldus vastzittende water door krachten met kleine reikwijdte aan de wand gebonden is. Dergelijke één of enkele moleculen dikke laagjes kennen wij thans vele. LANGMUIR bracht ons de één-molecule-dikke adsorptielaag.

Ook als we de wand een zekere hydratatie toekennen, in analogie met bij de ionen geconstateerde hydrataties, komen wij tot zeer geringe dikten. Het in onze wand voorkomende *Na* ion heeft in de vrije toestand waarschijnlijk maar ongev. 8 moleculen H_2O, min of meer gebonden. Hoe weinig H_2O mol. zal het dan aan de wand zittend, dus in minder gehydrateerde toestand, kunnen binden. Hoogstens enkele, en we kunnen dus een gebonden waterlaag verwachten van hoogstens enkele moleculen dik. Dus maximaal van de orde 10^{-7} cm. [1]).

Bezien wij nu figuur 7 voor $q_0 = 1000$ e. s. e., de gestippelde lijnen, dan valt het op, dat deze lijnen op korte afstand van de wand vrijwel horizontaal loopen. Dit zal in nog veel sterker mate het geval zijn bij $q_0 = 100$ e. s. e., de lading die onze glaswand in de kleinste concentraties heeft [2]).

Wij komen dus tot de merkwaardige conclusie, dat er *bij eenwaardige ionen en lage wandlading geen verschil tusschen* $\psi_w - \psi_\infty$ en $\psi_x - \psi_\infty$ *bestaat of* $\psi_w - \psi_\infty = \zeta$.

Bij deze conclusie zouden aan het figuur 3 van FREUNDLICH,

1) Voor b.v. drie moleculen water, kubusvormig gerangschikt gedacht, heeft de laag een dikte van $\frac{3}{\sqrt[3]{33{,}8 \,.\, 10^{21}}} = 0{,}93.10^{-7}$ cm.

2) De hoogte van $\psi_w - \psi_\infty$ voor $q_0 = 100$ is voor de concentraties 1,10 en 100 μ mol in fig. 7 aangegeven met drie horizontale streepjes.

en aan de hypothese van de beteekenisvolle vastzittende waterlaag, slechts een principieele, maar niet een practische beteekenis toekomen bij de zoo juist beschreven gevallen. Wij komen hier dadelijk op terug.

De concentratie is hierbij van zeer weinig invloed; in fig. 7 loopen de lijnen voor verschillende concentraties bijna parallel, in het bijzonder dicht aan de wand en bij kleine wandladingen.

Dit alles vereenvoudigt de berekening van q_0 natuurlijk zeer. Deze is te berekenen met formule (17), slechts bij hoogere wandladingen komen grootere afwijkingen voor. De volgende tabel 18 verduidelijkt het voorgaande voor *HBr*, *KCl*, *KBr* en *KOH*. In de vierde kolom staat q_0 berekend met (17), waarbij dus $\zeta = \psi_w - \psi_\infty$ gesteld is, in de vijfde kolom q_{0x} de wandlading berekend met (20) als we aannemen een vastzittende laag met een dikte van 10^{-7} cm.

Bezien we nu formule (17), dan blijkt, dat deze formule zich laat omvormen tot een betrekking, waarmee zeer gemakkelijk q_0 te berekenen is uit het potentiaalverschil.

$$q_0 = \sqrt{\frac{2c\,K\,R\,T}{\pi}} \,.\, Sin\, \frac{F}{2RT}\,(\psi_w - \psi_\infty). \qquad (24a)$$

Voor 25°, de concentratie geschreven in μ molen en het potentiaalverschil in mV, laat zich q_0 in e.s.e. berekenen uit:

$$q_0 = 11{,}30\,\sqrt{10c}\,.\, Sin\, 0{,}01946\,(\psi_w - \psi_\infty). \qquad (24b)$$

Indien we nu de berekende waarden van q_0 en q_{0x} uit de vierde en vijfde kolom vergelijken, zien we, zooals reeds werd aangegeven, slechts belangrijke verschillen optreden bij hoogere wandladingen in het bijzonder boven de 2000 e.s.e. voor een afstand $x = 10^{-7}$ cm.

Laten wij echter voorloopig redeneeren alsof geen waterlaag aanwezig is en dus de waarde van q_0 gebruiken. Denken wij ons, zooals in fig. 25 gedaan is, de wandlading $-q_0$ afgezet tegen de concentratie, dan valt het onmiddellijk op, dat typische op adsorptie-isothermen gelijkende lijnen ontstaan. De krommen bestaan allen uit twee deelen, een steil stijgend stuk in de kleine concentraties, gevolgd door een ombuigen en een stuk, waarbij de wandlading met toenemende concentratie maar langzaam toe-

TABEL 18.

JANSSEN—Jenaglas 59 III.

Opl.	c	ζ	q_0	q_{0x}	$\psi_w-\psi_\infty$	$\psi_w-\psi_x$
HBr	1,298	79,2	91	92	79,6	0,4
,,	4,391	88,3	202	207	89,4	1,1
,,	9,037	84,8	269	277	86,3	1,5
,,	15,75	80,4	328	337	82,3	1,9
,,	100	69,0	638	690	72,6	3,6
,,	1000	45,0	1120	1329	51,4	6,4
KCl	9,740	106,1	432	453	108,4	2,3
,,	34,82	112,2	924	1023	117,3	5,1
,,	63,14	117,8	1391	1627	125,6	7,8
,,	114,2	114,4	1748	2197	125,9	11,5
,,	177,7	110,3	2009	2544	122,1	11,8
,,	281,7	100,8	2091	2682	113,2	12,4
,,	394,7	99,5	2410	3231	114,1	14,6
,,	1000	75,1	2303	3097	89,0	13,9
KBr	4,543	107,3	302	310	108,6	1,3
,,	9,238	114,7	500	528	117,4	2,7
,,	19,27	123,1	854	937	127,8	4,7
,,	45,51	132,4	1572	1882	141,0	8,6
,,	100,0	126,5	2080	2679	139,4	12,9
,,	250,0	122,7	3051	4459	141,9	19,2
,,	1000	98,05	3725	6137	123,0	25,0
KOH	1,981	79,8	113	115	80,4	0,6
,,	8,246	102,2	368	383	104,2	2,0
,,	21,03	125,3	932	1030	130,4	5,1
,,	57,50	139,7	2046	2585	151,7	12,0
,,	101,8	138,6	2664	3660	154,9	16,3
,,	207,3	130,9	3267	4923	151,8	20,9
,,	432,5	117,6	3627	5810	141,5	24,9
,,	914,6	103,3	3964	6774	130,3	27,0

neemt. Er is wel geen andere mogelijkheid om deze toename van negatieve wandlading in water-milieu voor te stellen dan door ionenadsorptie, en wel in dit geval zoodanig, dat de adsorptie van negatieve ionen overweegt op eventueel voorkomende ad-

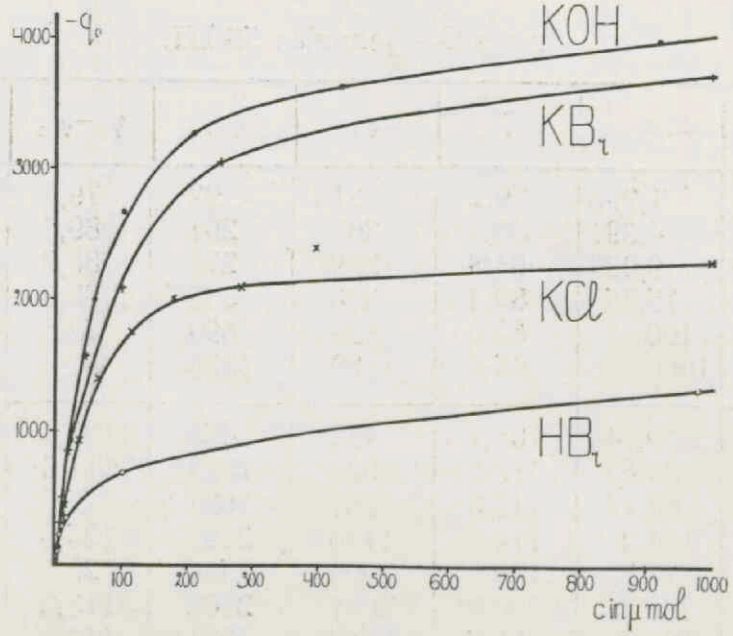


Fig. 25.

sorptie van positieve ionen; tenzij men zou aannemen, dat de wand positieve ionen zou moeten gaan afgeven onder de invloed van deze zouten (dissociatie), wat ons onwaarschijnlijk voorkomt.

Zoo veronderstellen wij dus, dat de wandlading $-q_0$ bestaat uit een overmaat van ionen van het eene teeken, in ons geval anionen. Bij *KOH*, *KBr* en *KCl* overweegt de anionenadsorptie sterk boven een eventueele *K*-ionenadsorptie. Ook hier ziet men, als men de kromme van *HBr* vergelijkt met die van *KBr*, onmiddellijk, dat het *H*-ion veel sterker geadsorbeerd wordt dan het *K*-ion; de $q_0 - c$ kromme ligt lager en verloopt anders. De volgorde van de adsorptie van de anionen is hier *OH*, *Br*, *Cl*.

In figuur 26 zetten wij de $q_0 - c$ krommen uit, die berekend werden uit de ζ waarden van KRUYT en VAN DER WILLIGEN aan gewoon glas, welke in tabel 19 zijn gegeven. Dadelijk valt op, dat de negatieve wandlading bij gewoon glas geringer is dan bij het door ons gebruikte Jenaglas, waardoor ook fouten van een eventueel voorkomende waterlaag geringer worden. Het type van deze ook weer op adsorptie isothermen gelijkende krommen is hetzelfde als dat van onze krommen.

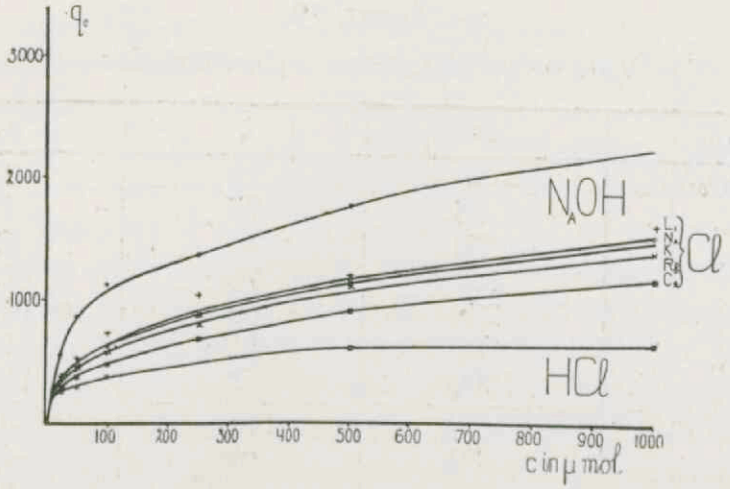


Fig. 26.

Uit deze figuur ziet men goed de kationen spreiding. Terwijl men van het *Li*-ion wel mag aannemen, dat het, dank zij zijn groote hydratatie, bijna geheel niet geadsorbeerd wordt, zien we, dat de adsorptie van de kationen (tegen eenzelfde anion *Cl*) met grooter wordende ionenstraal langzaam toeneemt bij de alkalimetalen. Vooral *Cs* wijkt af, al blijft de adsorptie van het *Cl*-ion verre overwegen. Het positieve *H*-ion van *HCl* neemt echter vrijwel de helft van de negatieve wandlading van *NaCl* weg. Het *H*-ion adsorbeert het sterkst van alle onderzochte kationen. Vergelijken wij de spreiding van de lijnen van deze beide figuren, dan blijkt, dat de spreiding van de kationen geringer is dan die van de anionen.

Denken wij terug aan de tot nu toe onverklaard gebleven grillige $\zeta - c$ krommen en zien wij nu deze regelmatige $q_0 - c$ krommen er uit te voorschijn komen, zoowel uit het materiaal van VAN DER WILLIGEN als uit het onze, dan lijkt ons dit een krachtig argument voor de juistheid van de tot nu toe gevolgde weg: 1° de berekening van ζ met behulp van de formule van HELMHOLTZ, 2° de berekening van q_0 met behulp van de theorie van GOUY. Ook lijkt ons uit de algemeene gedaante van de krommen het bewijs geleverd, dat we hier te maken hebben met *ionenadsorptie*.

Slechts in één factor, die noodig is voor de berekening van q_0, hebben we nog een zekere vrijheid, nl. in de keuze van de dikte der aan de wand vastzittende waterlaag. Tabel 18 leert ons echter,

TABEL 19.

VAN DER WILLIGEN — Gewoon glas.

Opl.	c	ζ	q_0
LiCl	10	72	222
„	25	75	376
„	50	74	520
„	100	73	720
„	250	69	1040
„	500	60	1193
„	1000	58	1608
NaCl	30	71	377
„	50	69	465
„	100	66	614
„	250	63	907
„	500	59	1161
„	1000	55	1515
KCl	10	73	228
„	25	72	352
„	50	70	475
„	100	67	628
„	250	62	885
„	500	58	1138
„	1000	52	1385
RbCl	50	67	445
„	100	63	572
„	250	58	806
„	500	57	1106
„	1000	53	1396
CsCl	25	61	273
„	50	59	368
„	100	55	472
„	250	51	675
„	500	49	905
„	1000	45	1151
HCl	10	75	237
„	25	57	248
„	50	49	285
„	100	45	364
„	500	35	600
„	1000	28	632
NaOH	25	92	543
„	50	97	853
„	100	94	1130
„	250	81	1361
„	500	77	1758
„	1250	69	2312

dat dit principieel aan onze beschouwing niets verandert; bij geringe toenemende dikte blijft de waarde voor q_0 bij lagere ladingen gelijk, slechts bij hoogere waarden vinden we afwijkingen. De $q_{ox} - c$ kromme ligt in dit geval bij de hoogere concentraties hooger dan in de geteekende gevallen. De lijnen behouden echter hetzelfde karakter.

Indien we voor een dergelijk geval, waar ζ niet gelijk is met $\psi_w - \psi_\infty$, het potentiaalverschil tusschen wand en vloeistof willen kennen, dan moeten we uit de gevonden waarde voor q_{ox} de potentiaalsprong $\psi_w - \psi_\infty$ berekenen. De waarden, hiervoor berekend met een waterlaag van een dikte $x = 10^{-7}$cm volgende uit onze experimenten, vindt men in de zesde kolom van tabel 18. Het verschil tusschen deze waarde en ζ, dus de potentiaalsprong in de vastzittende waterlaag $\psi_w - \psi_x$, is aangegeven in de zevende kolom.

Adsorptie isothermen.

Als wij kortheidshalve de in de figuren 25 en 26 geteekende krommen adsorptie isothermen van een zout noemen, dan moeten wij er aan denken, dat op de ordinaat is uitgezet het *verschil* van de adsorpties van anion en kation en niet de *som*. Het ligt nu voor de hand om, in het bijzonder voor die gevallen, waarbij de kationen adsorptie is te verwaarloozen tegen die van de anionen, uit deze ladingen het aantal geadsorbeerde ionen per cm² te berekenen, door q_0 te deelen door de lading van een waterstofion.

We meten dus langs electrische weg adsorpties van ionen, een veelbelovende methode, omdat electrische metingen zoo nauwkeurig kunnen worden uitgevoerd.

Indien wij nu de verzadigingslading van het glas in *KOH* en *KBr*, onder verwaarloozing van adsorptie van de *K*-ionen, schatten op 4000 e.s.e. per cm², dan beteekent dit, dat per cm² glaswand $0{,}84.10^{13}$ ionen gebonden zijn.

Nu zijn adsorptiebepalingen aan bekende oppervlakten zeer weinig uitgevoerd. Bekend zijn LANGMUIR's adsorptieproeven van gassen aan een gegeven oppervlakte van glimmer en glas [1]). In de vloeistofphase is nog minder gewerkt aan bekende oppervlakten, en als dit gedaan werd, werd meestal een suspensie gebruikt, waarvan de oppervlakte nooit met groote nauwkeurigheid bepaald

1) J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

of berekend was. Nu vond LANGMUIR verzadigingswaarden bij ongeveer $1{,}4.10^{14}$ moleculen per cm^2. Bij deze proeven is de oppervlakte ongeveer voor een vijfde deel bedekt, bij onze proeven is dus maar een zeer klein gedeelte van het oppervlak bezet.

De oorzaak van deze verschillen is gemakkelijk te begrijpen. Bij LANGMUIR adsorbeeren moleculen met een betrekkelijk weinig verreikend en zwak krachtveld er omheen; wij echter hebben te maken met adsorptie van ionen met een sterke werking op elkaar.

Gaan wij thans nog eens de verschillende omstandigheden na: 1° wij hebben zeer nauwkeurige op electrische wijze bepaalde adsorptie isothermen, 2° wij kennen de adsorbeerende oppervlakte precies, 3° wij werkten in concentraties, waar de gaswetten met volkomen zekerheid geldig zijn, 4° wij hebben een wand, waarvan zelfs bij verzadiging nog maar een zeer gering gedeelte bedekt is, 5° wij kennen door de theorie van GOUY de verdeeling van de ionen over de dubbellaag precies en kennen hierdoor de potentiaalsprong van de wand tot in de vloeistof; m. a. w. wij bezitten alle gegevens, die het mogelijk maken, elke theorie over (ionen) adsorptie te toetsen.

Zoo wordt het, nu we de $\zeta - c$ krommen teruggebracht hebben tot deze adsorptie isothermen en ze daarmede verklaard hebben, onze taak op hun beurt weer deze adsorptie isothermen te verklaren, wat wij zullen doen in het zesde hoofdstuk van dit gedeelte.

Verklaring van het potentiaalverschil ε.

Als men de $\varepsilon - c$ kromme wil verklaren, stuit men al dadelijk op de moeilijkheid, dat men de absolute waarde van deze potentiaalsprong niet kent. Zelfs als men aanneemt, dat het uit de kapillairelectrometerkromme bepaalde potentiaalnulpunt het juiste is, kan men in dit geval geen uitsluitsel geven. Immers we hebben altijd samen gemeten de potentiaalsprongen aan beide zijden van het glas, al hielden we er ook één constant. Zoo kunnen we de $\varepsilon - c$ krommen van de figuren 19 tot 22 in verticale richting aan zichzelf verschuiven. De $\zeta - c$ krommen daarentegen liggen vast, zij zijn uitgedrukt in absolute waarden.

Freundlich's voorstelling van ε.

Het zou belangrijk zijn, als we langs theoretische weg ζ en ε konden verbinden.

We herinneren ons de in het eerste gedeelte van dit boekje be-

sproken opvatting van VON SMOLUCHOWSKI en FREUNDLICH [1]). Het electrokinetische potentiaalverschil ζ zou slechts een gedeelte zijn van ε, de transversale potentiaalsprong. In Kapillarchemie noemt FREUNDLICH de in onze figuur 3 geteekende potentiaalsprong $\psi_w - \psi_\infty = \varepsilon$, de transversale potentiaal. Het verschil tusschen deze door ons ε_F gedoopte potentiaalsprong en ζ zou gelijk zijn aan de potentiaalsprong in de vastzittende waterlaag. In alle gevallen is $\zeta < \varepsilon$.

Met behulp van dit beeld kunnen we nu ε gaan benaderen. De $\zeta - c$ lijn is bekend; tellen we bij deze op de potentiaalsprong in de vastzittende waterlaag, zooals we deze konden berekenen voor iedere willekeurige afstand x, dan vinden we de $\varepsilon_F - c$ kromme. Deze $\varepsilon_F - c$ krommen loopen op een iets hooger niveau, ongeveer evenwijdig aan de $\zeta - c$ krommen. Zij verschillen in uiterlijk geheel van de gevonden $\varepsilon - c$ krommen en zijn voor geen enkele afstand x met geen enkele, hoe ook verschoven, $\varepsilon - c$ kromme in overeenstemming te brengen.

Dit is begrijpelijk, na hetgeen we op blz. 111 bespraken. Het potentiaalverval in de vastzittende laag is in het daarvoor in aanmerking komende gedeelte zeer gering bij niet zeer hooge wandladingen, en is weinig direct van de concentratie afhankelijk. *Het is niet mogelijk met* FREUNDLICH'S *beeld het verband tusschen* ζ *en* ε *te verstaan.* Voor hoogere wandladingen kan er een dergelijk verschil bestaan, voor lagere ladingen kunnen we echter schrijven

$$\zeta = \psi_w - \psi_\infty = \varepsilon_F \qquad (25)$$

en juist hier vinden wij een totaal ander verloop van beide curven.

Onze voorstelling van ε.

Maar welke potentiaalsprong is ε, de gemeten transversale potentiaalsprong, dan wel? — Daar aan de vloeistofzijde alles bekend is, moet de oorzaak wel te vinden zijn aan de wandzijde. Er moet tusschen het punt met potentiaal ψ_w van fig. 3 en de wand nog een derde potentiaalsprong bestaan, die ζ en ε onafhankelijk en verschillend van elkaar maakt.

Wij hebben tot nu toe besproken de wandlading en de dubbellaagvormende invloed ervan in het water, en hebben daarbij in gedachten steeds de potentiaal in het glas constant gedacht, zooals in elke geleider. Is dit echter wel zoo? Waarom zou de op de glas-

1) Blz. 8.

oppervlakte geconcentreerde lading ook niet invloed uitoefenen op de beweeglijke ionen van het glas of op die van de buitenste gezwollen glaslaag? Om geen enkele reden niet! Wij vonden op de glasoppervlakte een geadsorbeerde, meestal negatieve, lading; deze zal zoowel naar het water als naar het glas zijn invloed doen gelden en zal aan beide zijden een dubbellaag opbouwen met behulp van het beweeglijke ionenmateriaal, dat het veld daar vindt.

Voor de waterzijde is ons reeds alles bekend. In het glas of in de gezwollen glaslaag zal de toestand echter anders zijn. Daar zijn namelijk slechts de positieve ionen beweeglijk; het alkali-ion of het in zuur milieu door omruiling daar aanwezige *H*-ion. Slechts deze kunnen worden gebruikt om de positieve ruimtelading aan de glaszijde op te bouwen. Een indringen van anionen uit de vloeistof, die geadsorbeerd worden, moeten we uitsluiten.

In analogie met fig. 1 en fig. 2 kunnen we nu in fig. 27 voor dit geval het verloop van lading, veldsterkte en potentiaal in afhankelijkheid van de afstand van de wand beschrijven.

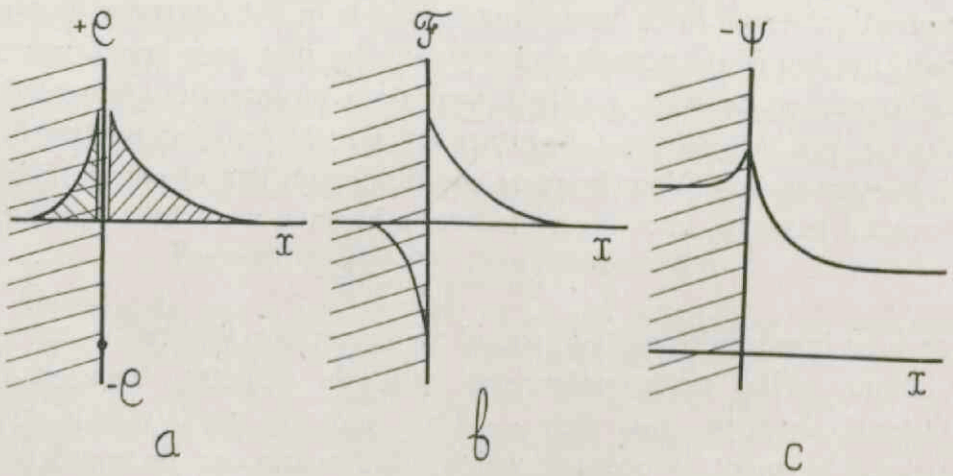


Fig. 27.

Aan weerszijden van een vrijwel vlak gedachte, negatieve, geadsorbeerde lading bevinden zich twee ruimteladingsgebieden, waar de positieve ionen toonaangevend zijn. Passeeren we van links naar rechts deze dubbellaag, dan zien we de veldsterkte aanzwellen tot een maximum. In het punt van negatieve lading verandert ze sprongsgewijs van teeken, om ten slotte diep in de wand

weer 0 te worden. Dit heeft een potentiaalverval ten gevolge, zooals geteekend is in fig. 27*c*.

We zien hier dus twee potentiaalsprongen van tegengesteld teeken, die te zamen de totale transversale potentiaalsprong ε tusschen het midden van de vloeistof en het midden van het glas opbouwen. Als wij de in de wand liggende potentiaalsprong $\psi_{gl} - \psi_w = \Delta$ noemen, dan kunnen wij schrijven **De potentiaalsprong Δ.**

$$\varepsilon = \varepsilon_F - \Delta, \tag{26a}$$

en voor die gevallen, waar $\varepsilon_F = \zeta$, dus ook

$$\underline{\varepsilon = \zeta - \Delta.} \tag{26b}$$

We hebben de beide potentiaalsprongen verbonden door een logisch te begrijpen potentiaalsprong Δ, en op deze wijze een nieuwe brug gelegd in plaats van de voorstelling van FREUNDLICH.

In plaats van met figuur 3 willen wij met de volgende figuur 28 het juiste verband aangeven van de verschillende potentiaalsprongen; de letters ervan spreken voor zichzelf.

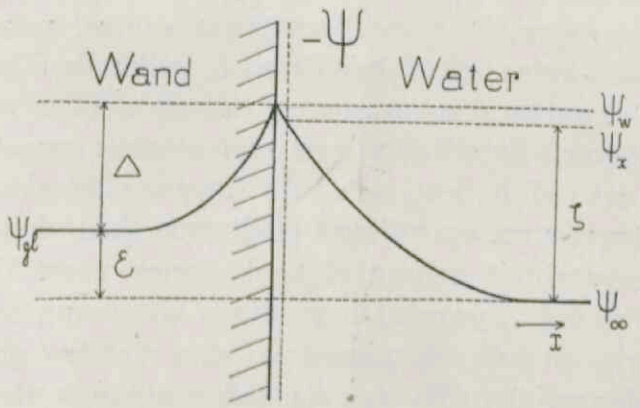


Fig. 28.

Men kan dus zeggen: ε is het verschil van de beide potentiaalsprongen ζ en Δ, maar ook: Δ is het verschil tusschen ζ en ε; welke voorstelling het meest fundamenteel is, zullen wij dadelijk zien.

Daarbij kan ε zoowel positief als negatief zijn. Welk van de energieniveau's ψ_∞ of ψ_{gl} het hoogst is, is a priori niet te zeggen.

Vreemd is voor hen, die gewend zijn te denken in de gedachtegang van VON SMOLUCHOWSKI en FREUNDLICH, dat ε hier kleiner is dan ζ.

Voor we nu verder gaan met de verklaring van ε, wordt het noodzakelijk eerst de beteekenis der potentiaalsprong Δ te verduidelijken.

Verklaring van het potentiaalverschil Δ.

Het is een algemeen bekend feit, dat de buitenste lagen van een stuk glas, dat met water in aanraking is, met dit water reageeren. Het alkalisch worden van water in versch glas kan men gemakkelijk waarnemen. Reeds lang heeft men aangenomen, dat gebruikt glas bedekt zou zijn met een gezwollen glaslaag.

De gezwollen glasoppervlakte. Nu kunnen we met behulp van nieuwere inzichten, die men in de silicaat- en glaschemie verkregen heeft, iets meer zeggen over deze tusschenphase. Men denkt zich heden hoe langer hoe meer glazen en silicaten opgebouwd uit ringen en ketens van door zuurstof verbonden *Si*, *Al* en *Ca* atomen. Aan deze ketens vinden de éénwaardige alkali-ionen, gebonden aan zuurstof, noodzakelijkerwijze een plaats als eind- of zijgroep. Een zwakke dissociatie van deze alkali-ionen veroorzaakt het geringe, maar toch waarneembare geleidingsvermogen. Aan de buitenkant echter, waar water in deze ringen-en-ketensmassa kan dringen, zullen de alkali zijketens veel sterker kunnen dissocieeren en zullen de ionen zelfs kunnen wegdiffundeeren. Er ontstaat een min of meer negatief geladen glasskelet, dat zich hydrateert en dat de gezwollen glaslaag vormt. In de poriën van dit op silikagel gelijkende skelet komen de voor de electroneutraliteit noodzakelijke kationen voor. Voor een gedeelte zijn ze vrij aanwezig, de overigen zitten aan het skelet gebonden. Vrije en gebonden ionen vormen met het glasskelet een dissociatie-evenwicht, dat hoofdzakelijk afhangt van de eigenschappen van het glas. Welke kationen aanwezig zijn in de poriën, hangt af van het glas en van de vloeistof; de kationen van deze beide phasen staan voortdurend met elkaar in wisselwerking, de gezwollen glaslaag is voor kationen doordringbaar. Daarentegen laat deze als negatief membraan werkende laag geen anionen binnentreden.

De kationenconcentratie in de wand c_w. Nu is de concentratie van de vrije kationen in de wand c_w een zeer belangrijke grootheid. Als aan het grensvlak geen potentiaalsprongen voorkomen, dan is c_w de constante concentratie van de vrije kationen over de geheele diepte van de gezwollen grenslaag,

ze stelt voor het resultaat van de dissociatie van het gezwollen glasskelet onder de gegeven omstandigheden. Maar ook als aan het grensvlak potentiaalsprongen voorkomen, is ze belangrijk. Dan blijft ze de concentratie, die diep in de glaslaag bestaat, daar waar electroneutraliteit heerscht.

Als zoodanig heeft ze voor ons groote beteekenis bij de verklaring van de potentiaalsprong Δ. In het vorige hoofdstuk bespraken wij immers al het ontstaan van de potentiaalsprong Δ. De op de wand voorkomende negatieve lading veroorzaakt ook naar de glaszijde een diffuse dubbellaag. Ook naar deze zijde vindt een ophooping plaats van kationen, die geringer wordt, naarmate men verder in de wand komt en die eindigt, daar waar de kationenconcentratie gelijk aan c_w geworden is, op dezelfde wijze, zooals de dubbellaag van GOUY in c verloopt. De concentratie c_w definieeren wij als de concentratie van de vrije kationen per cm³ *in het water* van het poreuse systeem, dus in de kapillairen van de gezwollen glaslaag, en dus niet per cm³ van het glas.

Afleiding van de formule voor Δ.

De potentiaalsprong Δ nu ligt, zooals wij zagen, in de wand en wel practisch geheel in de poriën van de wand, omdat het beweeglijke ionenmateriaal zich daarin bevindt. In de met water gevulde poriën kunnen zich kationen in een concentratie c_w bevinden, electrisch gecompenseerd door negatieve lading op de poriënwand. Vrije anionen zijn niet aanwezig.

Indien we nu de concentratie c in de buitenvloeistof verhoogen, dan dringen meer kationen in de poriën, echter zonder dat de electrische compensatie op de poriënwand verandert. Hierdoor ontstaat een positieve ruimtelading in de poriën, die zich tracht te neutraliseeren door op de buitenglaswand anionen te verzamelen. Evenals aan de naar het water gekeerde zijde, ontstaat een negatieve wandlading tegenover een positieve ruimtelading.

Kan de wand nu buitendien nog anionen adsorbeeren, dan heeft dit omgekeerd ten gevolge, dat nog meer kationen in de poriën een plaats kunnen vinden en de polarisatie nog sterker wordt.

Zoowel een toenemende kationenconcentratie buiten, als een toenemende anionenadsorptie op de wand bepalen de indringing. Het is echter voor de mathematische beschrijving van dit indringingsphenomeen niet noodig om nauwkeurig op de hoogte te zijn van deze beide oorzaken. We kunnen ermee volstaan, in

analogie met de berekening voor de vloeistofzijde, op de wand een negatieve lading $-q'_{wo}$ per 1 cm² oppervlakte van *uitmondende poriën* aan te nemen. Deze lading $-q'_{wo}$ compenseert de totale ruimtelading $+q'_{wo}$, aanwezig in de poriën van dit zelfde stuk glasoppervlakte.

Op deze wijze vereenvoudigt zich het geheele probleem tot het probleem van GOUY: tot de berekening van de ionenverdeeling in een vloeistof met een kationenconcentratie c_w, onder de invloed van een uitwendige lading $-q'_{wo}$. Met de afleiding van de formule voor ψ_x en ζ uit het inleidende gedeelte als voorbeeld, valt het ons niet moeilijk, het verloop van de potentiaal in de wand te beschrijven.

Diep in de wand is de concentratie van de kationen c_w en de ruimtelading gelijk nul. Benoemen we evenals op blz. 11 de kationenconcentraties in de dubbellaag met de coëfficiënt U_{wk}, die voor de afstand ∞ gelijk 1 wordt en aan de wand de waarde U_{wko} bereikt, dan laat zich op analoge wijze het verband tusschen U_{wk} en q'_w berekenen. Uit het evenwicht tusschen osmotische en electrische krachten volgt na integratie

$$(U_{wk} - 1)\, c_w = \frac{2\pi q'^{2}_{wo}}{KRT}. \qquad (27)$$

Hieruit volgt voor q'_w, d. i. de positieve ruimtelading, die verder dan een afstand x van het grensvlak verwijderd is, in analogie met formule (15)

$$q'_w = \sqrt{\frac{c_w KRT}{2\pi}}\, tg \left\{ arc\, tg \sqrt{\frac{2\pi q'^{2}_{wo}}{c_w KRT}} - xF \sqrt{\frac{2\pi c_w}{KRT}} \right\}. \qquad (28)$$

Met behulp van deze formule kunnen we de formule voor het verloop van de potentiaal in de poriën berekenen. De potentiaal van een punt x cm in de glaswand, ψ_{wx}, ten opzichte van de potentiaal diep in het glas, wordt gegeven door

$$\psi_{wx} = \frac{2RT}{F} ln \frac{cos\, xF \sqrt{\frac{2\pi c_w}{KRT}} + \sqrt{\frac{2\pi q'^{2}_{wo}}{c_w KRT}}\, sin\, xF \sqrt{\frac{2\pi c_w}{KRT}}}{\sqrt{1 + \frac{2\pi q'^{2}_{wo}}{c_w KRT}}}. \qquad (29)$$

Hieruit volgt voor de totale potentiaalsprong in de, naar het glas gekeerde, helft van de dubbellaag

$$\Delta = \frac{RT}{F} ln \frac{2\pi q'^{2}_{wo} + c_w KRT}{c_w KRT}. \qquad (30)$$

Δ is hier uitgedrukt in de naar binnen gerichte wandlading en in de concentratie c_w. De vier gevonden formules gelijken veel op de overeenkomstige (9), (15), (20) en (17). Zij verschillen ervan, doordat nu geen rekening meer is gehouden met de aanwezigheid van anionen. Deze speelden trouwens reeds bij de eerste formules een ondergeschikte rol. Er is een algemeen parallelisme tusschen q_o en q'_{wo} te verwachten.

Helaas weten we van q'_{wo} experimenteel in het geheel niets, zoodat we de formule voor Δ op deze wijze niet kunnen toetsen. Er is echter een andere manier om Δ in verband te brengen met andere, wel experimenteel te bepalen grootheden.

Verbindingsconditie.

Wij kunnen namelijk de naar rechts en de naar links gekeerde helft van de dubbellaag met elkander in verband brengen. Op de plaats, waar de beide positieve ruimteladingen aan elkander grenzen, is de kationenconcentratie dezelfde. Wij kunnen dus schrijven:

$$cU_{ko} = c_w U_{wko} \qquad (31)$$

of

$$\pi q_0^2 + cKRT + \sqrt{\pi^2 q_0^4 + 2\pi q_0^2 cKRT} = 2\pi m^2 q_{wo}^2 + c_w KRT, \qquad (32)$$

als we gelijktijdig q'_{wo}, de lading per 1 cm² oppervlakte van uitmondende poriën, vervangen door q_{wo}, de naar het glas gekeerde lading per 1 cm² glasoppervlakte. Als op m cm² glasoppervlakte 1 cm² poriënopening aanwezig is, geeft deze m het getal aan, waardoor men q'_{wo} moet deelen, om het naar de wand gekeerde gedeelte van de wandlading per cm² te verkrijgen.

Met behulp van (32) kunnen we thans (30) zoodanig omvormen, dat de experimenteel niet te bepalen q'_{wo} eruit valt en vervangen wordt door de wel experimenteel te bepalen q_0. Nu ontstaat:

$$\Delta = \frac{RT}{F} ln \frac{\pi q_0^2 + cKRT + \sqrt{\pi^2 q_0^4 + 2\pi q_0^2 cKRT}}{c_w KRT}, \qquad (33)$$

een formule, die Δ uitdrukt in de wandlading naar de waterzijde, in de concentratie en in de wandconcentratie c_w. De combinatie van ζ en ε met de uit ζ afgeleide q_0, levert de nog onbekende wandconcentratie.

Δ — log q_0 krommen.

Nu was het ons reeds opgevallen, dat er in niet te groote concentraties een merkwaardig logarithmisch verband bestaat tusschen Δ en q_0, twee experimenteel onafhankelijk van elkaar verkregen grootheden.

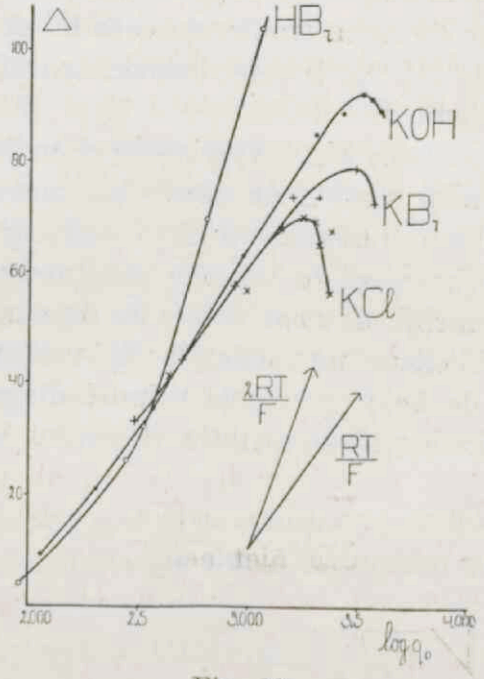


Fig. 29.

In fig. 29 is de potentiaalsprong Δ, die bekend is op de onbekende constante uit de gemeten ε na, uitgezet tegen de logarithme van de wandlading q_0, in de willekeurige veronderstelling, dat in gedistilleerd water ε en ζ identiek zouden zijn.

De lijnen, die aldus ontstaan, vertoonen tal van merkwaardigheden, waarop wij de aandacht zouden willen vestigen. In de eerste plaats treft ons, dat de samenstelling van twee functies, die op zichzelf geen van beiden logarithmisch zijn, logarithmisch afgezet, een rechtlijnig verband oplevert. Dan zien we in de figuur, dat het grootste gedeelte van de lijnen van *KOH*, *KBr* en *KCl* ongeveer samenvalt, en dat slechts in de hoogere concentraties

individueele afwijkingen optreden. Bekijken we verder de helling, waaronder de lijnen van de electrolyten met het K-ion loopen en de helling, waaronder de lijn van HBr stijgt, dan blijken de eerste te stijgen met een factor, die vrijwel $\frac{RT}{F}$ is, terwijl de HBr lijn stijgt met een factor van ongeveer $\frac{2RT}{F}$.

Van het een en ander kunnen we meer begrijpen, als we formule (33) ter verklaring gebruiken. De term achter het ln teeken is in groote trekken evenredig met q_0^2 en omgekeerd evenredig met c_w. Het logarithmisch verband tusschen Δ en q_0 is opeens duidelijk. Stijgt c_w bij toenemende buitenconcentratie evenredig met q_0, dan ontstaat de factor $\frac{RT}{F}$; is echter c_w practisch een constante, dan ontstaat de factor $\frac{2RT}{F}$.

Hierbij is het van belang op te merken, dat experimenteel door LANGE [1]) en door FRUMKIN [2]), resp. aan AgI en aan kool, een logarithmisch verband gevonden werd tusschen een geadsorbeerde hoeveelheid en een daardoor ontstaand potentiaalverschil.

Uit het bovenstaande ziet men, hoe belangrijk de kennis van de waarde van c_w is. We zouden deze zeker met behulp van formule (33) hebben berekend, als er niet een eenvoudiger weg was om tot c_w te komen. Deze weg vinden we in het volgende hoofdstuk.

Verklaring van de ε — c kromme.

In het voorgaande hebben we gezien, dat ε, de thermodynamische potentiaalsprong, feitelijk bestaat uit twee afzonderlijke, elkaar gedeeltelijk opheffende potentiaalsprongen.

Nadat we nu in het vorige hoofdstuk de formule voor Δ hebben gevonden, kunnen we in onze nieuwe nomenclatuur ook ε beschrijven. Trekken we ζ (17) en Δ (33) van elkaar af, dan ontstaat: **Formule voor ε. „Lösungstension".**

$$\varepsilon = \varepsilon_F - \Delta = \frac{RT}{F} ln \frac{c_w}{c}, \qquad (34)$$

1) E. LANGE und R. BERGER, Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930).

2) Z. physik. Chem. **147**, 125 (1930); **150**, 421 (1930); **151**, 87 (1930); **155**, 77 (1931).

een formule identiek met formule (1), welke laatste langs thermodynamische weg werd afgeleid. Deze identiteit leidt tot

$$C = c_w. \tag{35}$$

De beteekenis van de thermodynamische „Lösungstension" wordt nu doorzichtig. Deze constante geeft, als men tenminste de absolute waarde van ε gebruikt, een werkelijke concentratie van vrije ionen in de kapillairen van de gezwollen glaswand.

Doordat we, vanuit de vloeistof komende, het geheele beeld van de dubbellaag verwerkelijkten, konden we de reëele beteekenis van C begrijpen, *een concentratie van vrije kationen in een voor negatieve ionen niet doordringbare, gezwollen glaswand.*

Electrochemische beschouwing van ε.

Men zal ons misschien voorhouden, dat men electrochemisch al tot een analoge conclusie gekomen was. Op blz. 75 van het tweede gedeelte bezagen wij de transversale potentiaal al van het electrochemische standpunt. Men verklaarde deze glaspotentialen door ze *H*, *Na* of *OH* electrode te noemen. Dit is ten slotte een verschuiven van de moeilijkheid, niet een verklaren. Van Laar zag in het verschil der thermodynamische potentiaal van de ionen van de vloeistof en die van de wand de oorzaak. Nernst zette Lösungstension en osmotische druk tegenover elkaar. Haber nam ter verklaring van de verandering van ε door *H*-ionen bij glas een constante ionenconcentratie of een constant ionenproduct aan.

Tot de veronderstelling van een constante ionenconcentratie in de wand kan men nog met groote waarschijnlijkheid besluiten, als men een rechtlijnig ε — *log c* verband vindt en om onbekende redenen anionen uitsluit. Maar als we te maken hebben met lijnen zooals onze ε — *log c* krommen voor de *K*-zouten en voor *KOH*, dan laat de electrochemische zienswijze ons in de steek zonder een nauwkeurige kennis van het mechanisme. Zoowel kationen als anionen kunnen de oorzaak zijn van het afwijkende gedrag.

Nu echter, met de kennis van het mechanisme, kunnen wij electrochemisch wel tot conclusies komen, tot conclusies, die we konden afleiden, als we ζ en Δ verbonden, maar nu ook uit ε alleen. Uit (34) blijkt nu immers, dat ε geheel onafhankelijk is van adsorptie en wandlading, en slechts bepaald wordt door de vloeistofconcentratie c en de wandconcentratie c_w. Is ε gegeven en is c bekend, dan kunnen we uit (34) c_w berekenen, op eenvoudiger wijze dan uit (33)

Zoo kunnen wij thans de $\varepsilon - log\ c$ kromme van fig. 19 voor *HBr* met behulp van formule (34) electrochemisch beschouwen, ook al kennen we de absolute waarde van ε niet. Bij hoogere concentraties is deze kromme een dalende rechte lijn onder de factor van de waterstofelectrode. Afgezien van de absolute waarde van de potentiaal, kunnen we daar volgens (34) besluiten tot: c_w is constant. Bij deze concentraties dus is de concentratie van vrije *H*-ionen in de wand constant en onafhankelijk van de *H*-ionenconcentratie in de vloeistof. **De ε-log c kromme van HBr.**

Hoe dit tot stand komt, is niet moeilijk in te zien. Bij de zuurbehandeling, die ieder kolfje onderging, voordat het werd gebruikt, waren de alkali-ionen van de tusschenphase al ingeruild voor *H*-ionen. Er ontstaat in deze phase een *H*-skeletverbinding, die (in analogie met kiezelzuur-waterglas) minder gedissocieerd is dan de overeenkomstige alkali-skeletverbinding. De meeste *H*-ionen zitten gebonden op het glasskelet, slechts een geringe hoeveelheid komt vrij in de kapillairtjes voor, natuurlijk electrisch gecompenseerd door negatieve plekken op het skelet. Deze vrije *H*-ionen hebben de concentratie c_w. Brengt men nu het kolfje in een zuuroplossing met een concentratie c, dan willen de kationen van de vloeistof, door de beide zijden van de dubbellaag heen, op osmotische wijze nog tot diep in de kapillairen hun concentratie c brengen, als deze kationen daartoe maar de gelegenheid kregen. Zonder meer kunnen echter kationen niet diep in de kapillairen doordringen, ze zouden een positieve ruimtelading veroorzaken, die slechts in de allerbuitenste laag mogelijk is. Dieper in de kapillairen kunnen ze slechts door „Austausch" indringen, dus slechts als andere kationen de kapillairtjes verlaten. Dit geval kan zich echter bij *HBr* niet voordoen, er zijn slechts *H*-ionen aanwezig en een ruilen kan niet plaats vinden. Dientengevolge stijgt bij hoogere concentratie c_w niet meer en bereikt een constante waarde, zooals wij experimenteel vonden. De maximale waarde van c_w wordt bepaald door de dissociatie van het *H*-silicaat. *Dit is de wezenlijke grond, waarom glas zich als „waterstofelectrode" gedraagt.*

Volgen wij de $\varepsilon - log\ c$ kromme naar de kleine concentraties, dan ontmoeten we een eigenaardig verschijnsel. We zien, beginnende bij een concentratie van ongeveer 10 μ mol, de factor kleiner worden en de kromme ombuigen tot practisch horizontaal! Dit is

geen verkeerde extrapolatie of een meetfout, maar het is zeer beslist een bepaald effect, dat bv. ook aan gewoon glas eigen is. Formule (34) geeft de verklaring. Onder een bepaalde concentratie c blijft c_w niet langer constant, maar begint zelf ook te dalen, en wel hoe langer hoe vlugger, totdat c_w eindigt om met c evenredig kleiner te worden.

Onder de concentratie van ongeveer 10 μ mol neemt de vrije H-ionenconcentratie in de wand dus af. Dit is slechts mogelijk, als c_w van dezelfde orde wordt als c. Dan vervalt de gedwongen verzadiging van vrije H-ionen, en de wand zou H-ionen kunnen gaan afgeven, onder gelijktijdige vermindering van het aantal negatieve plaatsen op de poriënwand. Dit laatste is te verstaan met behulp van de reactie $>Si\,(OH)_2 \rightarrow >SiO$, die bij silicaten kan optreden.

De absolute waarde van ε.

De absolute waarde voor ε hebben wij tot nu toe niet kunnen vinden. Zij wordt gegeven door c_w, de H-ionenconcentratie in de wand in dubbelgedistilleerd water, welke zooals wij zagen met c evenredig is, en afhangt van de glassoort en van de toestand in de poriën. Wij willen thans, om de redeneering verder te vereenvoudigen en om volledige potentiaalfiguren over de geheele dubbellaag te kunnen geven, schrijven $c_{wH_2O} = c_{H_2O}$; wij stellen in dubbelgedistilleerd water de concentraties gelijk, waaruit volgt $\varepsilon_{H_2O} = 0$.

Als we dit invoeren, moeten we de ε — $log\ c$ curven van de figuren 19 tot 23 laten zakken tot de oorsprong en de waarden uit tabel 16 verminderen met 74,5 mV. Alle waarden voor ε worden dan negatief. In werkelijkheid is het mogelijk, dat c_w kleiner is dan c in dubbelgedistilleerd water, in het bijzonder bij zachtere glassoorten.

Volledig potentiaalverloop bij HBr.

In fig. 30 geven we schematisch aan, hoe het potentiaalverloop er wezenlijk uitziet in de dubbellaag aan glas tegen HBr oplossingen van verschillende sterkte. Het is voor dit geval het antwoord op de vraag, die wij ons op blz. 3 stelden. In de afbeeldingen is steeds de potentiaal in de vloeistof als basis genomen. Volgen we de top van de kromme, dan zien we, hoe met stijgende concentratie, ζ door een zwak maximum gaat en vervolgens weer daalt; volgen we het onderste potentiaalniveau, dan zien we eerst een langzame, later een sterkere daling van ε.

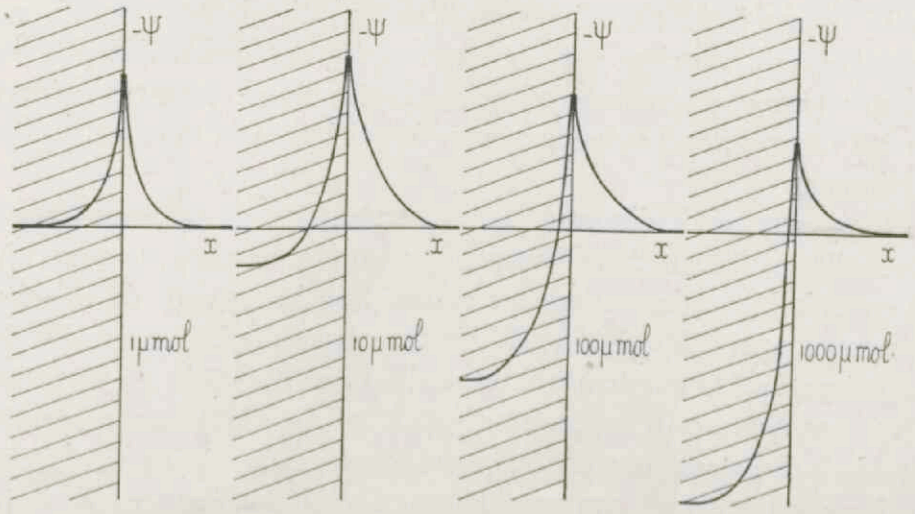


Fig. 30.

Of er dieper in de wand, daar waar tusschenphase en glas aan elkaar grenzen, nog een potentiaalsprong zal optreden, lijkt ons niet zeer waarschijnlijk. Het geleidingsvermogen, dat in de tusschenphase hier door de vrije *H*-ionen werd gedragen, zal verder in het glas worden gedragen door de vrije alkali-ionen. In ieder geval is een dergelijke eventueele potentiaalsprong kapillairelectrisch van geen belang.

Wij kunnen thans de vraag over de afhankelijkheid van deze drie potentiaalsprongen, gesteld aan het einde van het hoofdstuk over de potentiaalsprong ε, beantwoorden.

ζ is een onafhankelijke potentiaalsprong, bepaald door de ionenconcentratie in de vloeistof en de, door ionenadsorptie veroorzaakte, wandlading.

ε is een onafhankelijke potentiaalsprong, bepaald door de concentratie van de kationen van de vloeistof en door de concentratie van de vrije kationen diep in de wand, onafhankelijk van adsorptie op de wand.

Δ is een afhankelijke potentiaalsprong, die ζ en ε verbindt, bepaald door de wandlading, de concentratie in de vloeistof en de vrije kationenconcentratie diep in de wand.

Dit is in volkomen overeenstemming met de reeds door Freundlich en Rona experimenteel geconstateerde onafhankelijkheid van ε en ζ.

Alle electrische grensvlakverschijnselen bij glas zijn op deze

wijze teruggebracht tot twee grootheden, die slechts door de materie bepaald worden: tot het vermogen voor ionenadsorptie van de uitwendige glaswand (bij éénwaardige ionen meestal anionen) en tot het regelend vermogen van de poriënwand voor uitsluitend kationen.

De ε-log c kromme van KBr, KCl en KOH.

Nu we bekend zijn met de principes, die de opbouw van de dubbellaag beheerschen, kunnen we zonder moeite de verschijnselen ook bij andere ionen verstaan. Zoo laten zich de $\varepsilon - \log c$ krommen van *KBr*, *KCl* en *KOH* nu eenvoudig begrijpen. De drie experimenteel gevonden krommen zijn bijna identiek. Zij vertoonen allen een practisch horizontaal stuk in de kleine concentraties, gevolgd door een ombuigen, waarna de lijnen bijna rechtlijnig, onder een hoek met een iets kleinere factor dan die van de waterstofelectrode, omlaag loopen.

Daar slechts *K*-ionen in de wand kunnen dringen, is de oplossing eenvoudig; met behulp van formule (34) kunnen we uit de gegeven ε en c de kaliumionenconcentraties diep in de wand c_w berekenen. Bij toenemende concentratie nemen c en c_w eerst evenredig toe (het horizontaal loopen). *K*-ionen dringen in de wand. Dit indringen is in dit geval mogelijk, omdat in de wandporiën uitwisselbare *H*-ionen aanwezig zijn en omdat, althans in den beginne, de omgeruilde *H*-ionen door dissociatie van de ongedissocieerde *H*-skeletverbinding van de poriënwand de aanwezige *H*-ionenconcentratie kunnen aanvullen. Maar spoedig begint c_w bij c achter te blijven, doordat het aantal vrije *K*-ionen in de wand ook aan beperkingen onderhevig is. Hoe hooger de concentratie, hoe sterker de beperkingen. Tenslotte vindt weliswaar nog een met c evenredige omruiling plaats, maar deze is zoo gering, dat c_w zoo goed als constant blijft, waardoor de $\varepsilon - \log c$ kromme bijna de factor van de waterstofelectrode bereikt, zoodat HOROWITZ in hooge concentraties dit glas een kaliumelectrode kon noemen. De *beperkingen* bij het indringen van *K*-ionen in de poriën veroorzaken de naar onder afgebogen $\varepsilon - \log c$ krommen bij dit Jenaglas 59 III.

Dissociatie isothermen.

Aan deze beperkingen en hun oorzaak willen wij een afzonderlijk, volgend hoofdstuk wijden, zij kunnen verschillende oorzaken hebben. Het duidelijkst komen zij tot uiting als we, zooals in figuur 31 is gedaan, c_w uitzetten tegen c; er ontstaan dan lijnen, die wij in

analogie met een dergelijke figuur bij de adsorptie, dissociatie isothermen willen noemen.

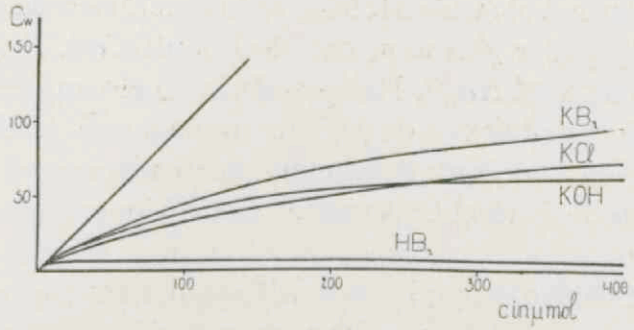


Fig. 31.

Evenals bij op dergelijke wijze uitgezette adsorptie isothermen, stelt ook hier een lijn door de oorsprong onder 45° een nultoestand voor. Alle punten er onder beteekenen een beperking.

Zoo ziet men aan de *HBr* lijn onmiddellijk de beperkte dissociatie van de *H*-skeletverbinding. Ook bij *KBr*, *KCl* en *KOH* zien we bij hoogere concentraties afwijkingen. Deze laatste drie krommen behooren samen te vallen, immers voor ε is slechts het kation van belang. In groote trekken doen zij dit dan ook, de *KOH* kromme ligt, om een later aan te geven reden, wat lager.

Hoe het volledige potentiaalverloop in de dubbellaag is bij *KBr*, toont figuur 32. Het maximum voor ζ komt sterker tot uiting dan bij *HBr* in fig. 30. De daling van het ε niveau is minder dan bij *HBr*.

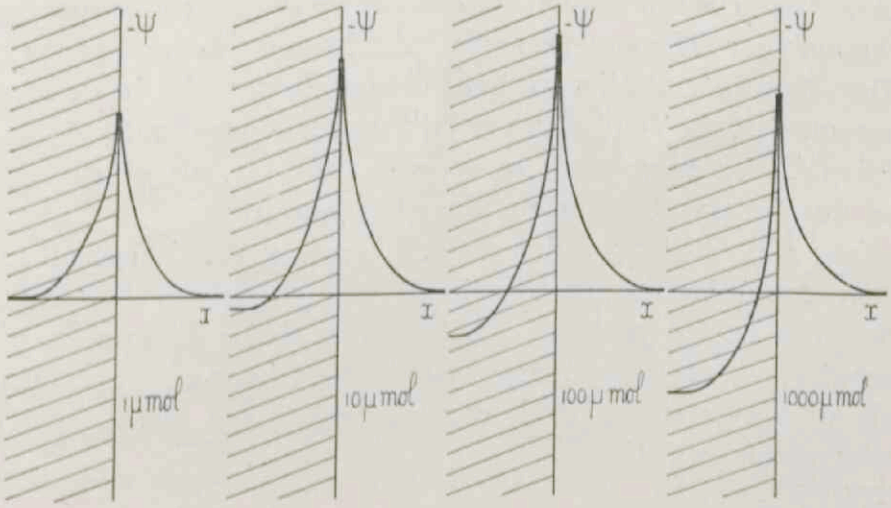


Fig. 32.

De ε-log c krommen aan gewoon glas.

De meeste ε metingen aan glas, die in de literatuur beschreven zijn, werden uitgevoerd aan gewoon Thüringer glas. Hoe slechter glas, hoe beter het als waterstofelectrode functioneerde. MAC INNES beval een bijzonder glas aan, dat slechts uit CaO, SiO_2 en Na_2O bestond [1]), met veel Na_2O. Het practische doel van deze metingen is meestal de bepaling van de pH, die tot ongeveer $pH9$ uitstekend gaat. Metingen aan zouten werden zelden uitgevoerd. Men zegt, de glaselectrode is slechts gevoelig voor H-ionen, zouten hebben geen invloed.

Om dit te controleeren, hebben wij aan het bovengenoemde glas van MAC INNES ook de ε — $log\ c$ krommen bepaald van HCl en KBr. De resultaten zijn weergegeven in figuur 33.

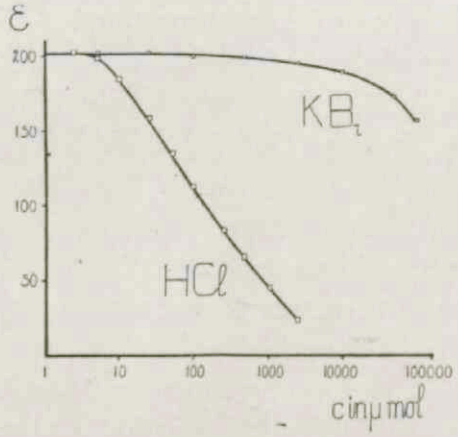


Fig. 33.

Voor de HCl lijn vinden we een curve, die geheel gelijkt op de kromme voor HBr aan Jenaglas. Deze kromme behoeft geen extra uitleg. Ook hier vinden we het horizontale gedeelte in de laagste concentraties, het ombuigen en het verder loopen onder de factor 57,5 mV. Ook hier wordt c_w spoedig constant, als de dissociatie van de H-glasverbinding maximaal is geworden.

Voor KBr echter vonden we een kromme, die inderdaad in de lagere concentraties „geen invloed" te zien geeft; in hoogere concentraties echter precies hetzelfde doet als de kromme van het Jenaglas, nl. ombuigen, maar pas in veel hoogere concentraties dan bij het Jenaglas. Er is dus *wel invloed van zouten*, echter in hoogere concentraties.

1) Loc. cit. blz. 71.

Men verklaart deze lijn op dezelfde wijze als de zoutlijnen bij Jenaglas. Hier echter is het horizontale stuk, dat ontstaat doordat de *K*-ionen ongehinderd in de wand kunnen dringen, veel langer. Veel langer heeft bij dit glas de ongestoorde indringing plaats. Maar ook hier zien we een begin van verzadiging of van beperking.

Het beeld van het potentiaalverloop in de dubbellaag aan gewoon glas verschilt noch bij zouten, noch bij zuur, principieel van het beeld, dat we bij Jenaglas vonden en beschreven. Teekenen wij schematisch voor een electrolyt als *KBr* of *NaCl* het verloop van de potentiaal door fig. 33 te vereenigen met de ζ krommen van VAN DER WILLIGEN, dan vinden wij het in fig. 34 geschetste verloop.

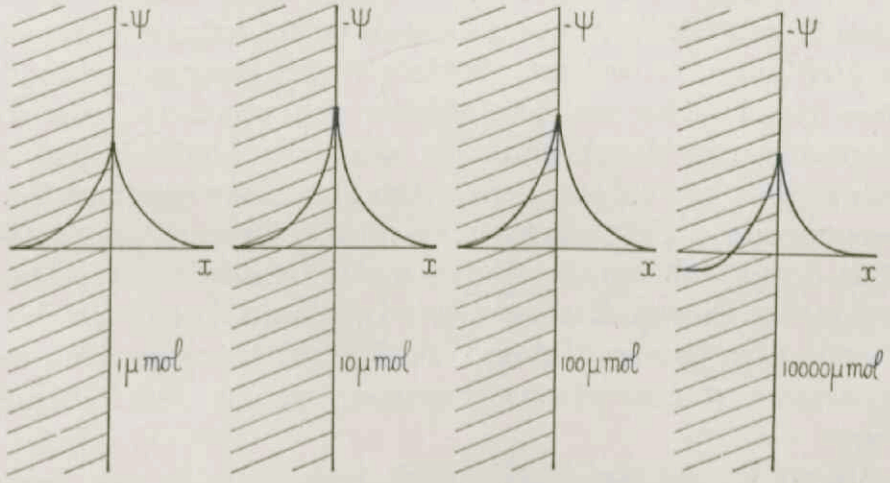


Fig. 34.

Bijna over het geheele gebied, waar ζ werd gemeten, zien we de twee potentiaalsprongen ζ en Δ elkaar compenseeren.

Geheel in tegenstelling met de verwachting, die men heeft als men zich stelt op het standpunt, dat „glas alleen maar een waterstofelectrode is" en dus geen verandering van potentiaalverschil aanvaardt, als de *pH* niet is veranderd, zien we, dat niet de waterstofionenconcentratie hier de onveranderbaarheid van ε tot stand brengt, maar dat de oorzaak is het juist tegen elkaar opwegen van de potentiaalsprongen ζ en Δ, die door ruimteladingen van alkalionen ontstonden.

De ε-log c krommen met alkali.

Het beste voorbeeld om het gevaar aan te toonen van het werken met begrippen als de *H*-, *Na*- of *OH*-electrode, zonder het mechanisme goed te kennen, is wel de *OH*-electrode.

De opvattingen, die ontstaan zijn door deze naamgeving voor het gedrag van glas in alkalisch milieu, zijn zeer verwarrend. Men noemde glas een *OH*-electrode. Deze naam suggereert een constante, actieve concentratie van *OH*-ionen in de wand, zooals we deze bij de waterstof- en de chloor-electrode kennen. Of men noemde glas een *OH*-electrode, omdat het *OH*-ion steeds in evenwicht is met het *H*-ion, en er een constante waterstofionenconcentratie in het glas aanwezig zou zijn. Ook dit, een dictatuur van de potentiaal door *H*-ionenconcentraties van ver onder de 10^{-7}, komt ons zonder meer merkwaardig voor.

Deze naamgeving ontstond, toen men zag, dat in alkalisch milieu bij gebruik van een zacht glas de potentiaal met toenemende alkaliteit steeg, en wel met dezelfde factor, waarmee ze in zuur milieu daalde. Hoe ver deze stijging zich voortzette, was sterk afhankelijk van de glassoort en van de voorbehandeling, hoe slechter glas, hoe hooger stijging. Om deze reden ging men er toe over om zachte glassoorten voor de electroden te gebruiken. Wat echter de oorzaak van die afwijkingen in het alkalisch gebied was, bleef in het duister. Eveneens bleef onbekend de oorzaak van de ervaring, dat men een glaselectrode altijd in zuur milieu moet bewaren en met zuur moet regenereeren, om goed te kunnen meten.

Wij vonden aan een geheel versch geblazen kolfje van Jenaglas 59 III de *KOH* lijn van fig. 22. Deze heeft geen maximum. De lijn loopt geheel als een kromme voor een *K*-zout. Ook de interpretatie van deze lijn is gelijk aan die bij een *K*-zout. De *K*-ionen dringen in de wand, eerst tot in een concentratie c_w, die evenredig is met c, later tot een minder dan evenredige concentratie. We vinden hoegenaamd geen invloed van het *OH*-ion, afwijkend van het *Br*-ion.

Gebruikt men echter een kolfje, dat al eenige malen dienst heeft gedaan, dan vindt men een kromme, die wel degelijk eerst even stijgt, een maximum bereikt en vervolgens geheel als de kromme van fig. 22 daalt.

Bij zacht glas is de stijging tot het maximum verder uitgestrekt, en de daling daarna lang niet zoo sterk als bij onze Jenaglas-

krommen. Als men dit zachte glas bovendien nog aan een voorbehandeling met stoom onderwerpt, dan wordt practisch de geheele alkali-kromme logarithmisch stijgend.

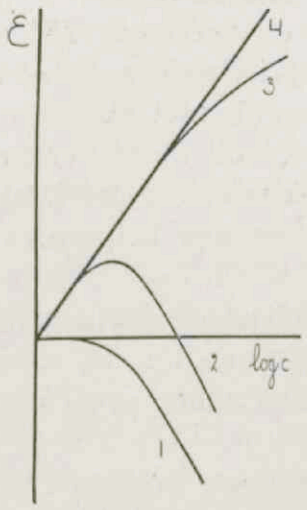


Fig. 35.

Deze vier gevallen, schematisch geteekend in fig. 35, laten duidelijk een volgorde zien. Hoe sterker de aantasting, hoe grooter de stijgende tendens van de $\varepsilon - \log c$ kromme.

Wat is de oorzaak van deze stijging? Het antwoord hierop zullen we, voorloopig qualitatief, geven voor de bovenste lijn, die van het gestoomde zachte glas; de verklaring van de andere lijnen volgt dan vanzelf.

Door het stoomen van het zachte glas worden de alkali-ionen van de buitenste lagen vervangen door *H*-ionen, die dus in groote getale in de wandlagen voorkomen. Wat gebeurt nu, als men dit poreuse systeem brengt in een oplossing van *KOH*?

Dan dringen, juist als bij het Jenaglas, *K*-ionen door omruiling tot diep in de wand, hier bij dit zachte glas ongeremd, in niet te hooge concentraties. De $\varepsilon - \log c$ lijn zou horizontaal blijven loopen.

Maar nu gebeurt er hier nog iets anders. Ook de waterstofionen willen osmotisch in evenwicht blijven, ook als de waterstofionenconcentratie in de buitenvloeistof ten gevolge van een verhoogde alkaliteit daalt. De met vrije en gebonden waterstofionen verzadigde wand gaat *H*-ionen afgeven, nu spontaan, in tegenstelling met de *H*-afgifte bij omruiling en dit heeft weer tot gevolg, dat

opnieuw K-ionen binnendringen, ditmaal om de spontaan weggediffundeerde H-ionen electrisch te vervangen. Op deze wijze dringen K-ionen in de poriën van de wand ten gevolge van hun concentratie, maar buitendien dringen K-ionen in de wand, indirect als gevolg van de verlaagde H-ionenconcentratie in de vloeistof. Hun concentratie in de wand neemt dus niet toe evenredig met c, maar evenredig met c^2.

Ingevuld in (34) levert dit laatste een $\varepsilon - \log c$ kromme, die rechtlijnig onder de hoek van de waterstofelectrode stijgt in plaats van daalt, overeenkomstig met hetgeen experimenteel gevonden wordt.

Het beeld van het volledige potentiaalverloop over de dubbellaag gelijkt op het beeld van fig. 34, alleen stijgt nu het linker potentiaalniveau bij toenemende concentratie in plaats van dat dit daalt.

Nu is het ook gemakkelijk te begrijpen, wat bij gebruikt Jenaglas en bij niet gestoomd gewoon glas het weer gaan dalen van de $\varepsilon - \log c$ krommen beteekent. Eerder nog dan bij de zouten treden bij de alkaliën de afwijkingen op, want eerder dan bij de zouten heeft de quadratisch stijgende K-ionenconcentratie de waarde bereikt, waarbij het K-ion niet meer vrij kan indringen en aan beperkingen onderworpen wordt. Jenaglas geeft dit verschijnsel sterk te zien, er werden maxima gevonden, gevolgd door een plotselinge val. De reden, waarom de door ons bepaalde KOH kromme geen maximum heeft, moet gelegen zijn in het feit, dat bij dit versche kolfje nog geen H in het glas gedrongen is. We vinden slechts een iets lagere $\varepsilon - \log c$ kromme dan bij KBr en KCl.

Men ziet nu, hoe onjuist de naam OH-electrode voor het gedrag van glas in alkalisch milieu is. Er is hier geen sprake van aanwezigheid van potentiaalbepalende OH-ionen in het glas. Evenmin is het juist hier te spreken van een H-electrode; de aanwezige concentraties van de H-ionen zijn op zich zelf geheel te verwaarloozen tegen de veel grootere alkali-ionenconcentraties. Juister zou nog zijn de naam: K-electrode met een met c^2 stijgende wand concentratie.

Glas als waterstofelectrode. Resumeeren wij hier de beteekenis van glas als waterstofelectrode, dan moeten wij onze beschouwing van de geheele lijn verdeelen in twee gedeelten. In het zure gedeelte berust het dalende,

rechtlijnige verloop van de potentiaal met de logarithme van de *H*-ionenconcentratie op het feit, dat de *H*-glasverbinding zeer weinig gedissocieerd is, waardoor de *H*-ionenconcentratie in de wand constant blijft. In het alkalische gedeelte berust het stijgende, rechtlijnige verloop van de potentiaal met de logarithme van de concentratie op het feit, dat *K*-ionen zich evenredig met het quadraat van de concentratie in de wandporiën ophoopen, terwijl waterstofionen in de vloeistof in oplossing gaan.

Dit laatste verklaart tevens het af en toe noodige regenereeren in zuur.

Op deze bladzijden is de verklaring gegeven van het mechanisme van glas als electrode, een mechanisme, dat onvoldoende werd begrepen.

De gegeven verklaring beperkt zich niet tot glas. Ook van de eigenlijke waterstofelectrode, die bedekt is met een sponsachtige laag van *Pt*-oxyden, kan men op gelijke wijze het mechanisme beschrijven. Ook hier heeft men te doen met de constante *H*-ionen concentratie van het weinig gedissocieerde platinaoxydzuur in zuur milieu, ook hier heeft in alkalisch milieu dezelfde reactie plaats als bij glas. A priori kunnen we concludeeren uit het zeer groote geldigheidsgebied van deze electrode, dat voor de indringende alkali-ionen geen beperkingen aanwezig zijn. Ook de door FRUMKIN gemeten potentialen aan geplatineerde kool zijn waarschijnlijk op deze wijze te verklaren.

Over deze dubbellaag, die zeer zeker ook voorkomt aan electroden als de *AgBr*-, de *AgCl*- en de *HgCl*-electrode enz., hopen wij later ons nader te uiten.

Verklaring van de dissociatie isothermen.

De electrische grensvlakverschijnselen aan glas zijn thans herleid tot dissociatie en adsorptie isothermen. Ons blijft slechts de taak, om deze nog terug te brengen tot hun oorsprong.

Om c_w beter te kunnen begrijpen, is het noodig om de verschijnselen, die we in het vorige hoofdstuk omschreven, quantitatief af te leiden.

Eén ionensoort in de wand.

c_w, de kationenconcentratie in de poriën van de wand, is afhankelijk van verschillende factoren. Het eenvoudigst te verklaren is c_w, als slechts één enkel kation aanwezig is, en wel het *H*-ion, om-

dat in water altijd het *H*-ion voorkomt. Dit is het geval bij *HBr*, omdat door de zuurbehandeling voor de aanvang alle alkali-ionen uit het glas door *H*-ionen zijn vervangen. Zooals wij reeds zagen, is de concentratie van vrije *H*-ionen in de wand boven een vloeistofconcentratie van ongeveer 10 μ mol constant. Als wij c_w berekenen in de veronderstelling van blz. 130, dat in zuiver water $c_w = c$, dan vinden wij de waarden van tabel 20. Van de concentratie 10 μ mol tot 1 000 000 μ mol verandert c_{wH} slechts van 5 tot 24 μ mol,

TABEL 20.

c in μ mol	c_{wH} (*HBr*)	c_{wK} (*KCl*)	c_{wK} (*KBr*)	c_{wK} (*KOH*)
0,25	0,254	0,267	0,258	—
0,5	0,547	0,551	0,542	—
1,0	1,050	1,036	1,010	0,918
2,5	2,321	2,205	2,599	2,070
5	3,633	3,882	4,593	4,005
10	4,998	6,854	8,360	—
25	5,200	13,04	16,09	—
50	5,428	20,41	26,19	24,13
100	5,340	32,07	43,61	38,35
250	5,600	57,32	76,49	53,23
500	5,513	83,32	108,6	67,77
1 000	5,510	114,2	148,2	87,28
2 500	5,824	170,7	211,4	111,2
5 000	6,173	225,0	243,3	117,4
10 000	7,155	244,1	281,9	123,4
25 000	8,302	301,4	338,8	107,4
50 000	10,05	—	411,6	110,7
100 000	11,92	416,3	416,3	121,6
250 000	—	—	562,2	—
500 000	—	—	691,0	209,0
1 000 000	24,03	816,8	726,6	—

wel ten gevolge van nog een zeer geringe toename van het aantal plaatsen. Het is onmogelijk, dat in de diepte van de poriën nog meer *H*-ionen binnendringen, er bestaat een toestand van verzadiging met *H*-ionen. De grond van deze verzadiging is eenvoudig de weinig gedissocieerde *H*-skeletverbinding.

Verschillende ionen in de wand. Omruiling.

Gecompliceerder is de verklaring voor die gevallen, waar meer dan één enkele kationensoort de wand kan binnen dringen, dus voor die, waar de electrolyt geen eenvoudig zuur is: zouten, basen en buffermengsels.

Behandelen wij als voorbeeld hiervan één geval, nl. dat, waarbij in de vloeistof twee kationen, een H- en een K-ion aanwezig zijn in de concentraties c_H en c_K. Hoe veranderen nu de formules voor ζ en Δ?

De formule voor ζ (17) werd afgeleid voor een enkel zout, en moet dus worden gewijzigd. Als we met behulp van de wet van MAXWELL—BOLTZMANN de verdeeling van de beide kationen volgen over de dubbellaag, eerst over de in het water liggende helft, dan over de in de poriën liggende helft, dan blijkt, dat overal de verhouding van de aanwezige vrije H- en K-ionen dezelfde moet zijn en gelijk aan de verhouding van c_H tot c_K. Aangezien het er electrisch voor de dubbellaag niet op aankomt, welke positieve ionen hij gebruikt, krijgen we eenvoudig de formule voor ζ bij aanwezigheid van twee electrolyten, als we in (17) in plaats van c invullen $(c_H + c_K)$.

En in de beide formules voor Δ, (30) en (35), zullen we voor dit geval eveneens c moeten vervangen door $(c_H + c_K)$ en c_w door $(c_{wH} + c_{wK})$, waarin c_{wH} en c_{wK} de wandconcentraties van H- en K-ionen voorstellen.

Maar wat beteekenen hier c_{wH} en c_{wK} en wat wordt hun verhouding? Dit ziet men onmiddellijk, wanneer wij de glaswand van het standpunt van het DONNAN evenwicht bekijken. Als wij dx K-ionen van de vloeistof vervoeren naar de diepte van een kapillairtje van ons glasmembraan, verrichten we de osmotische arbeid

$$dx\ RT\ ln \frac{c_{wK}}{c_K}.$$

En wij winnen de osmotische arbeid

$$dx\ RT\ ln \frac{c_{wH}}{c_H},$$

als we dx H-ionen voor de K-ionen omruilen, terwijl de totale vrije energie constant is gebleven. Hieruit volgt de conditie van het DONNAN evenwicht, en hier de conditie voor de omruiling:

$$\frac{c_{wK}}{c_K} = \frac{c_{wH}}{c_H}, \qquad (36)$$

welke natuurlijk ook direct met behulp van het theorema van MAXWELL—BOLTZMANN te vinden is.

Ligt nu door chemische oorzaken een van de beide wandconcentraties vast, dan is door deze formule ook de andere gefixeerd. Aangezien we bij glas de poriënwand verzadigd vonden met gebonden *H*-ionen, in evenwicht met een aldus gebufferde constante vrije *H*-ionenconcentratie, bepaalt hier c_{wH} de graad van indringing van de *K*-ionen. Er kunnen zooveel *K*-ionen indringen, tot aan conditie (36) is voldaan.

Schrijven we nu de formule voor de thermodynamische potentiaalsprong bij aanwezigheid van twee ionen op, dan ontstaat:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} ln \frac{c_{wH} + c_{wK}}{c_H + c_K}, \qquad (37)$$

die men formeel, omdat de verhouding (36) geldig is, ook kan schrijven als

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} ln \frac{c_{wH}}{c_H} \text{ of } \varepsilon = \frac{RT}{F} ln \frac{c_{wK}}{c_K}. \qquad (37a \text{ en } b)$$

Deze drie betrekkingen belichten ten duidelijkste de philosofische strijd, die wij in dit boekje om het ware karakter van de glaselectrode streden. Formule (37*a*) bevestigt de empirische wetenschap, dat glas zich gedraagt *alsof* het een *H*-electrode was, *alsof* de *H*-ionen alleen werkzaam waren. De tweede formule (37*b*) formuleert een dergelijke, even juiste, eenzijdigheid voor het *K*-ion.

Slechts formule (37) geeft tevens het ware mechanisme weer, en maakt het begrijpelijk, dat zoowel het een als het ander juist kan zijn. In zuiver zuur milieu regeeren de concentraties van de *H*-ionen de formule, in alkalisch of in neutraal zout milieu doen het de concentraties van de alkali-ionen en zijn die van de *H*-ionen te verwaarloozen.

De onwaarschijnlijke voorstelling, dat bv. in alkalisch milieu de *H*-ionen naast millioen maal zooveel *K*-ionen de dubbellaag zouden opbouwen, vervalt; het zijn niet de *H*-ionen, maar de *K*-ionen, die het doen.

Toch mogen we de invloed van de *H*-ionen niet uitschakelen. Laat in dergelijke gevallen *voor de opbouw van de dubbellaag de*

rol van de waterstofionen geheel verwaarloosbaar zijn, voor het omruilingsmechanisme in de wand zijn de H-ionen beslissend, en langs die omweg kan men de van ouds bekende empirische waarheid uitspreken, dat glas zich gedraagt, alsof het een *H*-electrode is, terwijl de aanwezigheid van andere ionen geen invloed heeft.

Voor het eerst geven we hier de volledige verklaring van het gedrag van glas als *H*-electrode [1]).

Wij geven thans nog eenige voorbeelden. Het beschreven geval is dat van een zuur buffermengsel, formule (37) geeft het volkomen weer. **Voorbeelden.**

Staat de glaselectrode in een oplossing van een neutraal zout, dan zien we (37) practisch overgaan in (37*b*). In deze formule moet echter c_{wK} worden ingevuld, berekend met (36), waardoor opnieuw (37*a*) ontstaat. Zoolang $\frac{c_{wK}}{c_H}$ constant is, blijft ook de potentiaal gelijk.

Precies hetzelfde geldt voor de in alkali geplaatste glaselectrode. Echter hier is $\frac{c_{wH}}{c_w}$ niet constant; doordat c_H afneemt, stijgt de waarde van de breuk omgekeerd evenredig met de waterstofionenconcentratie. c_{wH} is ook in alkali een constante, doordat *OH*-ionen niet in de wand kunnen doordringen. Voor c_{wK} vindt men in het geval van zuivere *KOH*, waar de *OH*-ionenconcentratie gelijk is aan de *K*-ionenconcentratie:

$$c_{wK} = \frac{c_K \,.\, c_{wH}}{c_H} = c_K \,.\, c_{OH} \,.\, 10^{-14} \,.\, c_{wH} = c_K^2 \,.\, 10^{-14} \,.\, c_{wH}. \qquad (38)$$

Zooals reeds in het vorige hoofdstuk werd aangegeven, stijgt in de werkelijkheid de concentratie van de *K*-ionen in de wand in dit geval met het quadraat van de *K*-ionenconcentratie in de vloeistof. Dientengevolge stijgt dus de potentiaal onder dezelfde hoek, als waaronder deze in zuur milieu daalt.

1) Het heeft in de laatste jaren niet aan pogingen ontbroken om voor de glaselectrode een verklaring te vinden; geen van de schrijvers kwam naar eigen overtuiging tot een bevredigende oplossing. Men zie bv. W. S. Hughes, J. Chem. Soc. **1928,** 491; D. A. Mac Innes en D. Belcher, J. Am. Chem. Soc. **53,** 3315 (1931); M. Dole, J. Am. Chem. Soc. **53,** 426 (1931); G. Haugaard, Z. physik. Chem. A. **160,** 279 (1932). Het verst van deze schrijvers komen wel Mac Innes en Belcher, zij roeren ter verklaring van het gedrag in alkalisch milieu de mogelijkheid van een omruiling aan.

Beperkingen van c_w.

Wij zijn bij de herleiding van het verloop der $\varepsilon - log\, c$ lijnen tot c_w herhaalde malen gestuit op het feit, dat c_w niet evenredig met c toenam. Bij de HBr lijn bleek c_w zeer spoedig een constante waarde te bereiken. Aan Jenaglas vonden we voor neutrale zouten slechts een beperkte toename van c_w met toenemende concentratie, en een KOH kromme zonder stijging. Aan gewoon glas ontmoetten we in de hoogere concentraties van neutrale zouten een dergelijke afwijking, terwijl de literatuur voor gewoon glas in alkalisch milieu talrijke afwijkingen en ombuigingen beschrijft.

Hebben deze beperkingen van c_w een gemeenschappelijke oorzaak? De oorzaak bij de HBr lijn kennen wij al. Het zeer weinig gedissocieerd zijn van de H-skeletverbinding is de reden. Van de gevonden afwijkingen bij Jenaglas heeft HOROWITZ gezegd, dat ze zouden zijn toe te schrijven aan het feit, dat dit glas zich als K-electrode gedraagt. Hiermede bedoelt hij wel, dat er zich een constante K-ionenconcentratie in de wand bevindt. In analogie met hetgeen we bij het H-ion zagen, ligt het voor de hand om te denken aan een weinig gedissocieerde K-skeletverbinding in de wand, die slechts een beperkt aantal vrije K-ionen levert in de poriën.

Een weinig gedissocieerde K-verbinding zou hier de oorzaak kunnen zijn; maar wat zou dan de oorzaak van soortgelijke verschijnselen in hoogere concentraties en in alkali bij gewoon glas zijn, waar toch zeker van geen ongedissocieerde K-glasverbinding sprake is!

De oorzaak van deze beperkingen is een geheel andere, ze hangt samen met de hoeveelheid waterstofionen, die door het glas is opgenomen. Deze is bij zacht, aantastbaar glas in het bijzonder na stoomen zeer groot, terwijl ze bij het harde, resistente Jenaglas gering is.

Bekijken we nogmaals de omruiling in de poriën; vrije K-ionen dringen in de glasporie, vrije H-ionen verlaten de glasporie. De concentratie van vrije H-ionen in het glas c_{wH} vermindert echter niet, want onmiddellijk vullen de ongedissocieerde H-ionen van de wand c_{wH} weer aan. Het direkte gevolg van het indringen van de K-ionen is slechts een verhoogde dissociatie van de ongedissocieerde H-skeletverbinding, het aantal negatieve plaatsen op de poriënwand wordt grooter.

Wat nu gebeurt bij steeds verder vorderende omruiling is duidelijk; zachte, sterk met *H*-ionen beladen, glassoorten kunnen deze uitputting zeer lang weerstand bieden en de c_{wH} al bufferend constant houden, in het bijzonder als ze gestoomd zijn; harde, resistente, onaantastbare glazen met een klein *H*-ionenreservoir kunnen slechts bij een zeer geringe omruiling c_{wH} nog constant houden. Bij verdere omruiling daalt c_{wH} onherroepelijk onder het aanvangspeil, wat bij zacht glas eerst in zeer hooge concentraties gebeurt. En waar c_{wH} volgens de omruilingsconditie (36) de concentratie van indringende *K*-ionen bepaalt, treedt er *beperking van de omruiling* op.

Hierdoor daalt de $\varepsilon - \log c$ kromme van neutrale zouten aan Jenaglas op de bekende wijze, en daalt dezelfde kromme voor gewoon glas in de hoogere concentraties. Uit de punten van beginnende daling zou men kunnen afleiden, hoe de verhouding is van de waterstofionenreservoirs bij de beide glassoorten.

Het Jenaglas gaat zich niet als een *K*-electrode gedragen in hoogere zoutconcentraties, omdat het een onoplosbare *K*-skeletverbinding vormt, maar omdat al in niet zeer hooge concentraties het grootste deel van de aan de poriënwand gebonden zittende *H*-ionen vervangen is door vrije *K*-ionen, die daar in een concentratie aanwezig zijn, welke door nieuwe indringende *K*-ionen weinig meer toeneemt.

Indien ons de absolute waarden van c_w bekend waren, dan was het mogelijk, om het aantal gebonden *H*-ionen op de poriënwand te bepalen, waarvan wij helaas nu moeten afzien.

Geheel in overeenstemming met de verklaring van de beperkingen, die optreden in neutraal zout milieu, is de verklaring van de beperkingen in alkalisch milieu. De dissociatie isotherm van *KOH* aan Jenaglas, gemeten aan een versch, niet met zuur behandeld kolfje, ligt nog onder die van het *K*-ion bij de zouten. Het waterstofionenreservoir is hier kleiner dan in een van de andere besproken gevallen. Is het Jenaglas wél met *H*-ionen in aanraking geweest, zooals bij geval 2 van figuur 35, dan zien we eerst nog de stijging door toenemende *K*-ionenconcentratie in de wand, die echter vrij plotseling en niet goed reproduceerbaar overgaat in een sterke daling, als we de grens van het *H*-ionenreservoir naderen.

Opgemerkt werd reeds, dat in alkalisch milieu de beperkingen

al optreden in concentraties, die de wortel zijn van de concentraties, waarbij de afwijkingen te voorschijn komen in neutraal zout milieu.

Ook de overgang van kromme 3 naar 4 in de figuur 35 verklaart zich nu van zelf.

Juist over dit onderwerp, de afwijkingen van de glaselectrode in alkalisch milieu, dikwijls gemeten tegen de waterstofelectrode, verscheen in de laatste jaren een heele literatuur. Terecht meenden verschillende auteurs, dat juist een studie van de afwijkingen de verklaring van de glaselectrode zou kunnen geven en het raadselachtige gedrag van de glaselectrode zou kunnen verklaren.

Een zeer overzichtelijk artikel is dat van S. I. SSOKOLOF en A. H. PASSYNSKY [1]). Zij bepaalden de $\varepsilon - \log c$ krommen in *Li*, *Na*, *K*, *Rb* en *Cs* hydroxyde aan een *Li*-, een *Na*- en een *K*-glas en vonden daarbij de volgende regel: bij de glassoorten met het kleinste alkali-ion treden bij de hoogste *pH*'s de afwijkingen op. Zoo bv. bij *Li*-glas bij *pH* 11,4, bij *Na*-glas bij *pH* 11,0 en bij *K*-glas bij *pH* 10,0.

De verklaring ook hiervan valt ons thans niet moeilijk. Het is bekend, dat *Li*-glas een zachte, uitermate aantastbare glassoort is, dan volgt *Na*-, dan *K*-glas. Dus is het *H*-ionenreservoir ook bij *Li* het grootst en bij *K* het kleinst, in overeenstemming met de werkelijkheid.

Verder vonden SSOKOLOF en PASSYNSKY, dat bij gebruik van één glassoort en de vijf basen, *LiOH* de sterkste afwijkingen, zelfs ombuigingen geeft, *Rb* en *Cs* de geringste. Dit wordt ons zonder meer duidelijk, als we denken aan de quadratisch stijgende alkali-ionen concentratie in de wand. Het *Li*-ion is het sterkst gehydrateerd; ten gevolge van het in de kapillair meegesleepte water treedt hier het eerst een beperking van de wandconcentratie op, die echter nu van hydratatieven aard is. Het laatst zien we natuurlijk deze beperking bij de „droge" ionen *Rb* en *Cs*.

Verklaring van de adsorptie isothermen.

In het eerste hoofdstuk van dit gedeelte berekenden we de wandlading q_0, bij verschillende concentraties uit ζ. Toen we

1) Z. physik. Chem. A. **160**, 366 (1932).

q_0 tegen c uitzetten, bleek het, dat parabolische, geheel op adsorptie isothermen gelijkende krommen waren ontstaan. De oorzaak van het verloop van deze krommen kon niet zijn een dissociatie of een ionen-uitwisseling, zoodat we moesten aannemen, dat hier een adsorptie van ionen op de wand plaats vond. In de figuren 25 en 26 stelde q_0 het verschil van de lading van de geadsorbeerde negatieve en positieve ionen voor. Bij de lijnen van *KOH*, *KBr* en *KCl* van de eerste figuur kunnen we de adsorptie van het *K*-ion verwaarloozen, zoodat we deze lijnen kunnen beschouwen als de adsorptie isothermen voor het *OH*-, het *Br*- en het *Cl*-ion. Over dit geval, adsorptie van slechts één ionensoort aan de wand, zullen we nu eerst spreken.

Adsorptietheorieën.

Dikwijls treft een adsorptie isotherm ons door zijn parabolische gedaante. Deze vorm bracht FREUNDLICH er wel toe, om adsorptie isothermen mathematisch te beschrijven met de volgende formule:

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}}, \qquad (39)$$

waarin het verband van a, de geadsorbeerde hoeveelheid, met de concentratie c wordt weergegeven door de twee constanten α en n. n heeft de waarde van 1 tot 5.

Deze formule heeft geen theoretische achtergrond, geeft over een beperkt gebied de verschijnselen goed weer, faalt echter in de laagste en de hoogste concentraties. Zet men $\log a$ af tegen $\log c$, dan geeft de formule een rechte lijn. Experimenteel vindt men meestal een flauw gebogen lijn.

De eerste formule, die op theoretische basis het verband tusschen a en c tracht weer te geven, is die van LANGMUIR. Hoewel LANGMUIR in de laatste tijd [1]) zelf op zijn eenvoudigste voorstelling min of meer is terug gekomen, is het toch van belang deze formule, op twee wijzen geschreven, te geven:

$$a = \frac{z\beta c}{1 + \beta c} \quad \text{en} \quad \frac{\frac{a}{z}}{1 - \frac{a}{z}} = \beta c. \qquad (40a \text{ en } b)$$

Bij de afleiding van deze formule is men ervan uit gegaan, dat

1) J. Am. Chem. Soc. **54**, 2798 (1932).

er slechts z plaatsen per cm² oppervlakte zijn, waarop een ion of een molecule kan adsorbeeren. β is een maat voor de gemiddelde levensduur van een geadsorbeerd ion of molecule op de oppervlakte.

Gedurende geruime tijd heeft deze theorie van LANGMUIR een vrijwel unieke plaats ingenomen op het gebied van de adsorptie. Het begrip van een beperkt aantal plaatsen op de oppervlakte trof de chemicus in zijn gevoel voor valentie. Ook drukte deze theorie in haar strenge beperktheid het begrip verzadiging goed uit. Als alle actieve plaatsen bezet waren, was de oppervlakte verzadigd.

Eerst in 1928 verschenen in „Adsorption und Kapillarkondensation" [1]) beschouwingen over de theorie van de adsorptie van HÜCKEL, welke met de vorige vergeleken mogen worden. HÜCKEL tracht, uitgaande van de kleinste concentraties, met behulp van het theorema van MAXWELL—BOLTZMANN, de formule voor de adsorptie isotherm te benaderen.

Vergelijkt men een volume met een oppervlakte van 1 cm² en een dikte d, dat zich in de vloeistof bevindt, met een zelfde volume aan het glasoppervlak, en is d zoodanig gekozen, dat deze de dikte van de vereenvoudigd gedachte adsorptieruimte voorstelt, dan kan men schrijven:

$$\frac{a}{cN} = d \,.\, e^{\frac{\phi}{RT}}, \qquad (41)$$

waarin N het getal van AVOGADRO, a het aantal geadsorbeerde moleculen per 1 cm² en Φ de adsorptiepotentiaal per mol voorstelt.

Men ziet, dat HÜCKEL zich de *geheele* oppervlakte van de wand actief denkt, in staat tot absorbeeren met een adsorptiewarmte Φ, in tegenstelling met de actieve-plekken-voorstelling van LANGMUIR. Verder gebruikt hij deze formule slechts daar, waar de bezette oppervlakte tegen de vrije is te verwaarloozen.

Zijn formule geeft dus in kleine concentraties een rechtlijnige adsorptie isotherm, die loopt onder een hoek, bepaald door $d \,.\, e^{\frac{\phi}{RT}}$, dus door een nog van de temperatuur afhankelijke factor.

1) Leipzig 1928.

Nu loopen inderdaad vele adsorptie isothermen aanvankelijk rechtlijnig, in hoogere concentraties echter buigen de lijnen om. Hierin voorziet HÜCKEL door middel van het begrip *ruimteversperring*. Als een gedeelte van de oppervlakte met moleculen bedekt is, dan zal dit niet meer mee kunnen doen aan de adsorptie. Noemt men de door een molecule versperde oppervlakte b, dan gaat formule (41) over in

$$a = \frac{d \,.\, e^{\frac{\phi}{RT}} \,.\, cN}{1 + db \,.\, e^{\frac{\phi}{RT}} \,.\, cN} \quad \text{of in} \quad \frac{a}{1 - ab} = d \,.\, e^{\frac{\phi}{RT}} \,.\, cN, \quad (42a \text{ en } b)$$

al naar men wil schrijven.

b, de versperde oppervlakte, is hier gelijk aan 4-maal de werkelijke oppervlakte πr^2 van het molecule; het naastliggende molecule kan immers nooit dichter dan op de afstand $2r$ naderen.

Ook deze formule heeft een beperkt geldigheidsgebied. Als de oppervlakteconcentratie een bepaalde dichtheid heeft bereikt, gaan de sferen elkaar bedekken en is b niet meer eenvoudig $4\pi r^2$.

De overeenkomst van de formules (42a en b) met (40a en b) valt op. HÜCKEL heeft dan ook getracht LANGMUIR'S formule met de zijne te vergelijken. De met de plaktijd evenredige β krijgt de beteekenis $db \,.\, e^{\frac{\phi}{RT}} \,.\, N$, terwijl $\frac{1}{z}$ natuurlijk gelijk wordt aan b.

Al kan op deze wijze de door de theorie van LANGMUIR gegeven β worden uitgedrukt in de beschrijvingswijze van HÜCKEL, dan moeten we toch niet vergeten, dat in de grond beide theorieën op een verschillende basis staan: L. op die van voorkeurplaatsen, H. op die van een gelijk adsorptie-krachtveld over de geheele oppervlakte.

Natuurlijk kan men zich echter tal van overgangsvormen denken tusschen deze als uitersten geschilderde gevallen; het is mogelijk, dat er voorkeurplaatsen zijn van verschillende soort en van verschillende sterkte.

Tweedimensionale beweging.

Tot nu toe hebben we in het midden gelaten, of de geadsorbeerde moleculen over de oppervlakte kunnen bewegen of slechts kunnen trillen op een vaste plaats. Interessante proeven van VOL-

MER[1]) hebben aangetoond, dat bv. een laag van geadsorbeerde benzophenon moleculen op een glasoppervlakte zich kan uitbreiden op een wijze, die te vergelijken zou zijn met de uitbreiding van een vetvlek op een wateroppervlakte.

Hier bewegen zich geadsorbeerde moleculen. Het is echter moeilijk te zeggen, of een dergelijke tweedimensionale beweging aan iedere oppervlakte voorkomt; waarschijnlijk aan sommige oppervlakten wel, aan andere niet. Het lijkt ons echter, dat in ons geval van adsorptie van gehydrateerde ionen aan een gehydrateerde glaswand, men wel zal mogen aannemen, dat de ionen in de grenslaag beweegbaar zijn. In dit water-milieu zijn nl. door de hooge d.e.c. alle krachten sterk verminderd.

Nu heeft VOLMER zijn resultaten beschreven met een toestandsvergelijking, die hij, in analogie met VAN DER WAALS, schrijft als

$$\mathfrak{p}\,(\omega - b) = RT. \qquad (43)$$

Hierin is $\mathfrak{p}$ de vlakdruk, die op één cm van een lijn wordt uitgeoefend, als deze een tweedimensionaal vlak met een oppervlakte ω per grammol afsluit.

Comprimeeren we een dergelijke film met een tweedimensionale inhoud van één grammol van een groote verdunning (waar naast ω_1, b te verwaarloozen is) tot een oppervlakte ω_2, dan moeten we verrichten de arbeid:

$$A = \int_2^1 \mathfrak{p} d\omega = -RT \int_2^1 d\,ln\,\mathfrak{p} = RT\,ln\,\frac{\omega_1}{\omega_2 - b} = RT\,ln\,\frac{\frac{\omega_1}{\omega_2}}{1 - ab}.$$

We zien, dat ook op deze wijze een correctiefactor $(1 - ab)$ in de noemer te voorschijn komt, en dat er, als we ω_1 met c op de bekende wijze verbinden, een formule voor de adsorptie isotherm ontstaat, die identiek is met (42b). In deze formule heeft echter de b een andere beteekenis, zij zou de dubbele oppervlakte van de moleculen voorstellen. Deze opvatting wordt, in het bijzonder in de hooge concentraties, niet zonder kritiek aanvaard.

Zoo blijkt, dat uitgaande van drie geheel verschillende grond-

1) Z. physik. Chem. **115**, 253 (1925). VOLMER en ADHIKARI, Z. physik. Chem. **119**, 46 (1916). VOLMER en MAHNERT, Z. physik. Chem. **115**, 239 (1925).

voorstellingen, voor kleine en middelmatige bezettingen een zelfde formule ontstaat. Laat bij verzadiging deze formule niet meer quantitatief opgaan, als benadering is ze misschien te gebruiken.

Adsorptie van ionen.

Keeren wij thans naar onze ionenadsorptie terug. Geladen negatieve ionen adsorbeeren aan de wand en laden deze op tot een lading $-q_0$. Deze moet worden vermeerderd met $-q_{wo}$, afkomstig van de Δ dubbellaag, dus in het totaal ontstaat een lading $-(q_0 + q_{wo})$. Bij het resistente Jenaglas echter is te verwachten, dat q_{wo} te verwaarloozen zal zijn tegen q_0. De factor m van blz. 125 is groot, er is per cm² glasoppervlakte maar een geringe poriënoppervlakte. We kunnen dus hier uitsluitend met een wandlading q_0 rekening houden.

Adsorbeert nu een negatief ion, komende uit de vloeistof aan de wand, dan moeten we eerst de arbeid ζe verrichten om het ion door de dubbellaag te trekken, waarna het aan de wand komend φ aan vrije energie verliest. Het totale verlies aan vrije energie is dus bij adsorptie $\varphi - \zeta e$ per ion of $\Phi - \zeta F$ per gramion.

De adsorptie isotherm voor de laagste concentraties, (41), verandert voor het geval van adsorptie van negatieve ionen in:

$$\frac{q_0}{cF} = d \,.\, e^{\frac{\phi - \zeta F}{RT}}, \qquad (44)$$

en de adsorptie isotherm voor kleine en middelmatige bezetting verandert voor dit geval in:

$$\frac{q_0}{1 - \frac{q_0 b}{e}} = d \,.\, e^{\frac{\phi - \zeta F}{RT}} \,.\, c\, F, \qquad (45)$$

als we de grondformuleering en het beeld van HÜCKEL gebruiken.

Daar alle $\zeta - c$ lijnen door een maximum gaan bij een concentratie van ongeveer 100 μ mol, moeten we volgens (44) voor het eerste gedeelte van de adsorptie isotherm een zwak van de ordinaat afgebogen kromme verwachten inplaats van de rechte lijn van (41), wat in overeenstemming met de werkelijkheid is. Het maximum van de $\zeta - c$ kromme zou een buigpunt in de adsorptie isotherm veroorzaken, waarna de laatste weer zwak terug zou buigen. Dit is niet reëel, bij dergelijke bezettingen speelt reeds

lang de ruimteversperring zijn ombuigende rol en is (44) in (45) overgegaan.

Toetsen wij thans onze experimenten aan deze formules, logarithmisch opgeschreven:

$$ln\, q_0 - ln\, c + \frac{\zeta F}{RT} - ln\, F - ln\left(1 - \frac{q_0}{e}\, b\right) = ln\, d + \frac{\Phi}{RT} \quad , \qquad (45a)$$

al of niet rekening houdende met de ruimteversperringscorrectie, dan volgen hieruit de waarden van $ln\, d + \frac{\Phi}{RT}$ voor beide gevallen, zooals weergegeven is in de vierde en vijfde kolom van tabel 21, waarbij d in Angström-eenheden moet worden ingevuld. In de zesde kolom van deze tabel staan de bij de uitrekening gebruikte waarden van b en de meest waarschijnlijke waarde voor $ln\, d + \frac{\Phi}{RT}$, voor de verschillende anionen.

TABEL 21

Electrolyt	q_0	c in μ mol	$ln\, d + \frac{\Phi}{RT}$ (44)	$ln\, d + \frac{\Phi}{RT}$ (45)	Eindwaarden
KOH	368	8,24	13,62	13,72	
„	932	21,03	14,51	14,77	
„	2046	57,50	14,85	15,55	14,92
„	2664	101,8	14,51	15,57	
„	3267	207,3	13,70	15,31	$b = 1170.10^{-16}$
„	3627	432,5	12,55	14,75	
„	3964	914,6	11,33	14,92	
KBr	302	4,548	14,22	14,30	
„	500	9,238	14,30	14,44	
„	854	19,27	14,43	14,68	14,72
„	1572	45,51	14,54	15,07	
„	2080	100	13,80	14,59	$b = 1250.10^{-16}$
„	3051	250	13,12	14,73	
„	3725	1000	10,98	14,72	
KCl	342	9,72	13,77	13,97	
„	924	34,82	13,49	14,00	
„	1391	63,14	13,52	14,43	14,42
„	1748	114,2	13,03	14,42	
„	2009	177,7	12,56	14,56	$b = 2052.10^{-16}$
„	2091	281,7	11,77	14,07	
„	2303	1000	9,60	14,41	

Bezien we nu tabel 21, kolom 4, dan blijkt, dat we werkelijk bij lage concentraties constante waarden voor de φ symboliseerende factor vinden, en de vijfde kolom toont aan, dat formule (45) de geheele adsorptie isotherm redelijk weergeeft. Met opzet hebben we b hier aangepast aan de hoogste q_0 waarden, om b, die daar het interessantst is, zoo scherp mogelijk te benaderen. Dit heeft ten gevolge, dat we nu in middelmatige concentraties iets afwijkende waarden vinden.

Hiermede is de adsorptie isotherm vertolkt. Ze werd teruggebracht tot Φ, een adsorptiewarmte en b, een factor, die met de maximale bezetting samenhangt.

Voor $ln\, d + \frac{\Phi}{RT}$ vinden we bij de drie verschillende ionen waarden, die weliswaar de lyotrope volgorde hebben, maar die toch niet zeer van elkander verschillen. Dit is niet vreemd, het zijn gelijkgeladen ionen, die zich bij adsorptie in hoofdzaak door hun dipoolmoment zullen onderscheiden. Voor de berekening van de absolute waarde van Φ moeten we d, de dikte van het adsorptievolume, kennen. Stellen we dit bij de drie ionen gelijk, en wel willekeurig $d = 1.10^{-8}$ cm, dan volgen voor Φ onderstaande waarden:

$$\left|\begin{array}{l} \Phi_{OH} = 8830 \text{ cal.} \\ \Phi_{Br} = 8711 \text{ cal.} \\ \Phi_{Cl} = 8534 \text{ cal.} \end{array}\right.$$

Deze waarden zijn geheel van de te verwachten grootte-orde. Geheel onafhankelijk van d, vinden we de waarden voor b.

De beteekenis van b. Ruimteversperring.

Volgens HÜCKEL's voorstelling beteekent b de door één ion versperde oppervlakte, volgens LANGMUIR is $b = \frac{1}{z}$, de reciproke waarde van het aantal plaatsen per cm².

Nu vertoont zich hier, als we de waarden van b bij de drie ionen vergelijken, in tegenstelling met het zwakke lyotrope effect, dat we bij de waarden van Φ vonden, een sterk overheerschend lyotroop effect: de b bepaalt de verzadiging. Dit is volgens de voorstelling van de ruimteversperring eenvoudig te verklaren, het Cl-ion maakt het meest, het OH-ion het minst de oppervlakte onveilig. Volgens LANGMUIR echter, die een bepaald aantal adsorbeerende plaatsen

aanneemt, loopt men hier vast. Men zou voor de drie ionen individueele plaatsen moeten gaan veronderstellen, in lyotrope volgorde. Dit lijkt ons te specifiek, en wij zullen daarom verder bij deze ionenadsorptie de voorstelling van een continu verspreide adsorptie energie gebruiken.

Wij willen thans de b nog eens nauwkeurig bekijken. Stelt men $b = 4\pi r^2$, dan ontstaan de stralen van de tweede kolom van tabel 22. Wij weten echter, dat deze rekening in het verzadigingsgebied ongeldig wordt, omdat daar de sferen elkaar overdekken. Daarom voerden wij met opzet onze benadering van b juist in het verzadigingsgebied uit, zoodat de gevonden b-waarden bij dit gebied hooren.

TABEL 22

b	$r = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{\pi}}$	$r = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{2}}$
b_{OH}	9,65 . 10—8	12,09 . 10—8
b_{Br}	9,98 . 10—8	12,52 . 10—8
b_{Cl}	12,78 . 10—8	16,02 . 10—8

Denkt men zich de ionen op een rechthoekig ruitennet gerangschikt (rechthoekig, omdat er nog wel afstooting zal zijn), op een onderlinge afstand $\sqrt{b}$, dan zal in het centrum van vier naast elkaar liggende ionen, onsamendrukbaar voorgesteld, juist geen ion meer passen, als $\sqrt{2b}$ kleiner wordt dan $4r$. Vat men dit op als de verzadigingsconditie, dan ontstaat de r van de derde kolom van tabel 22. Op deze wijze zal b bij grooter wordende concentratie dalen van de waarde $12{,}56r^2$ tot $8r^2$.

Natuurlijk zijn beide manieren slechts van benaderende waarde, maar voldoende om een idee van de grootte-orde te geven. Bij onze werkwijze levert de tweede manier wel de meest juiste resultaten.

De geadsorbeerde ionen hebben dus een schijnbare straal van de orde van 10.10—8 *cm, grooter wordend met toenemende hydratatie.*

Daar de werkelijke straal van het ion ongeveer 2.10—8 cm be-

draagt, is men geneigd, nu onmiddellijk de ruimte tusschen de werkelijke en de schijnbare straal op te vullen met door het ion gebonden watermoleculen, en op deze wijze de onsamendrukbare sferen te realiseeren. Dit is zeer verleidelijk, maar toch vermoedelijk wel te primitief. De kennis, die wij van de hydratatie hebben, wijst op een geringere waterbinding. Meer waarschijnlijk lijkt het ons, dat de voor andere negatieve ionen verboden sfeer samenhangt met een electrische afstooting, die de gelijknamig geladen ionen op elkaar uitoefenen, als zij elkander tot op korte afstand naderen. **Electrische afstooting.**

De krachtlijnen, die van de geadsorbeerde ionen uitgaan, loopen weliswaar niet ver van de wand reeds parallel en loodrecht op het oppervlak, maar zeer dicht bij de wand moeten zij ombuigen en veroorzaken daar een electrostatisch effect.

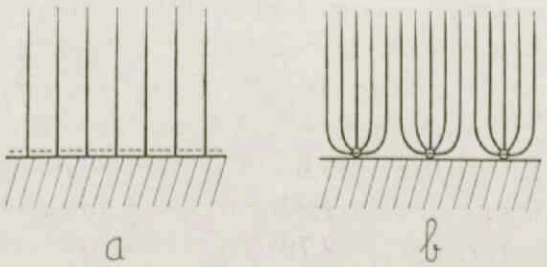


Fig. 36*a* en *b*.

Ter verduidelijking is in fig. 36*a* en *b* naast elkaar geteekend het verloop van de krachtlijnen, zooals we ons dit voorstelden, toen we de potentiaalformule uit de theorie van GOUY berekenden, en het verloop van de krachtlijnen wanneer reëele, aan de wand geadsorbeerde ionen de dubbellaag veroorzaken. In het eerste geval wordt op een deeltje van de continu over de wand verdeelde lading in horizontale richting geen kracht uitgeoefend. Alle invloed van de verdere negatieve wandlading wordt juist gecompenseerd door de horizontale component van de positieve ruimtelading. Alle krachtlijnen loopen evenwijdig. Als we ons de dubbellaag opgebouwd zouden denken uit kleine cylindertjes, loodrecht op de oppervlakte, met telkens een anion als basis, dan zouden deze cylindertjes te vergelijken zijn met dipoolmoleculen *zonder* strooiveld. Deze dipoolmoleculen zouden elkaar niet afstooten.

Dit is echter niet het geval bij onze reëele dubbellaag. De kracht-

lijnen buigen hier bij de wand om naar het ion, en de ionen stooten elkaar af. Stellen we ons nu weer de dubbellaag voor opgebouwd uit dipoolmoleculen, dan zijn dit dipoolmoleculen *met* een strooiveld; dipoolmoleculen, die over hun langste deel in de dubbellaag zich geheel krachtvrij gedragen, van onderen echter voorzien zijn van een veldje, dat ze onderling afstoot.

Wij achten het zeer waarschijnlijk, dat het deze krachten zijn, die de schijnbare ionenstraal b veroorzaken; niet de ionenhydratatie zelf van deze soms weinig gehydrateerde ionen is de reden.

Er komt echter een hydratatie effect bij! Waar de geheele afstooting beheerscht wordt door het ombuigen van de krachtlijnen, die uit het geadsorbeerde anion treden, bepaalt de toestand op deze plaats de snelheid van ombuigen. Vinden we aan het anion veel water gebonden, dan is de d.e.c. hierdoor in de omgeving van het ion verlaagd, en wordt deze aanzienlijk kleiner dan 81. Bij een dergelijk geval geschiedt de ombuiging langzamer, en de afstootende kracht wordt grooter. Is de hydratatie gering, zooals bij ons *OH-* en *Br*-ion, dan gaan de krachtlijnen onmiddellijk ombuigen, de afstooting wordt een minimum en de versperring het kleinst. Natuurlijk blijft er een versperring, ook bij ionen, die in het geheel geen water adsorbeeren!

Het blijkt dus, dat er langs de glaswand, van ion tot ion een *electrische afstootende kracht* bestaat, die evenals de vlakdruk, tengevolge van een *tweedimensionale warmtebeweging*, de *grensvlakspanning* glas-water verlaagt. Aan een vaste stof als glas is deze wel niet gemeten; maar in tal van analoge gevallen, waar het adsorbens niet een vaste stof maar een vloeistof is, is een dergelijke verlaging van de grensvlakspanning wel geconstateerd.

Deze electrische afstooting komt bij geringe bezetting nog weinig tot uiting, omdat de ionen dan te ver van elkander verwijderd zijn; zij treedt echter bij dichtere bezetting naar voren en overheerscht ten slotte de kinetische vlakdruk geheel. Met (45) konden we formeel, met behulp van een b-correctie voor de afstooting, het verschijnsel al vrij goed weergeven. Theoretisch juister echter, zal een formule van de volgende vorm zijn, die dit electrisch effect energetisch in de exponent corrigeert:

$$\frac{q_0}{cF} = d \,.\, e^{\frac{\phi - \zeta F - \chi}{RT}} \qquad (46)$$

In deze formule is χ de correctie voor de electrische afstooting. Al ontbreekt het ons thans aan de gelegenheid om χ quantitatief te berekenen, we kunnen er bij voorbaat van zeggen, dat de afstand tusschen de ionen $\sqrt{\frac{e}{q_0}}$ en de diëlectriciteitsconstante in de omgeving van het ion een gewichtige rol erbij zullen spelen. *Deze laatste beheerscht op deze plaats een deel van het verschijnsel, dat wij in de kolloid- en kapillairchemie lyotropie noemen.*

Voor de ζ, die in deze formule voorkomt, kan wel de waarde volgens (17) gebruikt worden. Deze formule verandert slechts weinig, omdat het grootste gedeelte van de dubbellaag paralelle krachtlijnen heeft. Geheel terecht is voor de dubbellaag gebruikt de d.e.c. 81.

Op de berekening van χ hopen wij later terug te komen, voorloopig is ons de b-correctie voldoende.

Parabolische adsorptie isothermen.

Nu willen wij nog opmerkzaam maken op de volgende eigenaardigheid. Toen wij onze adsorptie isothermen logarithmisch uitzetten, *log* q_0 tegen *log* c, op de wijze, waarop zooveel adsorptie isothermen een ongeveer rechte lijn geven, ontstonden de lijnen van fig. 37. Ook hier was het eerste gedeelte van de krommen recht, en we waren instaat dit met een adsorptie isotherm volgens FREUNDLICH te beschrijven, waarbij de krommen ongeveer



Fig. 37.

verliepen met een factor $n = 1{,}45$. De kromme was dus in dit gedeelte een parabool, terwijl eerst bij hoogere concentraties de afwijkingen begonnen, die zooals we nu weten aan het electrische

effect of aan ruimteversperring zijn te wijten. Waarom ontstond hier nu juist een parabool?

Dit kunnen we verstaan, als we formule (44) bekijken. Schrijven we ζ verkort, volgens (18), dan blijkt $e^{\frac{\zeta F}{RT}}$ evenredig te zijn met q_0^2 en omgekeerd evenredig met de concentratie. Zoo kunnen we (44) thans omvormen tot een parabolische formule van de volgende vorm:

$$q_0 = \sqrt[3]{\frac{KRTF}{2\pi}} \cdot \sqrt[3]{d} \cdot e^{\frac{\phi}{3RT}} \cdot c^{\frac{1}{1,5}}, \qquad (47)$$

waarin inderdaad $n = 1{,}5$.

Deze formule kunnen we vergelijken met de eerste adsorptie formule (39), die van FREUNDLICH.

Adsorptie van anion en kation.

Na deze studie over de adsorptie van uitsluitend anionen, waar theorie en practijk zoo treffend in overeenstemming bleken te zijn, willen wij ons bezighouden met het geval, waarbij behalve het anion, ook het kation adsorbeert. Dit is thans niet zeer moeilijk meer, omdat het slechts een toepassing is van het zoo juist besprokene.

Maar laten wij vooraf eenige woorden wijden aan de ladingszin in de natuur in het algemeen. Bijna alle grensvlakken zijn negatief geladen. Slechts enkele voorbeelden van positief geladen wanden zijn bekend, en dan is steeds een zwaarmetaal-ion, het *H*-ion of een complex-ion als de schuldige aan te wijzen. Waarom is in alle andere gevallen de lading negatief? Omdat daar anionenadsorptie overheerscht, want anionen, zwaarmetalen en complex-ionen hebben de grootste dipolen en worden dientengevolge het sterkst geadsorbeerd. Wij zullen bij gewone kationen, die niet onder de genoemde rubriek vallen, kleinere adsorptiepotentialen moeten verwachten.

Laten wij als voorbeeld onderzoeken de adsorptie van het *H*-ion aan Jenaglas, waarvan wij de adsorptie isotherm in *HBr* bepaalden. De adsorptie van dit ion zal zich principieel wel niet veel onderscheiden van de adsorptie van bv. een *Br*-ion, alleen verandert natuurlijk het teeken van de te verrichten arbeid, die noodig is om het ion naar de wand te brengen, en de constanten krijgen een andere waarde.

Voor de wandlading in HBr kunnen wij schrijven, voorloopig in de nomenclatuur met b-correctie:

$$q_{0HBr} = q_{0Br} - q_{0H} = \frac{d \,.\, e^{\frac{\phi_{Br} - \zeta_{HBr}\, F}{RT}} \,.\, cF}{1 + \frac{b_{Br}}{e} d \,.\, e^{\frac{\phi_{Br} - \zeta_{HBr}\, F}{RT}} \,.\, cF} - \frac{d \,.\, e^{\frac{\phi_{H} + \zeta_{HBr}\, F}{RT}} \,.\, cF}{1 + \frac{b_{H}}{e} d \,.\, e^{\frac{\phi_{H} + \zeta_{HBr}\, F}{RT}} \,.\, cF}. \qquad (48)$$

De totale lading is het verschil van de ladingen, veroorzaakt door anion en kation, ieder berekend alsof het alleen aanwezig was, met dien verstande, dat voor de potentiaal de waarde genomen wordt, die in het mengsel, dus hier in HBr, gevonden wordt.

In deze formulatie ligt de bewijsmogelijkheid voor een belangrijk probleem, de beteekenis van b, opgesloten. Wij doen hier, wat de ruimteversperring betreft, voor ieder ion, alsof het alleen aanwezig was, wederzijdsche versperring sluiten we uit. Dit beteekent principieel, dat we ons op het standpunt van electrische afstooting plaatsen. Want, waren de schijnbare ionenvolumes gevuld met gebonden water, dan zouden versperring van anion en kation optellen, en zou formule (48) geheel anders moeten worden geschreven. Geheel juist is de schrijfwijze ook voor de electrische voorstelling nog niet, want er is geen rekening gehouden met een voorkeur van omringing met tegengesteld geladen ionen, die verklaart zou moeten worden met een soort tweedimensionale DEBYE—HÜCKEL theorie. We verwaarloozen echter deze correctie, en brengen evenmin in rekening de werkelijk weggenomen plaats door tegengesteld geladen ionen.

Het experiment moet de beslissing brengen tusschen de beide voorstellingen.

We vinden de onbekende waarden van formule (48) het snelst, als we eerst de gewijzigde adsorptiekromme voor het Br-ion berekenen met de potentiaalwaarde voor HBr en de constanten voor het Br-ion, die we uit de KBr kromme vonden. Nu trekken we van deze waarden die van de experimenteel gevonden q_{0HBr}—c kromme af, en verkrijgen op deze wijze de adsorptie isotherm van het H-ion. Het een en ander is logarithmisch weergegeven in fig. 38.

Wij zien een adsorptie isotherm voor het H-ion ontstaan van

dezelfde algemeene gedaante, als wij bij de anionen vonden, een stijgende lijn met een verzadigingsombuiging. De helling van



Fig. 38.

de beide isothermen is, dank zij de kleinere ζ, steiler, en het onderste stuk van de isothermen is niét meer rechtlijnig. Het positieve teeken van ζ doet de isotherm voor het *H*-ion eerder ombuigen dan die voor *Br*; theoretisch is zelfs bij hooge concentraties een weer-gaan-dalen van de eerste te verwachten.

TABEL 23

c in μ mol	q_{0Br}	q_{0H}	$ln\, d + \frac{\Phi_H}{RT}$ (44)	$ln\, d + \frac{\Phi_H}{RT}$ (45)	Eind-waarden
1,298	261	170	7,64	7,68	
4,391	568	367	6,82	6,92	7,70
9,037	1208	939	7,19	7,45	
15,75	2056	1728	7,41	7,96	
100	3503	2875	6,52	7,73	$b=1170.10^{-16}$
1000	3804	2684	5,08	6,22	

Tabel 23 geeft cijfers op de genoemde wijze berekend. Kolom vier en vijf geven weer de waarden van $ln\, d + \frac{\Phi_H}{RT}$ aan, resp. berekend zonder en met ruimteversperring. Afgezien van het laatste, wel te lage punt, is de overeenstemming ook hier behoorlijk.

Neemt men weer $d = 1$ Å, dan vindt men voor de adsorptie warmte van het H-ion

$$\Phi_H = 4550 \text{ cal.}$$

Houdt men er rekening mee, dat het H-ion van de hier besproken kationen nog het sterkst geadsorbeerd wordt, dan vinden we onze voorspelling over lage adsorptiepotentialen bij kationen volkomen bevestigd.

Interessant is ook de waarde voor b, die hier echter door het ontbreken van het laatste punt wat minder nauwkeurig vast ligt, zij is voor het H-ion ongeveer even groot als voor het OH-ion. Het H-ion, dat in water voorkomt als H_3O-ion [1]), schijnt naar buiten in werking te gelijken op het OH-ion, iets wat niet onwaarschijnlijk is. Beide ionen zijn dus weinig gehydrateerd.

De gevonden experimenteele overeenstemming wijst er sterk op, dat we inderdaad te maken hebben met een electrische afstooting, en niet met uitermate sterk gehydrateerde ionen.

Ionenadsorptie aan gewoon glas.

Zeer interessant zijn ook de adsorptie isothermen aan gewoon glas, in logarithmische uitzetting, berekend uit de ζ — c krommen, die VAN DER WILLIGEN bepaalde, waarbij fig. 26 overgaat in fig. 39. De lyotropie uit zich in een bundel evenwijdige lijnen. Hier bij kationen, wordt de lyotropie wel niet veroorzaakt door de

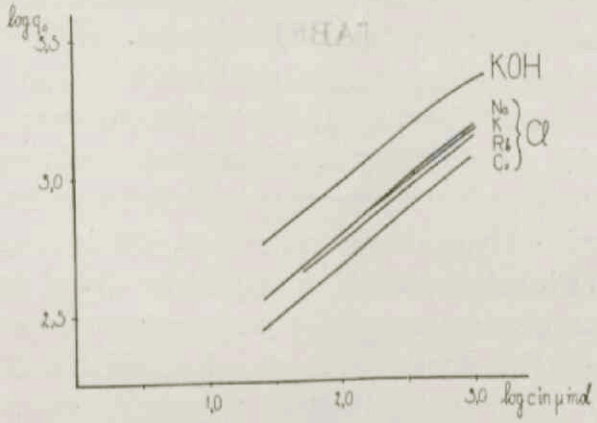


Fig. 39.

d.e.c. in de onmiddellijke omgeving van het ion, maar vindt zijn oorzaak in sterke verschillen van adsorptiepotentiaal, in overeen-

1) Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel. A. L. VAN ARKEL en J. H. DE BOER, Amsterdam 1930.

stemming met de met het atoomgewicht sterk stijgende deformeerbaarheid.

Vergelijken we fig. 39 met fig. 37, dan liggen de lijnen in de figuur bij gewoon glas meer naar rechts; dit wijst er op, dat de adsorptiepotentiaal van de anionen hier kleiner is dan die bij het borosilicaatglas, wat toe te schrijven is aan de andere samenstelling van dit glas.

Maar aan deze figuur is nog meer merkwaardigs op te merken. Geen van de krommen vertoont een ombuiging, zooals bij het Jenaglas, slechts de *KOH* kromme vertoont een begin ervan. De oorzaak is eenvoudig; als we weer de genoemde figuren naast elkaar leggen, dan zien we, dat we nog niet in het gebied gekomen zijn, waar de electrische afstootingen beginnen te werken. We mogen de figuren vergelijken, want de straal van b zal toch zeker in de eerste plaats van het ion, en pas in de tweede plaats van de wand afhankelijk zijn. Ook hier vinden we dus de theorie bevestigd.

Niet bevestigend lijkt op het eerste gezicht de hoek, waaronder de krommen loopen; deze lijnen geven een parabool met de factor 2,6 in plaats van 1,5 voor n. Hierop kunnen wij thans niet verder ingaan. Wij moeten niet vergeten, dat bij dit zachte glas m veel kleiner is en q_{wo} niet meer is te verwaarloozen tegen q_0. De Δ potentiaal kan een rol gaan spelen en ten slotte is het werkelijke oppervlak door poriënopeningen verkleind. Wellicht levert een doorgevoerde berekening in deze richting de waarde van m.

Ionenadsorptietheorie van Stern.

Wij gaven in dit hoofdstuk de verklaring van de adsorptie isothermen, die wij uit de stroomingspotentiaalkrommen konden berekenen. Deze verklaring is nieuw. Er is in de literatuur maar één poging bekend van dezelfde tendens. Dit is de „Adsorptionstheorie der elektrolytischen Doppelschicht" van STERN [1]). Deze is echter naar onze meening niet juist, zeker niet de theorie, die STERN ontwikkeld heeft voor de electrokinetische potentiaal. STERN verdeelt de ruimtelijke helft van de dubbellaag van GOUY in twee gedeelten, een vastzittend en een diffuus gedeelte, om in staat te zijn redelijke getallen te vinden voor de polarisatie capaciteit van de dubbellaag. Tegenover een positieve wandlading zitten bij hem negatieve ionen aan de wand geadsorbeerd, terwijl

1) Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).

zich ook nog een negatieve ruimtelading in de vloeistof bevindt. Misschien geldt iets dergelijks voor een metaal, bij glas echter zeker niet; daar zijn het de ionen zelf, die de wandlading veroorzaken.

Om nu de electrokinetische potentiaal te verklaren, verwaarloost STERN het diffuse gedeelte geheel en bekijkt alleen zijn condensator: wand-geadsorbeerde ionen. Omdat het geheele beeld niet met de werkelijkheid overeenstemt, zijn STERN's verdere berekeningen van geen belang. Zeer verdienstelijk echter is op zichzelf deze in 1924 ondernomen poging, om met behulp van LANGMUIR's adsorptie isotherm de kapillairchemie binnen te dringen.

Theorie van Müller.

Ook ten opzichte van het werk van H. MÜLLER [1]) willen wij onze houding vaststellen. MÜLLER tracht de koagulatie van kolloiden te beschrijven en doet dit met behulp van berekeningen, gebaseerd op de theorie van GOUY voor gevallen van verschillende waardigheid. Bij zijn berekeningen houdt hij de wandlading constant, hij sluit dus adsorptie uit. Wij hebben in dit boekje gezien, welk een machtige rol de adsorptie in de kolloidchemie speelt; MÜLLER zal zijn berekeningen voor adsorptie hebben te corrigeeren.

Adsorptie en grensvlakspanning.

Wij werkten in dit hoofdstuk een theorie over ionen-adsorptie uit, die wij met experimenten aan het vaste glasoppervlak konden verifieeren, dank zij onze electrische metingen.

Wij constateerden aan dit grensvlak krachten, die in staat zijn ionen, en bij voorkeur deformeerbare ionen, op de wand te verzamelen. Hoogstwaarschijnlijk kunnen deze ionen bewegen langs het grensvlak en oefenen zij in dat grensvlak een tweedimensionale druk uit, een druk, die de hier niet meetbare oppervlaktespanning tracht tegen te werken. Buitendien is het gebleken, dat er electrische krachten van geringe reikwijdte tusschen de geadsorbeerde ionen werken, die de vlakdruk bij grootere bezetting geheel kunnen overtreffen. Ook deze werken de oppervlaktespanning tegen.

Nu komt het ons voor, dat als wij hier bij de vaste oppervlakte reeds moeten concludeeren tot een beïnvloeding van de grensvlakspanning, deze beïnvloeding zeker plaats vindt aan de grensvlakken gas-vloeistof en vloeistof-vloeistof, dus bij de werkelijke oppervlaktespanning en bij de interphasenspanning. Ook hier zullen ionen aan het grensvlak adsorbeeren, zooals bij glas; een

1) Loc. cit. blz. 19.

ruimtelijke dubbellaag vormen, zoo noodig naar beide kanten zooals bij glas; en ten slotte zullen zij de oorspronkelijke grensvlakspanning op eenzelfde manier trachten te verlagen.

Al deze verschijnselen zijn geconstateerd, de verlaging van de grensvlakspanning, zoowel als de aanwezigheid van electrische verschijnselen; alles heeft slechts één oorzaak — adsorptie.

Wel is dit vermoed. Het voortreffelijke boek van FREUNDLICH verweeft voortdurend met behulp van empirische formules adsorptie en grensvlakspanning tot een fijn net van experimenteele overeenkomstigheden en aangevoeld verband. Thans hebben we ook de kapillair-electrische verschijnselen hiermede verbonden en wel quantitatief. Laten wij nu met de hier gevonden formules en wetten het terrein van de grensvlakverschijnselen gaan ontginnen.

Echter niet hier. — Moge deze studie hierbij een nuttige wegwijzer zijn . . . .

V — SAMENVATTEND GEDEELTE

De zin van verdieping is verruiming.

Kolloidchemische stabiliteitsproblemen worden beheerscht door de toestand in het grensvlak. Zij kunnen niet worden opgelost zonder een volledig begrip van de electrische en energetische verschijnselen aan de phasengrens; een nauwkeurige theoretische kennis van de electrische dubbellaag is noodzakelijk.

De voorstellingen, die heden over de dubbellaag bestaan, zijn onderling afwijkend en dus verwarrend. Er is een dubbellaag volgens HELMHOLTZ, een vereenvoudigde platte volgens PERRIN, die door FREUNDLICH naar HELMHOLTZ werd genoemd, een volgens GOUY, een volgens MÜLLER, een volgens STERN, en andere meer. Er zijn begrippen over de thermodynamische dubbellaag van NERST, VAN LAAR, HABER en FREUNDLICH, die elkaar niet dekken.

Over het ruimtelijke verloop van de potentiaal aan een phasengrens is zeer weinig bekend, of men teekent dit naar eigen speculatie, of men verwerkelijkt het zich in het geheel niet en spreekt alleen van de potentiaalsprong. Over het verband tusschen de electrokinetische potentiaalsprong en de thermodynamische potentiaalsprong is niet veel gepubliceerd, FREUNDLICH en RONA waren met VON SMOLUCHOWSKI de eenigen, die deze beide potentiaalsprongen voorstelbaar verbonden.

De moeilijkheden, die door deze onvolledige en onscherpe voorstellingen voor de kolloidchemie ontstonden, waren voor ons de aansporing tot een zoeken naar klaarheid en eenheid in deze materie.

De eerste basis van ons onderzoek vormde het juist genoemde verband tusschen ζ en ε. ζ zou zijn een gedeelte van ε, de totale potentiaalsprong in de dubbellaag, dat gedeelte, dat niet in de vastzittende waterlaag ligt. Indien we deze beide potentiaalsprongen aan een zelfde object zouden meten, zou het ons mogelijk worden, iedere theorie over hun samenhang te toetsen aan de, op

deze wijze gevonden, drie punten van het ruimtelijke potentiaalverloop.

Daartoe kozen wij als object een bijzonder resistent glas, Jenaglas 59 III, en maten hieraan, tegen verschillende electrolytoplossingen van diverse sterkte, de ζ potentiaal met behulp van de methode van de stroomingspotentialen, en de ε potentiaal door directe meting.

De door ons gevolgde methode van meting van stroomingspotentialen, in principe gelijk aan die van KRUYT van 1914, bestaat wezenlijk uit een meting van de electromotorische kracht van een cel, en een meting van het geleidingsvermogen van de vloeistof in die cel. De electrolytconcentraties in de cel, die tusschen 0 en 1000 μ mol lagen, maakten de gewone bepaling van potentiaal en geleidingsvermogen zeer moeilijk en onnauwkeurig. Daarom werkten wij in 1926 met behulp van radiolampen nieuwe bepalingsmethoden uit, zoowel voor de potentiaalmeting als voor de weerstandsmeting. Deze methoden maakten het ons mogelijk, resultaten te krijgen van ongekende nauwkeurigheid, zelfs in de laagste concentraties. Ook werd door de invoering van een automatische drukregeling, gevoelig op 0,1 mm kwik, de precisie van de stroomingspotentiaalmeting verhoogd.

De transversale potentiaalsprong werd gemeten volgens HABER aan een dun uitgeblazen glaskolfje, eveneens met behulp van een apparatuur met een radiolamp.

Wij voerden de ζ en ε metingen uit in verschillende concentraties van de electrolyten *KOH*, *KBr*, *KCl*, *HBr* en $BaBr_2$. Beginnende met dubbelgedistilleerd water, werd de concentratie langzamerhand verhoogd, bij de meting van ζ tot 1000 of 10000 μ mol, bij de bepaling van ε tot 1 mol. Het resultaat van deze, met de grootste nauwkeurigheid verrichte, metingen vormen vijf $\zeta - c$ en $\varepsilon - c$ krommen, de basis voor het geheele verdere theoretische onderzoek.

Terwijl over ε in eerste instantie niet veel te zeggen valt, stelde de berekening van ζ ons onmiddellijk voor moeilijkheden. De ζ potentialen werden nl. uit de experimenteele waarden van E, P en $\varkappa$ berekend met behulp van de formule van HELMHOLTZ, die reeds van 1879 dateert. Mogen wij de in „Kapillarchemie" gegeven afleiding volgens PERRIN gelooven, dan zou de formule van HELMHOLTZ afgeleid zijn voor een, op een dunne condensator gelijkende,

dubbellaag. In het licht gezien van GOUY's berekeningen over de ionenverdeeling in de dubbellaag, die op een aanzienlijke dikte van de dubbellaag wezen, zou HELMHOLTZ's formule verouderd zijn. Uit een kritische beschouwing van de afleiding der formule voor de stroomingspotentialen bleek ons echter, dat de formule van HELMHOLTZ nog ten volle geldig is. Ze was volkomen algemeen voor een ruimtelijk gedachte dubbellaag afgeleid, en we mogen ze ook heden gebruiken.

Zoo konden we de waarden van ζ en ε als toetssteen gaan gebruiken voor een, het ruimtelijke potentiaalverloop aangevende, theorie. Een dergelijke theorie was nog niet bekend; wel had GOUY voor verschillende gevallen de ionenverdeeling in de dubbellaag berekend. Voortbouwende op de theorie van GOUY, gelukte het ons, het volledige verloop van de potentiaal bij eenwaardige ionen over de diffusie-dubbellaag te berekenen. De theorie van GOUY lijkt ons geheel juist, ze is in overeenstemming met de oorspronkelijke van HELMHOLTZ.

Twee punten van het gevonden ruimtelijke potentiaalverloop geven volgens FREUNDLICH ε en ζ aan. Vergeleken wij nu de experimenteel gevonden waarden van ε en ζ met de theoretische waarden, die slechts verschillen door de potentiaalsprong in de vastzittende waterlaag, dan bleek, dat het niet mogelijk is om deze waarden met elkaar in overeenstemming te brengen. Het is onmogelijk het verschil tusschen ε en ζ te verklaren met behulp van een vastzittende waterlaag, van welke dikte ook. De oorzaak hiervan vonden we, toen we het ruimtelijke potentiaalverval bekeken. In de onmiddellijke nabijheid van de wand, daar waar de vastzittende waterlaag zich bevindt, is de potentiaal nog niet noemenswaardig verlaagd, ζ is practisch gelijk aan de totale potentiaalsprong. De theorie van FREUNDLICH over het verschil en het verband van ε en ζ heeft, bij niet te hooge wandlading, slechts een formeele, maar geen practische beteekenis.

Hierdoor ontviel ons de eerste basis van ons onderzoek. Wilden wij ζ en ε toch verklaren, dan moesten wij nieuwe wegen inslaan. Voor de ζ potentiaal werd dit reeds gedaan, wij berekenden het geheele potentiaalverloop over de dubbellaag, dus ook de totale potentiaalsprong, waarvoor wij een formule vonden, die overeenkomt met een formule, die MÜLLER voor dit punt vond. Gezien het

feit, dat we practisch het potentiaalverloop in de vastzittende dubbellaag mochten verwaarloozen, konden we de aldus gevonden formule voor de totale potentiaalsprong, wand-vloeistof, met die voor ζ identificeeren.

ζ wordt door de formule uitgedrukt in de negatieve wandlading en in de concentratie. Het werd ons dus mogelijk uit ζ deze wandlading, die de discontinuiteit in de electriciteitsverdeeling aan de grenslaag oproept, te berekenen. Toen wij dit deden voor alle concentraties bij de door ons gebruikte electrolyten, zagen wij, wat de ware oorzaak van de eerst stijgende en dan dalende $\zeta - c$ krommen was. Er ontstonden nl. geheel op adsorptie isothermen gelijkende $q_0 - c$ krommen, van zeer regelmatige gedaante! Het bleek, dat adsorptie van anionen aan het glas de oorzaak was van onze $\zeta - c$ krommen.

Het eigenaardige verloop van een $\zeta - c$ kromme is te danken aan de tegengestelde werking van twee effecten. Verhooging van de concentratie verlaagt de potentiaalsprong, adsorptie van anionen verhoogt deze. Bij onze krommen wint, in lage concentraties, het steil stijgen der adsorptie isotherm het van het dalen door toenemende concentratie. In het verzadigingsgebied echter, waar de wandlading nog slechts langzaam toeneemt, overheerscht het concentratie effect en de kromme buigt om. Het maximum is het punt, waar stijging door oplading en daling door concentratietoename elkaar juist opheffen.

Deze berekening over ζ gaf ons qualitatief en quantitatief de verklaring van de electrokinetische verschijnselen in handen. Het bleek, dat adsorptie en concentratie de vorm van de $\zeta - c$ kromme bepalen. Anionenadsorptie veroorzaakt een maximum. Kationenadsorptie veroorzaakt omlading, een minimum en een terugbuigen naar de absis. Ook de waardigheden zijn echter van belang, want voor iedere combinatie van waardigheden van anion en kation, moet een andere modificatie van de theorie van GOUY worden gebruikt. Bij een negatief geladen wand treedt dientengevolge de waardigheid van het kation op de voorgrond, bij een positief geladen wand de waardigheid van het anion. De door VAN DER WILLIGEN en ons geconstateerde sterkere daling bij meerwaardige kationen vindt hierdoor zijn verklaring, en is primair niet een gevolg van verschil in adsorptie of hydratatie, zooals soms wordt aangegeven.

Op deze wijze gaven wij voor het eerst de volledige verklaring van electrokinetisch waargenomen potentiaalverschillen. Adsorptie, volgens een adsorptie isotherm, veroorzaakt een potentiaalsprong, berekenbaar volgens een potentiaaltheorie, gebaseerd op modificaties van de theorie van GOUY. Voor een nieuwe, nu quantitatieve, kolloidchemie is de basis gelegd.

Maar tevens hebben we een nieuwe basis gekregen voor de verdere theorie van de dubbellaag. Want nog steeds bleef bestaan het probleem van ε.

In het water werd ons alles bekend; de verklaring van ε moest dus samenhangen met de toestand in de wand. Buitendien leerden we uit ζ, dat zich op de wand groote negatieve ladingen verzamelen, die hun veld naar het water richten. Er is geen enkele reden, waarom ook niet lading naar de wand gericht zou worden. Zoo begon ons de beteekenis van het verschil van ε en ζ duidelijk te worden; het verschil tusschen ε en ζ bleek te zijn een in de wand gelegen potentiaalsprong, die wij Δ noemden.

Deze Δ ontstond op een soortgelijke wijze, als het potentiaalverschil ζ. Deze potentiaalsprong is het gevolg van de positieve ruimtelading, die zich in de poriën van het glas verzamelt, tengevolge van het naar de wand werkende gedeelte van de geadsorbeerde negatieve lading. Δ verbindt de potentiaalsprongen ζ en ε, op een wijze, zooals geteekend is in fig. 28. Naar onze meening komt het door deze figuur uitgedrukte verband in de plaats voor het verband, dat door FREUNDLICH gelegd werd volgens fig. 3.

Ook voor deze in de poriën voorkomende potentiaalsprong Δ konden wij het geheele potentiaalverloop berekenen. Δ hangt af van de naar de wand gekeerde lading en van de concentratie van de vrije kationen diep in de wand, c_w. Daar wij met behulp van een „verbindingsconditie" het verband tusschen de naar links en de naar rechts gekeerde lading konden berekenen, was het ons mogelijk, om uit Δ c_w te berekenen.

Aan deze c_w, de kationenconcentratie in de poriën, bleek een gewichtige beteekenis toe te komen; ze bepaalde uiteindelijk de potentiaalsprong ε. Berekenden wij nl. met behulp van de beide gevonden formules voor ζ en Δ hun verschil, de thermodynamische potentiaalsprong ε, dan ontstond een zeer eenvoudige formule, gelijkvormig

met de formule van NERNST voor de omkeerbare electrode. De integratieconstante, die NERNST „Lösungstension" noemde, bleek een concentratie te zijn, in ons geval de wandconcentratie c_w. Doordat wij van de toestand in de vloeistof uitgingen en met behulp van voorstellingen stap voor stap de dubbellaag opbouwden, was het mogelijk de werkelijke beteekenis van een, anders slechts thermodynamisch te definieeren, grootheid te begrijpen.

Deze kennis van c_w werd ons van groote waarde. Ze stelde ons in staat alle problemen op te lossen, die met de electrodefunctie van glas samenhangen, en ze geeft de weg aan voor de oplossing van problemen, het mechanisme van de electrodepotentiaalsprong bij andere electroden betreffende. Wij hebben ons hier echter beperkt tot het geven van de oplossing van het gedrag van verschillende glassoorten in allerlei milieu.

Het eenvoudigst is de verklaring van het gedrag van glas als waterstofelectrode in zuur milieu. Zooals bv. al door HABER werd vermoed, berust dit op een constante waterstofionenconcentratie in het glas, en wel hier op een constante c_w. Nu bleek, dat in het glas slechts kationen kunnen binnendringen, en dat er een volstrekt verbod voor het indringen van anionen bestaat, waarschijnlijk ten gevolge van hun groote adsorbeerbaarheid. Dit verbod maakt, dat in zuur milieu de H-ionenconcentratie nooit hooger kan worden dan die van het verzadigde, weinig gedissocieerde H-silicaat.

In neutraal en in alkalisch milieu was tot nog toe het mechanisme van deze electrode een volkomen raadsel. Formeele beschrijvingen zooals „glas gedraagt zich als een waterstof-, een K- of een OH-electrode", hebben met het werkelijke mechanisme niets te maken.

Wij beschouwden deze gevallen, die gekarakteriseerd zijn door de aanwezigheid van twee kationen, het altijd aanwezige H-ion en bv. het alkali-ion, ook van het standpunt van onze theorie. Als twee kationen aanwezig waren, konden we de formules voor ζ en Δ op eenvoudige wijze omvormen, waaruit weer de beteekenis van c_w bleek.

Thans ziet c_w er gecompliceerder uit. Zoowel de concentratie van de K- als die van de H-ionen komt erin voor. De laatste is in vele gevallen te verwaarloozen tegen de veel grootere K-ionen concentratie; er is geen sprake meer van, dat we zouden mogen spreken

van een waterstofelectrode in de reëele zin van het woord. K-ionen dringen in de wand en verhoogen daar c_w, H-ionen komen naar buiten, een omruiling vindt plaats, die door een DONNAN evenwicht wordt beheerscht. Deze uitwisseling van ionen bepaalt c_w en dientengevolge de thermodynamische potentiaal. c_w kan weergegeven worden door krommen, die wij dissociatie isothermen noemden.

De omruiling van K-ionen tegen in de wand voorkomende H-ionen bleek echter aan beperkingen onderhevig. Afhankelijk van de grootte van het H-ionenreservoir in de wand, treden deze beperkingen op bij kleine of bij groote concentraties. Bij het resistente Jenaglas bevat de wand weinig H-ionen, de beperkingen treden bijna onmiddellijk op en veroorzaken het afwijkende gedrag van Jenaglas als glaselectrode. Bij gewoon glas daarentegen bestaat een groot H-ionenreservoir, het gedraagt zich hierdoor slechts als omruilingselectrode.

Verder volgde uit onze theorie het begrip van het mechanisme van de glaselectrode in alkalisch milieu, een probleem, waarnaar in de laatste tijd veel is gezocht. De oorzaak van het logarithmisch stijgen van de potentiaal van zacht glas in dit milieu, is een quadratische stijging van de concentratie der alkali-ionen in de wand. Tal van in de literatuur beschreven merkwaardigheden konden worden verduidelijkt. De theorie van HOROWITZ en medewerkers werd kritisch besproken. In alkalisch milieu komen de beperkingen dubbel sterk naar voren.

Wij waren in staat voor alle genoemde gevallen het geheele potentiaalverloop in de dubbellaag, in het water en in de wand, te teekenen, op grond van het door ons afgeleide verband van ζ, ε en Δ. Daarbij kwam vast te staan, dat in overeenstemming met hetgeen ook door FREUNDLICH en RONA experimenteel gevonden werd, ζ en ε onafhankelijke potentiaalsprongen zijn, terwijl Δ ze afhankelijk verbindt. ε is onafhankelijk van adsorptie op de wand, en slechts afhankelijk van de kationenconcentraties van wand en vloeistof.

De $\zeta - c$ krommen van de eenwaardige electrolyten KOH, KBr, KCl en HBr hadden ons regelmatige adsorptie isothermen opgeleverd; voor de anionen kwam een lyotrope volgorde te voorschijn. Eveneens leverden ons de $\zeta - c$ krommen van VAN DER WILLIGEN,

aan gewoon glas, adsorptie isothermen voor de kationen in lyotrope volgorde.

Het was ons mogelijk, deze isothermen quantitatief te verklaren, met behulp van een theorie over ionenadsorptie, die wij opbouwden, met de adsorptietheorieën voor moleculen van LANGMUIR en van HÜCKEL als voorbeeld.

Het gelukte de isothermen van de anionen terug te brengen tot twee constanten, tot Φ, de adsorptiepotentiaal per mol, en tot b, de versperde oppervlakte per ion. Terwijl de gevonden adsorptie potentialen voor *OH*, *Br* en *Cl* slechts weinig verschillen, neemt de versperde oppervlakte sterk toe met stijgende lyotropie. Deze variaties van b veroorzaken de verschillende verzadigingsniveau's van de drie gevonden krommen.

De versperring b bleek niet van direct hydratatieve, maar van electrische oorsprong te zijn. De gelijkgeladen ionen kunnen elkaar slechts tot op een bepaalde afstand naderen. Bij sterk gehydrateerde ionen is deze afstooting, dank zij de verminderde d.e.c. in de omgeving van het ion, het sterkst, en is dus de oorzaak van de kleinere maximale bezetting.

De oorzaak van de kationen lyotropie is een andere. In de gevonden $q_0 - c$ krommen is q_0 het verschil van de lading, ten gevolge van geadsorbeerde anionen en geadsorbeerde kationen. Nu is de adsorptie van kationen dikwijls zoo zwak, dat ze te verwaarloozen is, zooals bv. bij het *Li*- en het *Na*-ion. Maar in andere gevallen, zooals bij het *Rb*-, het *Cs*-, het *H*-ion en de ionen van de zware metalen, moeten we er rekening mee houden. q_0 is daar een verschillading.

Ook voor deze gevallen stelden wij een formule voor de adsorptie isotherm op. Met behulp van deze konden wij uit onze *HBr*-lijn de adsorptiepotentiaal van het *H*-ion en b_H berekenen. De adsorptie potentiaal voor het *H*-ion is ongeveer de helft van die voor de anionen. De b voor het *H*-ion is gelijk aan die voor het *OH*-ion.

Wij hebben hiermede aan de taak, die wij ons gesteld hadden, om de dubbellaag terug te brengen „auf Bewegungen von Materien mit unveränderlichen Bewegungskräften, welche nur von räumlichen Verhältnissen abhängig sind" voldaan.

ERRATA

Blz. 12. Schrijf achter de laatste vorm van formule (10) dq.

Blz. 14. Schrijf in de bovenste formule in plaats van het eerste lid, Uk.

Blz. 15. 2de r. v. o. Lees in plaats van „het potentiaal nulpunt", „de transversale potentiaalsprong".

Blz. 75. 4de r. v. o. Lees in plaats van „laatste hoofdstuk", „vierde gedeelte".

Blz. 76. Motto 3de r. v. b. Vervalt „is".

STELLINGEN

I

Het audion is een physisch chemisch hulp- en meetinstrument van de eerste rang.

II

ETTISCH en ZWANZIG veroordeelen ten onrechte het gebruik van HELMHOLTZ' formule voor stroomingspotentialen.

Z. physik. Chem. **160**, 403 (1932).

III

De opvatting van STERN over de dubbellaag is willekeurig en onjuist.

Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).

IV

Ten onrechte verwerpt MODDERMAN het gebruik van de formule van MAXWELL-BOLTZMANN voor de adsorptie.

Dissertatie Utrecht 1928.

V

De tegenstelling tusschen de begrippen chemische en physische adsorptie kan worden overbrugd met het begrip adsorptiepotentiaal.

VI

Het is van belang om dissociatieverschijnselen te beschouwen als adsorptieverschijnselen.

VII

Het isoelectrische punt van eiwitten wordt veroorzaakt door ionenadsorptie. De verklaring van alle physische eigenschappen van eiwitoplossingen dient op deze basis te worden gesteld.

L. W. JANSSEN

VIII

Bij de bepaling van de organische structuur van eiwitten is de electrometrische titratie een belangrijk hulpmiddel.

IX

Natieve eiwitten bevatten slechts zelden een vrije NH_2 groep.

X

Uitspraken over de deeltjesgrootte van de smetstof van mond- en klauwzeer zouden ook betrekking kunnen hebben op de grootte van een eventueele drager van deze smetstof.

Brit. J. Exper. Path. **12**, 407 (1931).