



Het etsen van koper door ijzerchloride

<https://hdl.handle.net/1874/320740>

A. qu. 192, 1935

HET ETSEN VAN KOPER
DOOR IJZERCHLORIDE

ss.
recht

5

HET ETSEN VAN KOPER DOOR IJZERCHLORIDE

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



0494 9305

Diss. Utrecht 1935

HET ETSEN VAN KOPER DOOR IJZERCHLORIDE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN
DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. H. BOLKESTEIN,
HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,
VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 10 JULI 1935, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

BASTIAAN BAARS

GEBOREN TE UTRECHT

★

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan mijn Ouders
Aan mijn Verloofde

Bij het beëindigen van mijn academische studie betuig ik mijn grote erkentelijkheid aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Het is mij een behoefte in het bijzonder U, Hooggeleerde ORNSTEIN, Hooggeachte Promotor, dank te zeggen voor Uw bekwame leiding en de voortdurend van U ondervonden steun en belangstelling.

Geachte ir. DE WEERD, voor de raadgevingen, die Gij mij in het begin van dit onderzoek gegeven hebt en de belangstelling, die Gij gedurende het gehele onderzoek getoond hebt, ben ik U dankbaar.

Waarde BRINKMAN, onze discussies zijn van veel nut voor mij geweest.

JOH. ENSCHEDÉ EN ZONEN, Grafische Inrichting, die mij toestonden dit onderzoek in hun laboratorium op te zetten, zeg ik dank, mede voor de bereidwilligheid, waarmee al het koper voor mij gemaakt is.

I N H O U D.

	Blz.
Inleiding	1
Hoofdstuk I. De materialen	3
§ 1. Het koper	3
§ 2. Het ijzerchloride	4
Hoofdstuk II. De opgeloste hoeveelheid koper	6
§ 1. De meetmethode	6
§ 2. De meting	7
§ 3. Meetresultaten	9
Hoofdstuk III. De potentiaalmeting	24
§ 1. De meetmethode	24
§ 2. De meting	25
§ 3. Meetresultaten	28
Hoofdstuk IV. Verklaring van de meetresultaten	38
§ 1. Litteratuuroverzicht	38
§ 2. Verklaring van de gevonden verschijnselen voor koper van 2 en $\frac{1}{4}$ Amp./dm ²	39
§ 3. Samenvatting	48

INLEIDING.

Voor het vervaardigen van prenten en platen worden verschillende procédés toegepast. Hierbij kunnen wij twee grote groepen onderscheiden:

1. een groep, waarbij het maken van een drukvorm geheel handwerk is (het maken van prenten),
2. een groep, waarbij het maken van een drukvorm niet geheel handwerk is (het maken van platen).

Bij een groot gedeelte der tot de onder 2. genoemde groep behorende procédés wordt een drukvorm van metaal verkregen door een fotografisch beeld op één of andere manier op het metaal te brengen en het metaal vervolgens te etsen. Als metaal voor de drukvorm komt in de eerste plaats koper in aanmerking. De kunstenaar-etser legt het koper nog altijd in salpeterzuur; bij de bovengenoemde fotografische reproductiemethoden wordt daarentegen gewoonlijk van ijzerchloride als oplosmiddel gebruik gemaakt. De ervaring der praktijk is, dat ijzerchloride regelmatig, zacht en vrij verticaal op koper inwerkt, dat echter salpeterzuur het koper onregelmatig aantast. Gaat men een gepolijst koperen plaat etsen met ijzerchloride (van een sterkte, zoals ze in het grafisch bedrijf gebruikelijk is), dan ontstaat een oppervlak, dat voor het oog even glad is als het oorspronkelijke oppervlak. Hiervan wordt bij het etsen van een boekdrukraster-cliché een dankbaar gebruik gemaakt, zonder verder belang te stellen in het proces van het oplossen van koper door ijzerchloride.

Geheel anders is het gesteld bij de diepdruk. Bij deze diepdruk wordt het fotografische beeld overgebracht op pigmentpapier (een gelatinepreparaat, dat, na opname van kaliumbichromaat, onder invloed van licht, zijn oplosbaarheid in water verliest). Dit pigmentpapier wordt op een vlakke koperen plaat of om een koperen cylinder gebracht en dan wordt het koper geëetst door de pigmentlaag heen. Als etsmiddel komen hier alleen één of meer ijzerchloride-oplossingen van verschillende concentratie in aanmerking. Het ijzerchloride werkt zowel op

het pigmentpapier (looien) als op het koper (oplossen of etsen). Dit etsproces nu heeft in de praktijk al tot veel moeilijkheden aanleiding gegeven. Om deze moeilijkheden te boven te komen is het van belang de processen welke zich afspelen eerst afzonderlijk te bestuderen. Als eerste punt vraagt dan het etsen van koper door ijzerchloride onze aandacht, waarover onderzoekingen werden opgezet. Daar in de praktijk vrijwel uitsluitend gebruik gemaakt wordt van electrolytisch koper, zijn de proeven ook aan electrolytisch koper gedaan. Het onderzoek is in het laboratorium van JOH. ENSCHEDÉ & ZONEN, Grafische Inrichting te Haarlem begonnen en daarna voortgezet in het Fysisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht.

HOOFDSTUK I.

DE MATERIALEN.

§ 1. HET KOPER.

In het grafisch bedrijf wordt voor de diepdruk bijna uitsluitend gebruik gemaakt van electrolytisch koper; voor de proeven kwam dit dan ook het eerst in aanmerking. Het gebruikte koper is op de volgende manier gemaakt:

In een kopersulfaatoplossing, die ongeveer 195 Gram kopersulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{aq}$) en 22 Gram zwavelzuur (s.g. 1,84) per Liter bevat, worden twee electroden gehangen. De kathode is een zeer glad gepolijste koperen plaat. Deze plaat wordt eerst goed schoongemaakt en dan (niet-galvanisch) verzilverd. Tenslotte worden de achterkant en een smalle rand aan de voorkant met was bedekt, om te voorkomen, dat zich ook daar koper zal afzetten. Als anode wordt een plaat handelskoper gebruikt, die ongeveer dezelfde grootte heeft als de kathode. Bij stroomdoorgang wordt koper van de anode opgelost en op de kathode binnen de wasrand neergeslagen. Is er voldoende koper neergeslagen dan wordt de kathode uit de oplossing genomen. Door de bovengenoemde verzilvering is het mogelijk het neergeslagen koper als één geheel van de kathode af te halen. Dit gaat des te beter naarmate de stroomdichtheid, waarmee men begint, kleiner is (b.v. $\frac{1}{2}$ Amp./dm²). Langzamerhand kan men de stroomdichtheid opvoeren. Eén van de eerste koperen platen, die op deze manier voor dit onderzoek gemaakt is, had een oppervlak van 30 dm². De afstand van anode en kathode bedroeg 15 cm, de temperatuur van de kopersulfaatoplossing tijdens het neerslaan van het koper 23–25° C. In de oplossing werd niet geroerd.

Neergeslagen werd gedurende:

1	uur	met	een	stroomdichtheid	van	0,5	A/dm ²
3	„	„	„	„	„	1	„
1	„	„	„	„	„	1,25	„
17	„	„	„	„	„	2	„
50	„	„	„	„	„	2,25	„

Deze plaat had nu een dikte van $1\frac{1}{2}$ mm. Later zijn de platen gemaakt met een van begin tot eind constante stroomdichtheid, voorzover deze de 2 A/dm^2 niet overtrof. Immers, zoals uit het volgende hoofdstuk zal blijken, bestaat er een invloed van de stroomdichtheid op de oplosnelheid van het koper door ijzerchloride. Koper, gemaakt met een hogere stroomdichtheid dan 2 A/dm^2 , werd eerst neergeslagen met minder dan 2 A/dm^2 , om na ongeveer 15 minuten de stroomdichtheid op de betreffende waarde te kunnen brengen, anders had de verzilvering van de kathode geen resultaat en bleef het neergeslagen koper vast op de kathode zitten. Hierbij is tevens aan de kopersulfaatoplossing nog een stof toegevoegd, zodat, wanneer koper op vlakke platen werd neergeslagen, de maximale stroomdichtheid opgevoerd kan worden tot 8 A/dm^2 en op cilinders, die in de kopersulfaatoplossing draaien, tot 30 A/dm^2 .

De verkregen platen zijn aan de voorzijde even glad als de gepolijste plaat, waarvan uitgegaan wordt. Aan de achterzijde hebben de platen een korrelige structuur. Deze structuur is aan de randen meestal grover dan in het midden. Dit verschijnsel wordt veroorzaakt door het verschil in stroomdichtheid aan de rand en in het midden van de plaat. Het genoemde verschil is zo veel mogelijk vermeden door anode en kathode even groot te maken en beide recht tegenover elkaar in de oplossing te hangen. Voor de proeven heeft alleen het middengedeelte van elke plaat gediend; ongeveer 5 cm brede randen werden er rondom afgezaagd.

Uit de zo verkregen platen zijn in het begin kleine stukjes gezaagd om hiermede de waarnemingen te doen. Het oppervlak van zulke stukjes van ongeveer 2 cm^2 kon niet nauwkeurig bepaald worden. Daarom zijn de platen later in repen gezaagd en uit deze repen zijn ronde stukjes geponsd, die nu alle hetzelfde oppervlak ($2,14 \text{ cm}^2$) hebben.

Ter afkorting schrijven we in het vervolg: „koper van” i.p.v. „koper, gemaakt met een stroomdichtheid van”.

§ 2. HET IJZERCHLORIDE.

Voor het maken van de ijzerchlorideoplossing werden stukken ijzerchloride, zoals ze in de handel voorkomen, gebruikt. Om

een indruk te hebben van de zuiverheid is één maal, in het begin van het onderzoek, het ijzerchloride onderzocht volgens MERCK: „Prüfung der Reagentiën auf Reinheit”. Daarbij is gebleken, dat in het ijzerchloride niet aanwezig waren Cl, As, alkali-zouten, Fe^{··}, Cu- en Zn-zouten en sulfaten, maar dat niet voldaan was aan de eis, dat er geen witte nevels gevormd mogen worden, wanneer een staaf met ammonia vlak boven een zwak verwarmde oplossing (1:1) gebracht wordt. Bij het doen van deze proef trad wel nevelvorming op, zij het ook zwak. We moeten dus aannemen, dat er in het ijzerchloride nog wat zoutzuur aanwezig was.

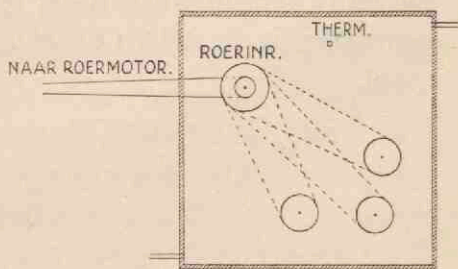
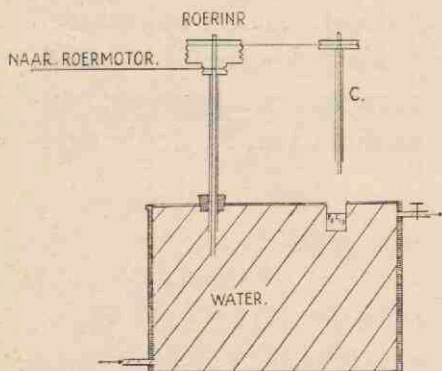
De stukken ijzerchloride zijn, onder zachte verwarming, opgelost in gedestilleerd water. De dichtheid van de oplossingen is bij een temperatuur van 20° C met een pyknometer bepaald. De nauwkeurigheid van de, bij de waarnemingen gegeven, concentraties is te stellen op een halve eenheid van de derde decimaal.

HOOFDSTUK II.

DE OPGELOSTE HOEVEELHEID KOPER.

§ I. DE MEETMETHODE.

Voor het oplossen van het koper door het ijzerchloride is een eenvoudige thermostaat gemaakt. Deze thermostaat (fig. 1) bestaat uit een bak met een inhoud van ongeveer 20 L. De thermostaat heeft dubbele wanden en tussen de wanden bevindt



zich een warmteisolatiemateriaal. De bak wordt geheel met water gevuld en op een boven kamertemperatuur gelegen temperatuur gebracht door het toevoeren van warm water; daarbij zorgt een eenvoudige roerinrichting voor een gelijkmatige temperatuur door de gehele bak. Op deze bak ligt een deksel; hierin bevinden zich een opening voor de roerinrichting, een opening voor de thermometer en een drietal gelijke openingen, waarin bekeerglazen zonder tuit van 50 cc passen. Deze bekeerglazen worden met minstens 25 cc ijzerchloride gevuld en komen dan met hun omgebogen rand in de deksel te hangen. Het ijzerchloride neemt dan de temperatuur van het water aan.

De roerinrichting bestaat uit een glazen staaf, waaraan een aantal zijstaven, met een enigszins verbreed uiteinde, zijn aangesmolten. Aan de bovenkant van deze staaf is een houten schijf vastgemaakt. Met deze schijf rust hij op een glazen buis,

die precies om de staaf past en die als geleiding bij het draaien dient. Aan de onderkant is deze glazen buis in een kurk bevestigd, die op zijn beurt in het gat van de deksel voor de roer-inrichting past, terwijl hij aan de bovenkant op zijn plaats wordt gehouden door een statief met klem. Een wisselstroommotortje van 100 omw/min. zorgt voor de beweging van de roer-inrichting.

De temperatuur van de thermostaat blijft, door zijn grote inhoud, lang konstant b.v. bij een kamertemperatuur van 17°C en een temperatuur van het water van 20°C daalt deze laatste temperatuur in de tijd van een uur ongeveer $0,1^{\circ}\text{C}$. Door langzaam water van enigszins hogere temperatuur toe te voeren, kan de temperatuur van het water weer op 20°C gebracht worden. Ook bij langere tijden of andere kamertemperatuur is het water op deze manier gemakkelijk tot op $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant te houden. De temperatuur is gemeten met een thermometer met een verdeling in $0,1^{\circ}\text{C}$ en waarop, zo nodig, $0,01^{\circ}\text{C}$ kan worden geschat.

Om aan het koper een draaiende beweging te kunnen geven, zijn de glazen staven, waaraan het koper bevestigd wordt, ieder voorzien van een houten schijf (fig. 1a en 1b). Deze glazen staven draaien ook in glazen buizen c, die op hun plaats gehouden worden door een statief met klemmen. De draaiende beweging wordt overgebracht door de schijf van de roer-inrichting. Het aantal omwentelingen van de glazen staven bedraagt 134 per minuut.

§ 2. DE METING.

Is de thermostaat op temperatuur gekomen, dan worden de bekersglazen met ijzerchloride in de deksel gehangen. Deze bekersglazen bevatten tussen de 25 en 60 cc ijzerchloride, naar gelang weinig of veel koper in de oplossing komt. Elke oplossing wordt maar één keer gebruikt om er koper in op te lossen en voor elke meting is een nieuw stukje koper gebruikt. Het duurt ongeveer 20 min. voordat het ijzerchloride de temperatuur van het water van de thermostaat aangenomen heeft. Deze tijd is bij alle proeven zorgvuldig in acht genomen.

Intussen wordt het koper met een doek goed schoon gemaakt en gewogen. Dan wordt het vastgelakt met rode lak aan het

verbrede uiteinde van een glazen staaf en tenslotte worden de delen, die niet geëtst dienen te worden, tegen inwerking beschermd door asfaltlak; de gladde voorkant van het koper wordt geëtst. De glazen buis c wordt in een statief vastgeklemd en het ijzerchloride kan een tijd inwerken. Onmiddellijk daarna (en hiervoor is niet meer dan 2 sec. nodig) wordt het koper in een groot bekersglas met water afgespoeld en met een doek schoon en droog gemaakt. Hierdoor wordt ook de in § 3a genoemde laag CuCl verwijderd. Nadat nog met benzol de asfaltlak en met alcohol de rode lak is verwijderd, wordt het koper weer gewogen. Het verschil van de twee wegingen geeft aan de hoeveelheid koper, die door het ijzerchloride is opgelost.

De nauwkeurigheid der weging is 0,1 mg, doordat vóór en na elke weging het nulpunt van de balans bepaald is. De nauwkeurigheid van de hoeveelheid opgelost koper is echter kleiner dan 0,2 mg, maar kan gesteld worden op 0,5 mg. Dit verschil wordt veroorzaakt door het schoonmaken van het koper na het etsen. Enige malen op dezelfde manier schoonmaken en daarna wegen, gaf verschillen in gewicht van 0,3 mg. Daarna weer schoonmaken veranderde het gewicht niet.

TABEL 1

Hoeveelheid opgelost koper in $\text{mg}/2 \text{ cm}^2$

Etstijd in min.	Dichtheid FeCl_3 -opl.			
	1,49	—	1,51	1,52
4	20,4	11,8	10,4	13,5
8	39,6	14,9	18,7	11,2
12	39,1	34,8	19,3	20,1
16	55,8	50,8	32,5	19,2
20	76,5	59,7	28,1	19,9
24	—	43,8	35,0	18,7
28	—	53,8	25,8	—
32	—	—	35,6	—

In tabel 1 staan de resultaten van enige voorlopige metingen. Wat direct opvalt, is de grote onregelmatigheid van de hoeveelheid opgelost koper in afhankelijkheid van de tijd. De enige

oorzaken van fouten zijn de oppervlaktebepaling, de weging en temperatuurafwijkingen. Voor bovenstaande proeven is de temperatuur tot op $0,5^{\circ}$ C konstant geweest. Zoals we in de volgende paragraaf nog zullen zien, verandert de oplosbaarheid van koper in ijzerchloride een faktor 3 door een temperatuurverandering van 15° C. De afwijking van $0,5^{\circ}$ C betekent dus een fout van 10%. Dit, met de weegfout samen, kan nog niet de onregelmatigheid verklaren. Hetzelfde onregelmatige verloop zien we in tabel 2, zij het ook in mindere mate. Doordat het oppervlak bij de voorlopige proeven uitgemeten is en bij de proeven, weergegeven in tabel 2 konstant $2,14 \text{ cm}^2$ is geweest, zijn deze laatste afwijkingen kleiner. Om nog meer betrouwbare resultaten te krijgen, is elk punt vastgelegd als het gemiddelde van 3 waarnemingen. De verbetering ziet men zowel uit tabel 2 als aan de bijbehorende kromme in fig. 2 (kromme met dichtheid 1,502).

TABEL 2

Hoeveelheid opgelost koper in $\text{mg}/2,14 \text{ cm}^2$ ($d=1,502$)

Etstijd in min.	Hoeveelheid			Gemiddelde
3	9,6	10,0	9,8	9,8
6	14,7	11,6	15,8	14,0
9	17,1	16,4	17,1	16,9
12	18,9	21,3	25,9	22,0
16	25,9	24,2	30,0	26,7
20	30,4	33,6	32,1	32,0
26	42,9	40,2	42,7	41,9
34	48,7	50,1	48,9	49,2
44	60,8	61,4	61,4	61,2
62	84,3	84,1	84,6	84,3

We moeten bij deze proeven nog opmerken, dat de temperatuur konstant was tot op $0,1^{\circ}$ C, d.w.z. dat de fout daardoor 2% bedraagt.

§ 3. MEETRESULTATEN.

We hebben koper onder verschillende omstandigheden in ijzerchloride laten oplossen.

- a. waarbij het koper in de oplossing draait,
- b. waarbij het koper in de oplossing stil hangt,
- c. waarbij de invloed van de stand van het te etsen oppervlak wordt nagegaan,
- d. waarbij de invloed van de temperatuur wordt nagegaan,
- e. waarbij de invloed van reeds aanwezig koper wordt nagegaan.

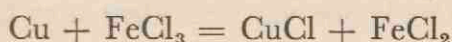
Sommige metingen zijn zowel verricht aan koper van $\frac{1}{4}$ A/dm², als aan koper van 2 A/dm²; andere metingen aan één van beide. Het koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² is gemaakt, zoals in hoofdstuk I, § 1. is aangegeven, met een stroomdichtheid van $\frac{1}{4}$ A/dm² gedurende 162 uur. De plaat had daardoor een dikte van $\frac{1}{2}$ mm, maar om deze nu nog wat beter hanteerbaar te maken is er daarna nog gedurende 24 uur koper op neergeslagen met een stroomdichtheid van $1\frac{1}{2}$ A/dm². Het koper van 2 A/dm² is gemaakt door gedurende 52 uur koper neer te slaan met een stroomdichtheid van 2 A/dm².

a. *Het oplossen van koper, waarbij dit in het ijzerchloride draait.*

De resultaten van de metingen aan koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² zijn vastgelegd in de krommen van fig. 2. Bij een bepaalde concentratie ligt het grootste deel van de meetpunten op een rechte. Deze rechte gaat voor kleine tijden afbuigen. Met afnemende concentratie nadert de kromme hoe langer hoe meer tot een rechte, totdat vanaf de dichtheid 1,474 alle punten op een rechte liggen.

Wanneer we bovendien de helling (d.i. de hoeveelheid opgelost koper per 2,14 cm² per min.) als functie van de dichtheid beschouwen, dan blijkt bij ongeveer dezelfde dichtheid 1,48 ook een sterke hellingsverandering op te treden (fig. 3). Deze beide feiten schijnen er op te wijzen, dat we hier te maken hebben met een overgangsgebied, hetgeen wordt bevestigd door het feit, dat het koper bij concentraties groter dan 1,48 nadat het geëts en schoongespoeld is, altijd meer of minder duidelijk bedekt is met een dun wit laagje. Een dergelijk laagje komt niet voor bij concentraties kleiner dan 1,48. Het laagje zal bestaan uit CuCl, daar dit het enige witte Cu-zout is, dat in ons geval

kan ontstaan. Bij het oplossen van koper wordt, althans bij hoge concentraties, eerst CuCl gevormd, volgens de reactie:



Het gevormde CuCl wordt dan weer verder geoxydeerd tot CuCl_2 :



Daarnaast blijft de vorming van CuCl bestaan, want na elke etsing is een wit laagje zichtbaar, terwijl de krommen uitwijzen, dat er koper oplost. Hierdoor is het plausibel waarom in het begin, bij de vorming van het laagje, de aantasting niet lineair met de tijd verloopt, maar later, wanneer er een stationaire toestand is gekomen, wel.

Bij kleinere concentraties is het laagje nooit visueel waargenomen. Wanneer we aannemen, dat het er dan ook niet is, wordt het duidelijk, dat de hoeveelheid opgelost koper lineair met de tijd verloopt. Het verschil met bovenstaande is, dat deze lineariteit ontstaat door oplossen van koper rechtstreeks door ijzerchloride, terwijl bij het etsen met oplossingen van grotere dichtheid dan 1,48 de aantasting, als het ware, door een laagje heen plaats vindt. In het overgangsgedebied verdwijnt volgens deze beschouwingen het laagje.

Voor de punten uit fig. 3 is bij kleinere concentratie dan 1,464 de lineariteit van de hoeveelheid opgelost koper met de tijd aangenomen. De helling voor die punten is bepaald door voor twee tijden of één tijd de hoeveelheid opgelost koper te meten.

De metingen zijn later nog herhaald (fig. 4), waarbij tevens meer aandacht is besteed aan het begin van de krommen. De helling van het lineaire gedeelte van deze krommen is eveneens in fig. 3 opgenomen en deze klopt zeer goed met die verkregen uit fig. 2. Hieruit mogen we tevens de conclusie trekken, dat de waarnemingen goed reproduceerbaar zijn.

Voor het koper van 2 A/dm² zijn de metingen weergegeven in fig. 5. De hellingen van het lineaire gedeelte van deze krommen liggen niet zo vast als bij het koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² maar wel is weer de sterke toename in helling duidelijk, wanneer we etsen met ijzerchloride van een dichtheid 1,480.

We merken ook op, dat de hoeveelheid opgelost koper in een

bepaalde tijd voor het koper van 2 A/dm^2 groter is dan voor het koper van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$. Dit is één van de redenen, waarom we bij het maken van koper van 2 A/dm^2 niet beginnen moeten met een lage stroomdichtheid, om eerst na enige tijd neer te slaan met 2 A/dm^2 .

MGR_{CU}/2.14 CM²

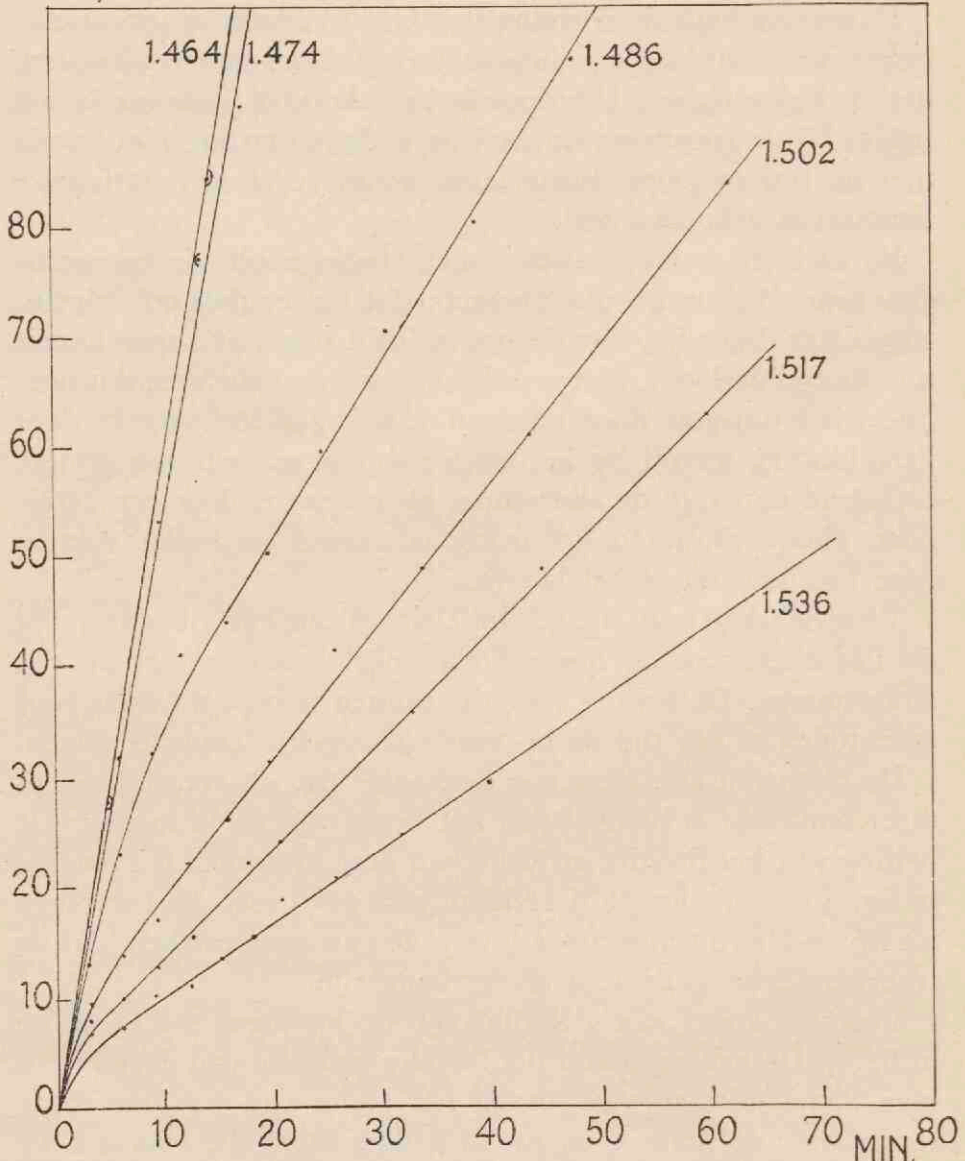


Fig. 2. Hoeveelheid opgelost koper van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$ als functie van de tijd bij verschillende dichtheden van de FeCl_3 -oplossingen (draaien).

Het koper wordt voor deze proeven bevestigd aan een glazen staaf met een verbreed uiteinde en in het ijzerchloride rondgedraaid met een toerental van 134 omw./min. De stukjes koper zijn gewoonlijk excentrisch t.o.v. de draaiingsas geplaatst, zonder verder op de juiste plaats te letten. Wel kunnen we nog zeggen, dat de plaats van het midden van de stukjes koper ligt binnen de cirkel, die met straal 1 cm kan beschreven worden om de draaiingsas (de doorsnede van het uiteinde van de glazen staaf was maar weinig groter). Niet-tegenstaande deze verschillende plaatsen komen er toch goed reproduceerbare waarnemingen. Ook GLAUNER¹⁾ heeft gevonden, dat een toerental van 150 tot 350 omw./min. een geringe invloed had op de hoeveelheid opgelost koper in verschillende oplosmiddelen.

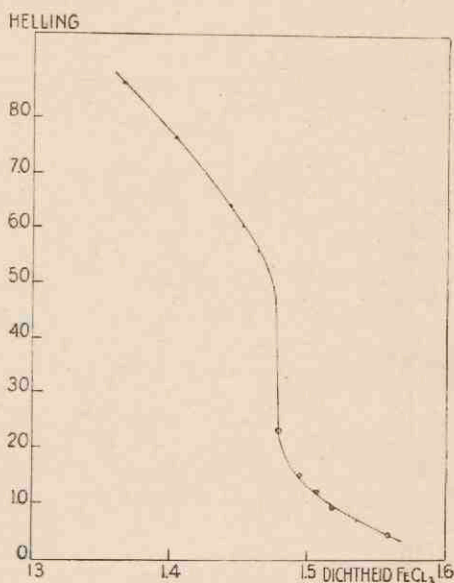


Fig. 3. Helling van de lineaire delen van de krommen van fig. 2 en 4 als functie van de dichtheid van de FeCl_3 -oplossing. . . . Uit fig. 2. $\odot \odot \odot$ Uit fig. 4.

De structuur van het oppervlak wordt onder b. nog besproken.

b. *Het oplossen van koper, waarbij dit stilhangt in het ijzerchloride.*

We krijgen, wanneer we etsen, terwijl het koper stil in de oplossing hangt, soortgelijke resultaten als onder a (fig. 6 en 7). De krommen bestaan ook hier uit een niet lineair en een lineair gedeelte. De helling van het lineaire gedeelte neemt bij het koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² toe; bij het koper van 2 A/dm² zijn de verschillen in helling klein. Ook is de hoeveelheid opgelost koper van 2 A/dm² in een bepaalde tijd groter dan van $\frac{1}{4}$ A/dm². We kunnen hier, wat betreft het laagje koperchloruur dezelfde redenering houden als onder a.

¹⁾ R. GLAUNER, Z. physik. Chem. A 142, 67, 1929.

Bij enige voorlopige proeven over het etsen van koper van 2 A/dm^2 met ijzerchloride van een dichtheid 1,48 bleken puntjes op een overigens glad oppervlak aanwezig te zijn. Bij kleinere concentraties werd van zulke puntjes niets gevonden, dan is het

MGR.Cu/214 cm^2

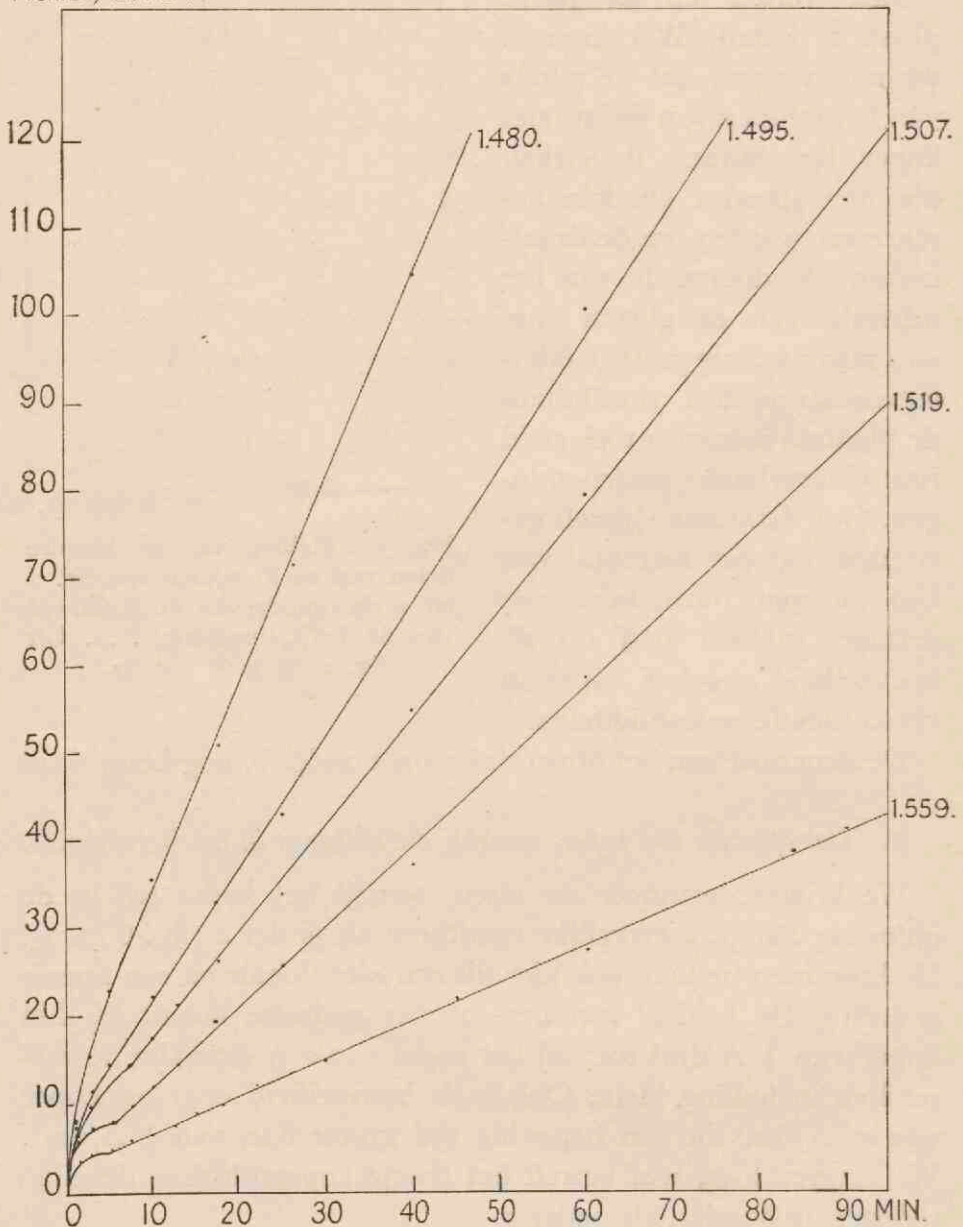


Fig. 4. Hoeveelheid opgelost koper van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$ als functie van de tijd bij verschillende dichtheden van de FeCl_3 -oplossingen (draaien).

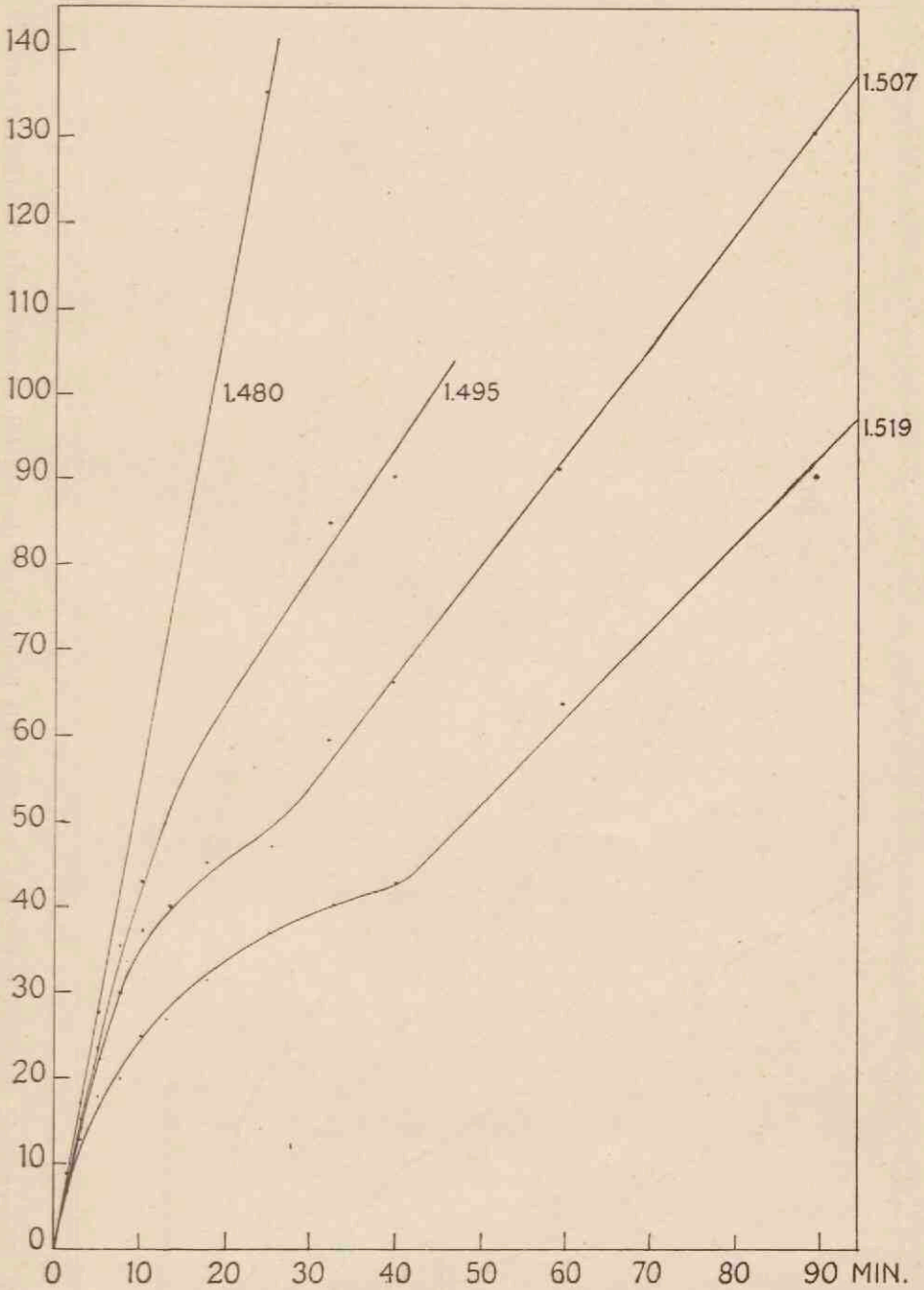
MGR CU/2.14 CM²

Fig. 5. Hoeveelheid opgelost koper van 2 A/dm² als functie van de tijd bij verschillende dichtheden van de FeCl₃-oplossingen (draaien).

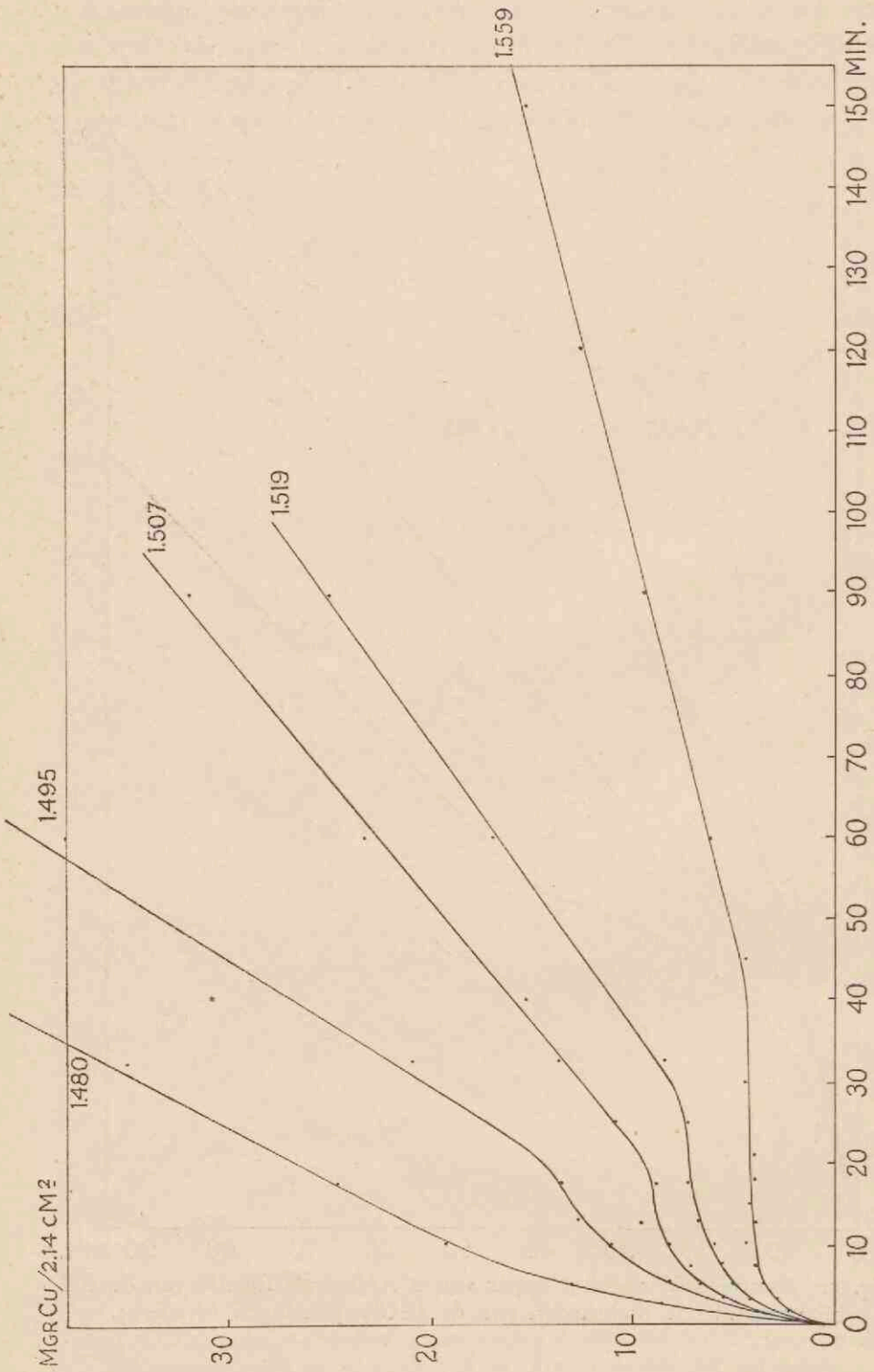


Fig. 6. Hoeveelheid opgelost koper van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$ als functie van de tijd bij verschillende dichtheden van de FeCl_3 -oplossingen (stilhangen).

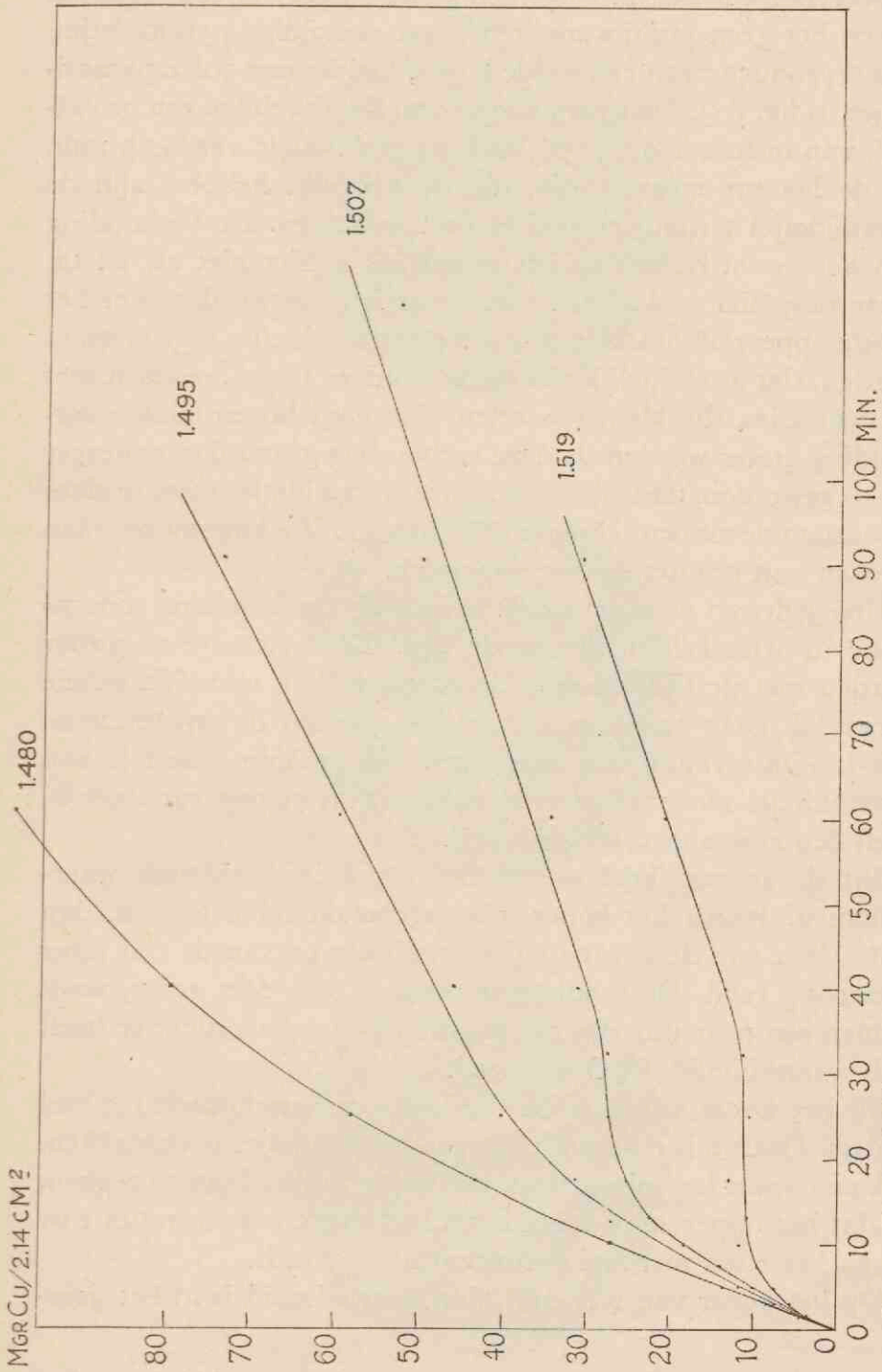


Fig. 7. Hoeveelheid opgelost koper van 2 A/dm^2 als functie van de tijd bij verschillende dichtheden van de FeCl_3 -oplossingen (stilhangen).

oppervlak na het etsen volkomen glad; bij grotere concentraties waren het geen puntjes maar meestal vierzijdige pyramidetjes. Een reproductie van een stukje koper, bedekt met zulke pyramidetjes, is fig. 8¹⁾. De pyramidetjes van fig. 8 hebben een grondvlak van ongeveer $0,5 \times 0,5$ mm en een hoogte van 0,05 mm. Bij de hoogste concentratie, die we gebruikt hebben, zijn de pyramidetjes ternauwernood te onderscheiden. De verhouding van hoogte en ribbe van het grondvlak is hier niet als 1 : 10, maar misschien wel als 1 : 100. Door het aantal, dat over het gehele oppervlak ontstaat, kunnen de pyramidetjes niet zo groot worden, dat ze duidelijk zichtbaar worden. Gaan we etsen met concentraties, die kleiner worden, dan gaat bovenstaande verhouding groter worden. Is deze verhouding groter dan ongeveer 1 : 10 geworden, dan zijn geen mooie pyramidetjes meer te zien; de opstaande ribben schijnen af te ronden. We kunnen nu gaan spreken van puntjes op het oppervlak.

Hoe gedraagt zo'n pyramidetje zich bij een bepaalde concentratie in afhankelijkheid van de tijd? Eerst zien we ze groter worden met de tijd, waarbij de grondvlakken soms het gehele oppervlak gaan innemen, maar dan worden de pyramidetjes ook langzamerhand zelf aangetast. Na 90 min. etsen is van pyramidetjes niet veel meer te zien en wat er nog van over is, heeft een ruw oppervlak gevormd.

Op de pyramidetjes wordt het CuCl in hoofdzaak waargenomen. Wordt het koper schoongemaakt na het etsen, dan is de kleur van de pyramidetjes roodbruin en van de rest meer geelachtig rood. De roodbruine plaatsen zijn zeer actief, want binnen een paar uur zijn die plaatsen zwart geworden; er heeft zich waarschijnlijk CuO gevormd.

Bij het koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² verlopen de verschijnselen geheel anders. Daarop is na etsen niets van pyramidetjes te ontdekken, ook niet onder het microscoop. Het enige wat we kunnen zeggen, is, dat het oppervlak na het etsen met grote concentraties ruw en na het etsen met kleine concentraties glad is.

Op het koper van 2 A/dm², dat rondgedraaid is in het ijzer-

¹⁾ Ik dank Prof. SCHMUTZER zeer voor de hulp verleend bij het maken van de negatieven.

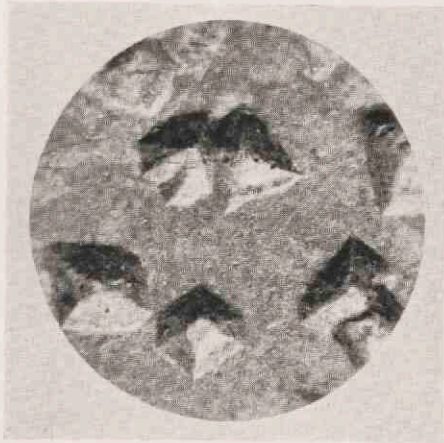
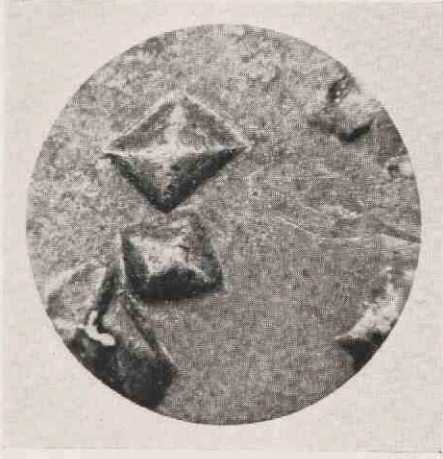


Fig. 8.

chloride, zijn ook pyramidetjes te zien. Deze zijn echter aan de van de draairichting afgekeerde kant sterk aangetast. Aan die kant zijn de pyramidetjes sterk vervormd en in het glad aangetaste koper achter de pyramidetjes heeft zich een langzamerhand in diepte afnemende groef gevormd (door de draaiing is het a.h.w. een kometenstaart). Waarschijnlijk is de verversing van het ijzerchloride achter de pyramidetjes het sterkst door turbulenties, waardoor een sterkere aantasting mogelijk is. In het lineaire gedeelte van de krommen van fig. 5 worden de vervormde pyramidetjes over hun gehele oppervlak aangetast.

Zoals reeds opgemerkt is, spreiden de in de figuren 5 en 7 weergegeven meetpunten voor het koper van 2 A/dm^2 sterker dan die voor het koper van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$. Dit wordt ons door de aanwezigheid der pyramidetjes veel duidelijker. Het aantal pyramidetjes, dat op het oppervlak ontstaat, verschilt nogal sterk voor het ene of voor het andere stukje koper, voornamelijk bij de lagere concentraties. Nu hangt de manier en de mate van inwerking zeer waarschijnlijk samen met de pyramidetjes, zodat al gauw vrij grote afwijkingen kunnen ontstaan. De verandering van de grootte van het oppervlak door de gevormde pyramidetjes is zeer klein, doordat de verhouding tussen hoogte en ribbe van het grondvlak zo klein is. Voor het koper van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$ geldt eveneens, dat het oppervlak groter wordt (het oppervlak wordt ruw), maar hier zijn de oneffenheden van het oppervlak nog kleiner dan bij het koper van 2 A/dm^2 , zodat we ook bij dit koper geen grote afwijkingen van het oppervlak behoeven te verwachten.

c. Het oplossen van koper, waarbij de invloed van de stand van het te etsen oppervlak wordt nagegaan.

Alle tot hier toe beschreven waarnemingen zijn gedaan met het te etsen oppervlak naar beneden gekeerd. Enkele waarnemingen aan koper van 2 A/dm^2 zijn gedaan met het te etsen oppervlak naar boven gekeerd en deze zijn weergegeven in fig. 9. Deze figuur moet dus vergeleken worden met fig. 7. In de eerste plaats willen we wijzen op het kleiner worden van de oplossnelheid; de aanvoer van verse ijzerchloride is kleiner. Dit kan zeer goed, want de dichtheid van de reactieproducten is

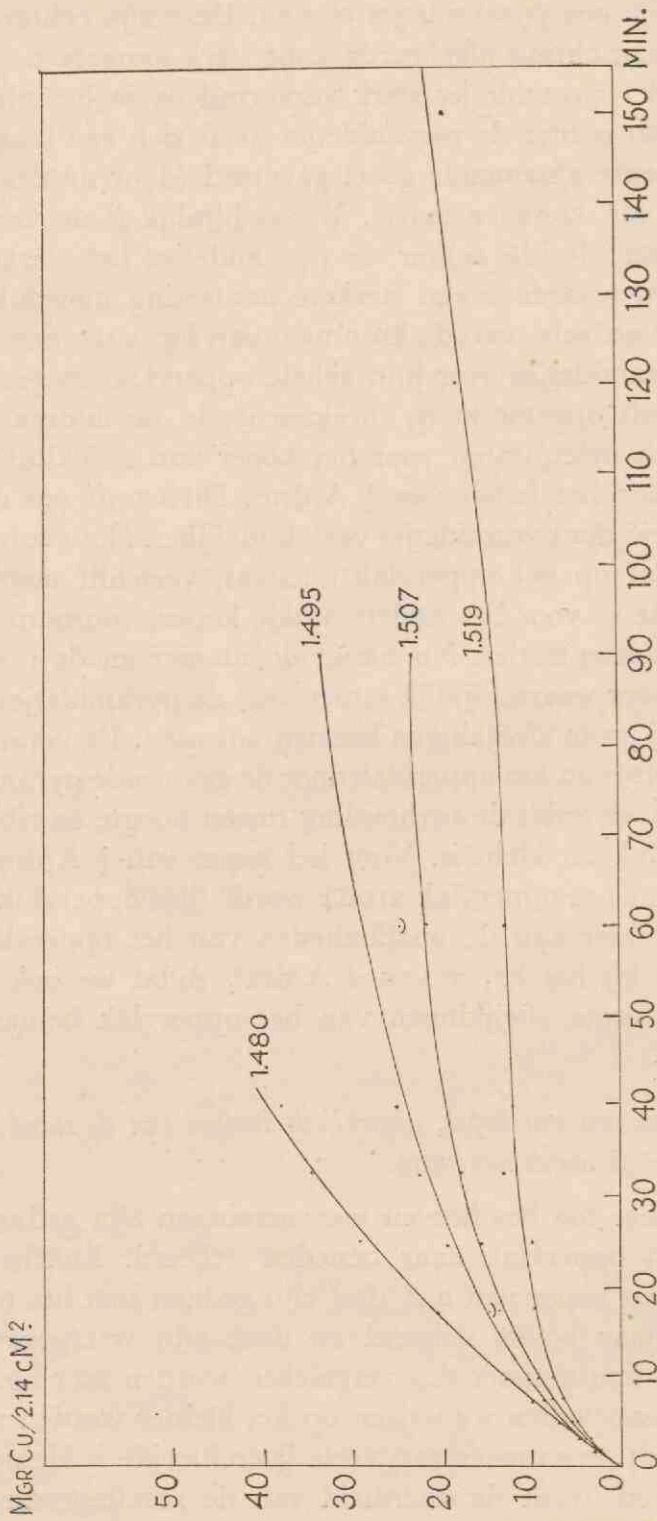


Fig. 9. Hoeveelheid opgelost koper van 2 A/dm^2 als functie van de tijd bij verschillende dichtheden van de FeCl_3 -oplossingen (stilhangen; de te etsen kant naar boven).

groter dan van het ijzerchloride. In de tweede plaats is de spreiding van de meetpunten weer vrij groot. Behalve de hiervoor onder *b* genoemde redenen, komt er nog een oorzaak bij: als de stand van het koper niet horizontaal is, dan zal de invloed van de dichtheidsverschillen van de reactieproducten en het ijzerchloride op de verversing van deze laatste groter zijn, wanneer het te etsen oppervlak naar boven is gekeerd, dan wanneer het naar beneden gekeerd is.

d. *Het oplossen van koper, waarbij de invloed van de temperatuur wordt nagegaan.*

Koper van $\frac{1}{4}$ A/dm is bij 4 temperaturen (5° , 20° , 35° en 50° C) opgelost in ijzerchloride van de dichtheid 1,509 (fig. 10). Het koper heeft hierbij in het ijzerchloride gedraaid met de te etsen kant naar beneden gekeerd. We zien nu, dat bij elke 15° C

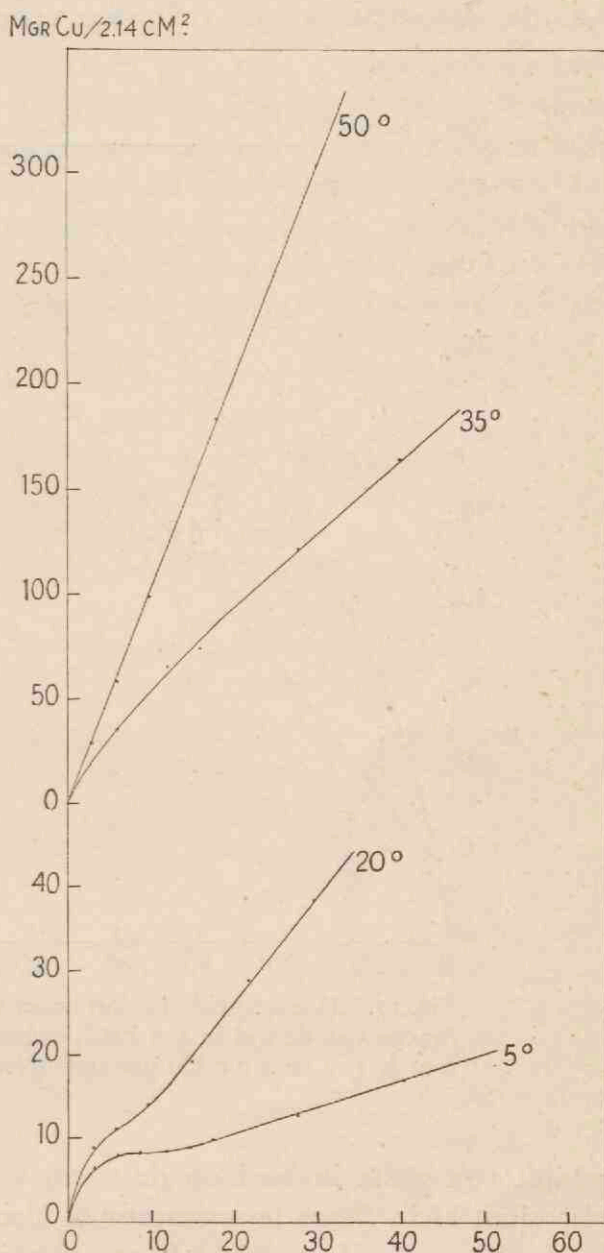


Fig. 10. Hoeveelheid opgelost koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² als functie van de tijd bij verschillende temperaturen ($d_{\text{FeCl}_3} = 1,509$; draaien).

stijging in temperatuur de hoeveelheid opgelost koper met ongeveer een factor 3 toeneemt. Wat de vorm van de krommen betreft, komt temperatuurverhoging ongeveer op hetzelfde neer als concentratieverlaging. Door de temperatuur wordt o.a. de viscositeit van de oplossing veranderd. De viscositeit

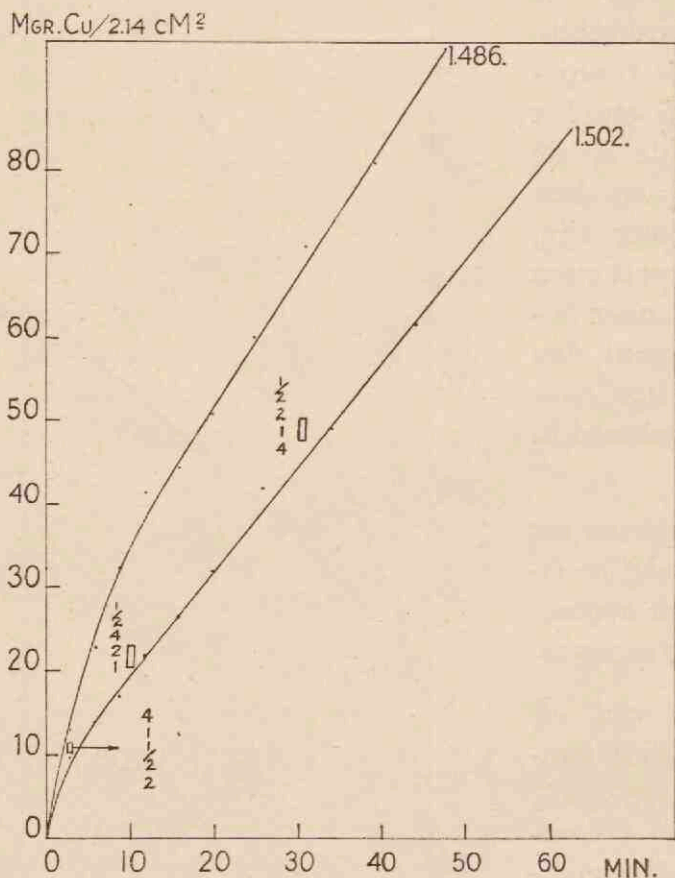


Fig. 11. Hoeveelheid opgelost koper van 2 A/dm² als functie van de tijd in een FeCl₃-oplossing (d=1,500) met $\frac{1}{2}$, 1, 2 en 4 mg Cu per cm³-oplossing (draaien).

schijnt van grote invloed op de vorm van de kromme. Is de viscositeit klein (hoge temperatuur of kleine concentratie), dan is de hoeveelheid opgelost koper lineair met de tijd; is de viscositeit groot (lage temp. of hoge concentratie), dan zien we eerst een afnemende inwerking en later een lineair verloop.

e. *Het oplossen van koper, waarbij de invloed van reeds aanwezig koper wordt nagegaan.*

Wanneer we koper oplossen in ijzerchloride, bestaat de mogelijkheid, dat reeds opgelost koper het verder oplossen beïnvloedt. Om dat te onderzoeken, hebben we in ijzerchloride van de dichtheid 1,500 vooraf opgelost $\frac{1}{2}$, 1, 2 en 4 mg koper per cm^3 oplossing en daarmee enige proeven genomen (fig. 11, waarin opgenomen zijn twee krommen van fig. 1). De resultaten zijn echter volkomen identiek met die met oplossingen zonder Cu. Behoudens enkele uitzonderingen is er bij de metingen nooit meer koper in het ijzerchloride opgelost dan 2 mg per cm^3 . We kunnen dus zeggen, dat het reeds opgeloste koper geen invloed heeft geïnfereerd.

HOOFDSTUK III.

DE POTENTIAALMETING.

§ 1. DE MEETMETHODE.

De potentiaal van koper t.o.v. ijzerchloride is met behulp van een kompensatieschakeling gemeten (fig. 12). De potentiaal wordt bepaald door het ijzerchloride, dat met het koper in contact is, in aanraking te brengen met het kaliumchloride van een normaalkalomelektrode¹⁾ en de spanning van het op deze wijze gevormde element te meten. Dit element is dan als volgt opgebouwd:

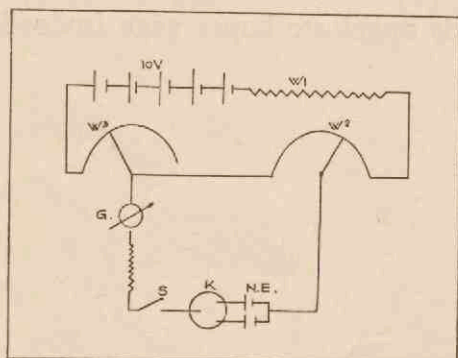


Fig. 12.

Cu/FeCl₃, KCl (1 n.),
Hg₂Cl₂/Hg.

De kompensatieschakeling bestaat uit een hoofdketen, waarin een veranderlijke weerstand W_1 van ten hoogste 10.000 Ohm, een weerstandsbank W_2 van 10×100 en 9×10 Ohm en een weerstandsbank W_3 van 9×1 en $10 \times 0,1$ Ohm geplaatst zijn (fabrikaat O. WOLFF, Berlijn) en een zijketen, die het te meten element X, een galvanometer G met voorweerstand (samen 10.000 Ohm), een stroomsleutel S, een kommutator K en een Weston normaalelement N.E. bevat. Een weerstandsverandering in W_3 veroorzaakt een weerstandsverandering in de hoofd- en in de zijketen; een verandering van W_2 alleen in de zijketen. De weerstandsverandering in de hoofdketen veroorzaakt daarin een stroomsterkteverandering. Een constante stroomsterkte in de hoofdketen van de kompensatieschakeling wordt benaderd

¹⁾ Ik betuig mijn hartelijke dank aan Dr. MOESVELD voor het ter beschikking stellen van deze elektrode.

door vóór de eigenlijke kompensatieschakeling een weerstand W_1 van 10.000 Ohm te plaatsen. De meting der stroomsterkte en dientengevolge die der spanning, heeft door deze wijze van werken een nauwkeurigheid van $1^0/_{00}$.

§ 2. DE METING.

Bij de potentiaalmeting wordt een bekersglas met ijzerchloride in de thermostaat gehangen. Na 20 min., wanneer het ijzerchloride op temperatuur is gekomen, wordt met de meting begonnen. De potentiaal van koper t.o.v. ijzerchloride wordt bij een temperatuur van 20° C bepaald. De andere delen van de schakeling, zoals normaalkalomelektrode en Weston normaal-element, zijn op kamertemperatuur. Deze temperatuur varieerde voor de meting van verschillende stukjes koper ongeveer 4° C; tijdens de meting aan één enkel stukje koper was het temperatuurverschil hoogstens 1° C.

Om een goed contact met het koper te verkrijgen is aan elk stukje een koperdraad gesoldeerd. Nadat dit is geschied, is het geheel, op de voorzijde na, weer beschermd tegen inwerking der oplossing door middel van asphaltlak. Het koper wordt, voor zover niet anders is vermeld, met de te etsen kant naar beneden geëetst.

Tijdens het op temperatuur komen van het ijzerchloride wordt het normaalelement gemeten (fig. 12). Daartoe wordt in de zijketen een weerstand van 1018,3 Ohm ingeschakeld met behulp van W_2 en W_3 , en W_1 wordt nu zodanig ingesteld, dat de spanning van het normaalelement nauwkeurig gekompenseerd is. De aflezing van de weerstand geeft dus direct de spanning van het element X. Tijdens een meting is om de 20 min. de spanning van het normaalelement gekompenseerd. De instelling der weerstand veranderde voor het normaalelement gedurende een meting hoogstens $\frac{1}{2}^0/_{00}$, wat in spanning uitgedrukt 0,5 mV. betekent. Dit verschil is, behalve door de temperatuurschommeling van 1° , hoofdzakelijk veroorzaakt door spanningsverandering van de 5 gebruikte accu's. De gemeten spanningen van het element X zijn kleiner dan die van het normaalelement, dus de fout in absolute waarde zeker niet groter. Daarbij komt echter de fout van $1^0/_{00}$ voor de verandering van W_3 in de hoofdketen (§ 1),

zodat we de totale fout in de potentiaal van koper t.o.v. ijzerchloride kunnen stellen op 1 mV.

De verschillende metingen kunnen onderling een grotere afwijking hebben, doordat het temperatuurverschil van 4° C, dat tussen de metingen bestaat, een rol speelt. Dit verschil heeft zowel voor het normaalelement als voor de normaalkalomel-elektrode zijn invloed. Een temperatuurverschil van 4° betekent echter hoogstens een spanningsverschil van $\frac{1}{2}$ mV. voor elk, zodat de metingen onderling nauwkeurig zijn tot op 2 mV.

In het element X treedt aan het grensvlak van de ijzerchloride- en de kaliumchloride-oplossing een diffusiespanning op. Deze diffusiespanning is 10 mV. bij een 0,1 n. FeCl_3 - en een 1 n. KCl -oplossing¹⁾. De concentratie van het ijzerchloride is echter bij de door ons genomen proeven veel groter, waardoor een berekenen van de diffusiespanning onmogelijk wordt. Daar wij als waarde van de diffusiespanning steeds 10 mV. aangenomen hebben, ontstaat hierdoor dus nog een fout bij het vergelijken van de metingen van verschillende concentraties en ook een fout in de waarde van de potentiaalsprong zelf. Tenslotte veroorzaakt het feit dat we niet altijd precies gekompenseerd werken, zodat het element X gedurende zeer korte tijd stroom moet leveren, ook nog een fout. De niet gekompenseerde spanning kan een bedrag van 10 mV. bereiken, vooral wanneer de spanning sterk verandert. De weerstand in de keten is ruim 10.000 Ohm, zodat de stroomsterkte, die door het element geleverd moet worden, ten hoogste 10^{-6} Amp. bedraagt, een stroomsterkte, die, gelet op de nauwkeurigheid waarmee we de potentiaal kunnen bepalen, waarschijnlijk geen invloed heeft op de spanning.

De verschillen tussen de krommen bij één concentratie zijn groter dan de hierboven genoemde fouten. Als voorbeeld geven we een tabel van de metingen van de krommen van fig. 20. Opgegeven zijn de spanning van het element X, zoals deze is gemeten en waarbij dus het nulpunt de potentiaal der normaalkalomel-elektrode vormt.

¹⁾ Handbuch d. Exp. Phys. Bd. XII, 2, blz. 78.

TABEL 3.

Tijd in min.	m.V. voor kromme			Tijd in min.	m.V. voor kromme		
	I	II	III		I	II	III
1	-	+ 1	+ 0,2	35	+22,1	+24,0	-30,0
2	-	+ 13,8	+ 19,0	36	+27,7	+32,0	+ 7,0
3	14,0	+ 7	+ 23,5	37	+29,3	+33,4	+26,0
4	0	- 29	+ 22,0	38	+28,0	+31,2	+35,0
5	- 35	-110	+ 10,1	39	+26,3	+28,5	+37,5
6	-108	-166	- 15,0	40	+24,8	+26,5	+35,8
7	-162	-171,7	- 54,0	41	+22,9	+23,6	+32,6
8	-164,7	-172,0	-114,0	42	+21,5	+21,5	+29,7
9	-165,1	-171,4	-150,0	43	+20,1	+19,4	+27,3
10	-164,2	-170,5	-160,0	44	+18,8	+17,1	+25,2
11	-163,2	-170,0	-162,4	45	+17,5	+15,5	+23,5
12	-162,3	-169,4	-162,9	46	-	+14,0	+21,4
13	-161,5	-168,7	-162,8	47	-	+12,7	+19,8
14	-160,6	-167,8	-162,6	47½	+14,5	-	-
15	-159,9	-167,0	-162,1	48	-	+11,6	+18,0
16	-159,4	-165,9	-161,5	49	-	+11,1	+16,8
17	-159,0	-164,6	-160,9	50	+12,6	+10,6	+15,6
18	-158,5	-163,0	-160,0	51	-	-	+14,7
19	-157,1	-161,3	-159,2	52	-	-	+13,9
20	-155,5	-159,7	-158,2	52½	-	+ 9,7	-
21	-154,1	-157,6	-157,0	53	-	-	+13,4
22	-152,1	-155,2	-155,6	54	-	-	+12,9
23	-150,1	-152,7	-154,3	55	+10,5	+ 8,8	+12,7
24	-147,9	-149,8	-152,4	57½	-	-	+12,0
25	-145,0	-146,0	-150,3	60	+ 9,0	+ 6,4	+11,0
26	-140,7	-141,5	-148,0	62½	-	-	+ 9,9
27	-135,8	-136,0	-144,7	65	-	-	+ 8,0
28	-129,0	-129,0	-140,9	70	+ 4,0	- 1,8	+ 4,2
29	-119,8	-119,6	-136,2	75	-	-	+ 1,0
30	-105,0	-106,0	-129,7	80	- 0,4	- 5,5	- 0,7
31	-	- 87,0	-121,4	90	- 2,7	- 5,5	- 3,3
32	- 53,0	- 58,0	-109,0	100	- 2,9	- 5,6	- 3,7
33	- 18,0	- 24,0	- 91,0	110	- 3,2	-	-
34	+ 8,0	+ 6,0	- 63,0	120	- 3,2	-	-

Voor het normaalelement was de spanning:

Tijd in min.	m.V. voor kromme		
	I	II	III
0	+1018,3	+1018,3	+1018,3
15	+1018,3	-	+1018,8
22	-	-	+1019,2
30	+1018,3	+1018,3	+1019,5
50	-	-	+1019,7
65	-	-	+1019,8
70	-	+1018,4	-
80	+1018,5	-	-
85	-	-	+1019,9
100	+1018,6	+1018,4	+1019,8
120	+1018,6	-	-

Deze waarden voor de potentiaal zijn in de grafieken omgerekend op de waterstof-electrode als nulpunt. Het bedrag, waarmee we de waarden voor de potentiaal moeten omrekenen, is +0,293 V. n.l. +0,283 V. voor de normaalkalomelectrode t.o.v. de waterstof-electrode en +0,010 V. voor de diffusiespanning.

§ 3. MEETRESULTATEN.

We bespreken de meetresultaten aan:

- koper vervaardigd met een stroomsterkte van $\frac{1}{4}$ A/dm²,
- „ „ „ „ „ „ „ „ 2 A/dm²,
- ander koper.

a. Koper van $\frac{1}{4}$ A/dm².

De metingen van de potentiaal van koper t.o.v. ijzerchloride van een grotere dichtheid dan 1,48 vertonen alle ongeveer hetzelfde beeld (fig. 13-18). Na een kleine stijging van de potentiaal bij 0,29 V. volgt een snelle daling tot 0,12 V. Deze daling treedt bij afnemende concentratie op een steeds later tijdstip in. Bij een dichtheid 1,495 wordt de waarde 0,12 V. niet of nauwelijks meer bereikt en bij nog kleinere concentratie verdwijnt de daling

geheel. Dit verschijnsel hangt samen met de stijging, die op deze daling volgt. Deze stijging verloopt des te sneller, naarmate de concentratie kleiner is. Bij een dichtheid 1,495 maakt het de indruk alsof de stijging reeds begonnen is, voordat de daling het minimum van 0,12 V. heeft bereikt. Treedt de stijging nu nog eerder in en neemt de snelheid van stijgen nog meer toe, dan zullen stijging en daling elkaar vrijwel opheffen (hetgeen bij de dichtheid 1,480 optreedt). Er stelt zich dan al zeer spoedig een eindwaarde voor de potentiaal in. Na laatstgenoemde stijging volgt er weer een daling, die voor alle hoge concentraties tot een gelijke eindwaarde van 0,29 V. voert. In sommige gevallen wordt deze eindwaarde bereikt, nadat een labiele toestand doorlopen is (fig. 13 en 14).

Te verwachten is, dat de potentiaal bij dichtheden, lager dan 1,480 onmiddellijk een constante waarde zal bereiken, zoals het geval zal blijken te zijn voor koper van 2 A/dm². Opmerking

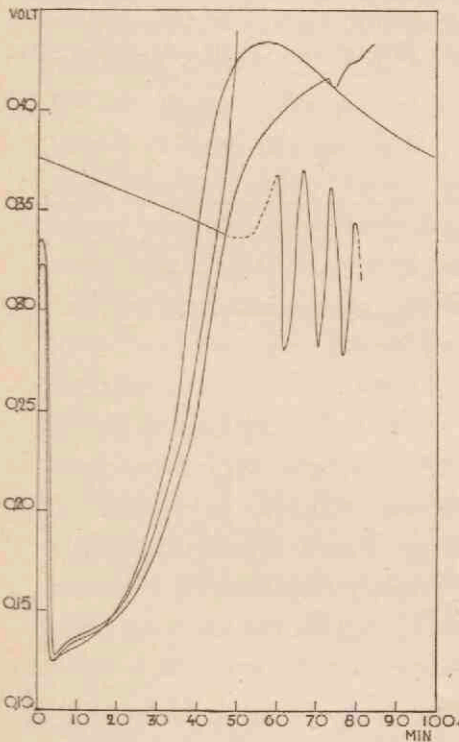


Fig. 13. Potentiaal van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.

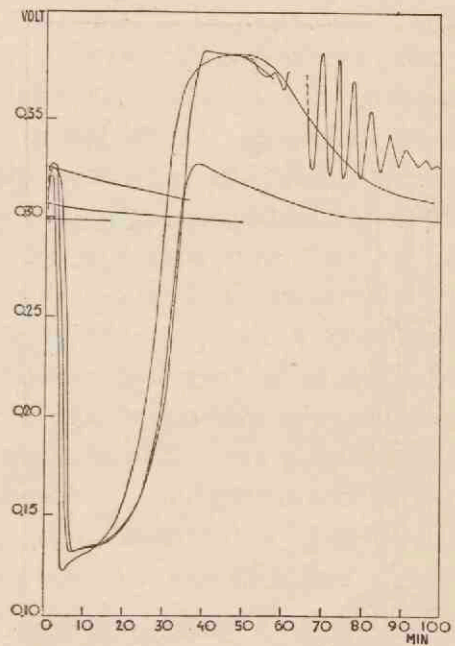


Fig. 14. Potentiaal van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,540$.

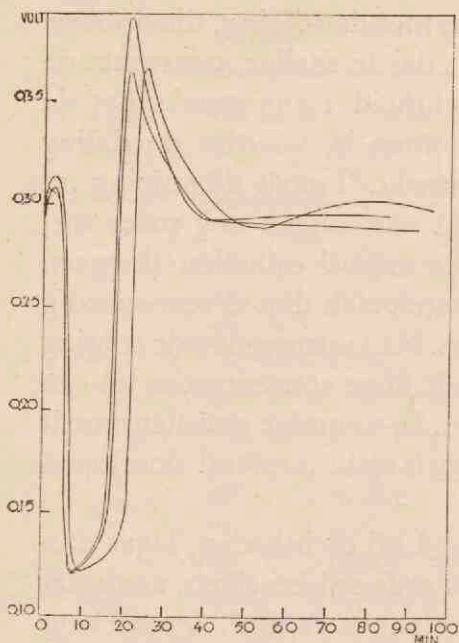


Fig. 15. Potentiaal van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,520$.

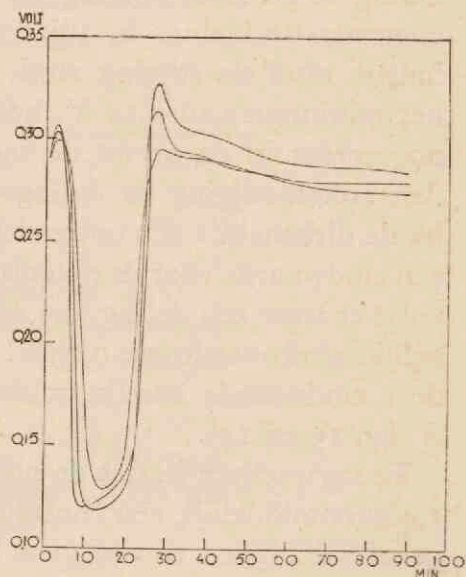


Fig. 16. Potentiaal van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,507$.

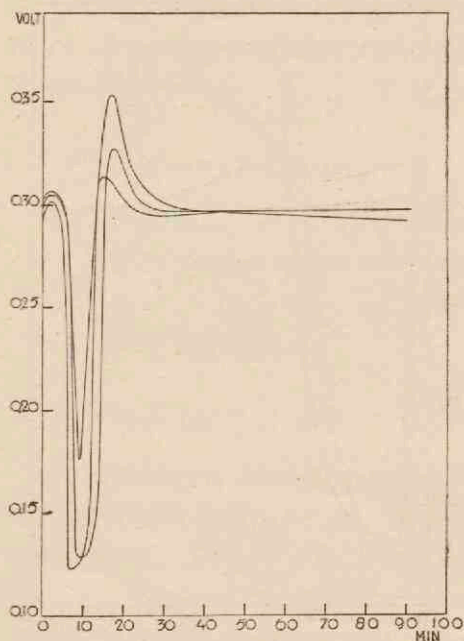


Fig. 17. Potentiaal van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,495$.

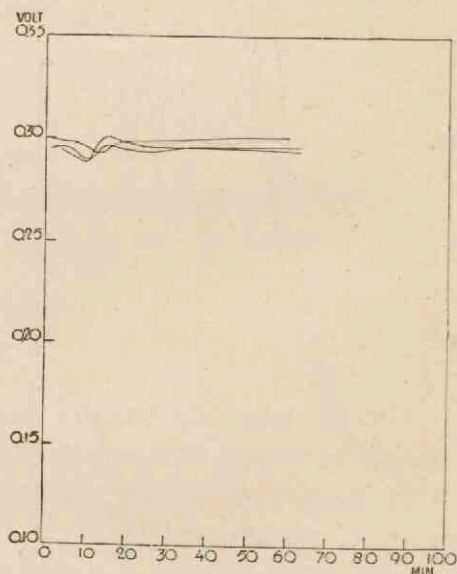


Fig. 18. Potentiaal van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,480$.

verdient nu het feit, dat dit bij dezelfde concentratie plaats heeft, waarbij we vonden, dat de hoeveelheid opgelost koper een lineaire functie van de tijd is (hoofdstuk II, § 3).

Zoals we al gezien hebben, volgt op de tweede potentiaalstijging weer een daling. Het ogenblik, waarop de potentiaaldaling begint, wordt niet gegeven door de plaats van het maximum, maar dit maximum zal enige tijd later optreden. Vergelijken we de tijd die bij het maximum behoort, met het tijdstip uit de kromme voor de hoeveelheid opgelost koper (fig. 6), waarop het oplossen na een tijd van stilstand weer begint, dan valt dit laatste tijdstip vroeger dan de eerstgenoemde tijd. Het is dan zeer plausibel om aan te nemen, dat de potentiaaldaling samenhangt met de reactie aan het oppervlak, waardoor het koper weer oplost.

b. *Koper van 2 A/dm².*

De beschrijving, die voor koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² is gegeven, geldt in hoofdzaak ook voor koper van 2 A/dm² (fig. 19-24). Bij dit koper is bij een grotere concentratie dan voor het koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² het geval is, de potentiaaldaling opgeheven door een stijging, zodat bij een dichtheid 1,480 na 1 min. een konstante waarde voor de potentiaal wordt bereikt. Hetzelfde geldt voor alle dichtheden kleiner dan 1,480 (fig. 24). Gaan we de constante eindwaarden voor de potentiaal uitzetten tegen de dichtheid van het ijzerchloride (fig. 25), dan verandert bij de dichtheden 1,48 en 1,26 het verloop van de kromme sterk. Het eerste punt ligt bij dezelfde concentratie, waar de hoeveelheid opgelost koper vrijwel lineair van de tijd gaat afhangen. In hoofdstuk II hebben we gezien, dat boven die concentratie altijd een laagje CuCl oprad, maar beneden die concentratie niet. De potentiaalbepalende processen veranderen dus door het optreden van dit laagje. Waarschijnlijk ontstaat dus bij de dichtheid 1,26 ook een verandering in de potentiaalbepalende processen.

Metten we de potentiaal aan koper, waarvan het te etsen oppervlak verticaal staat (fig. 26) of naar boven is gekeerd (fig. 27), dan blijkt de potentiaalkromme in de richting van de

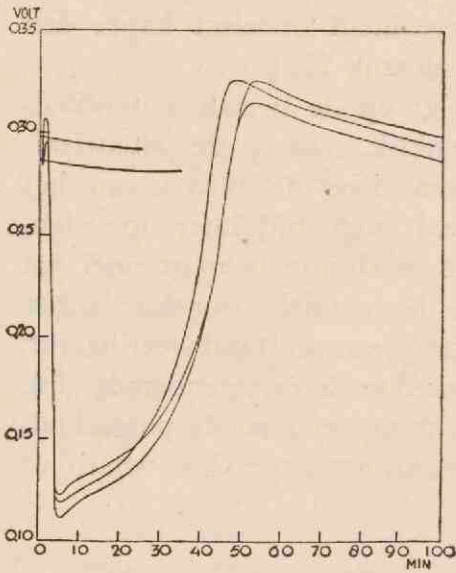


Fig. 19. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.

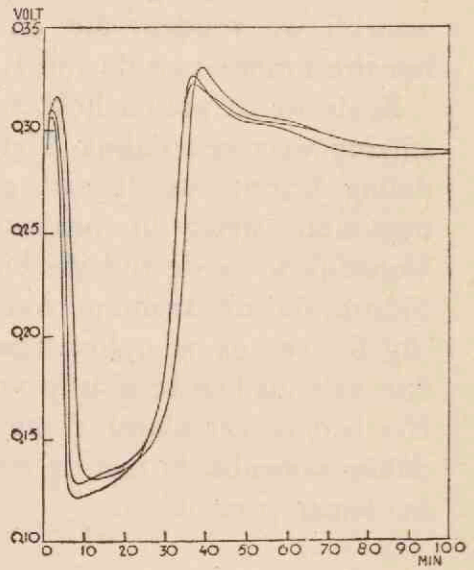


Fig. 20. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,540$.

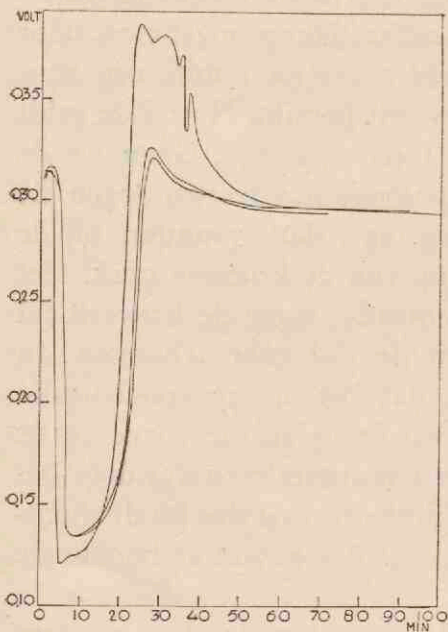


Fig. 21. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,520$.

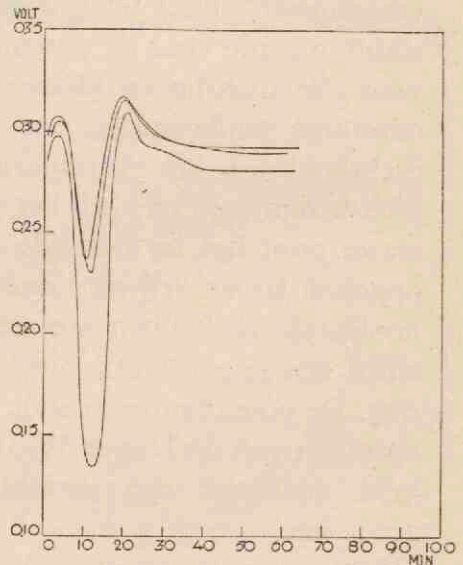


Fig. 22. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,507$.

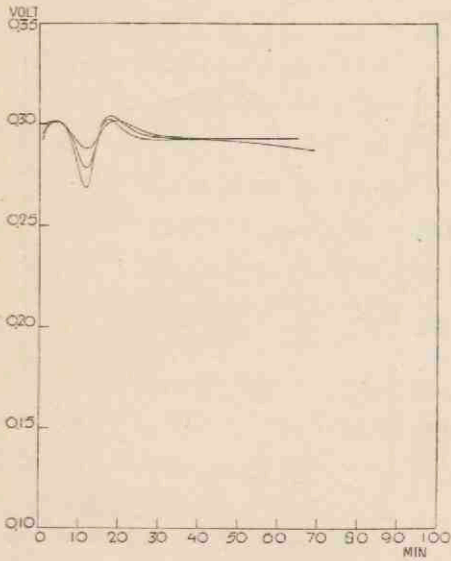


Fig. 23. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,495$.

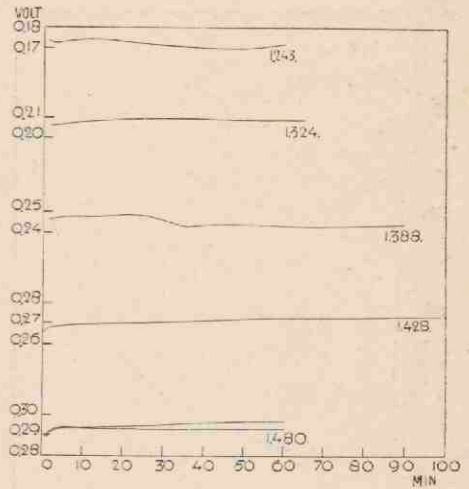


Fig. 24. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. verschillende FeCl₃-oplossingen als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,480; 1,428; 1,388; 1,324; 1,243$.

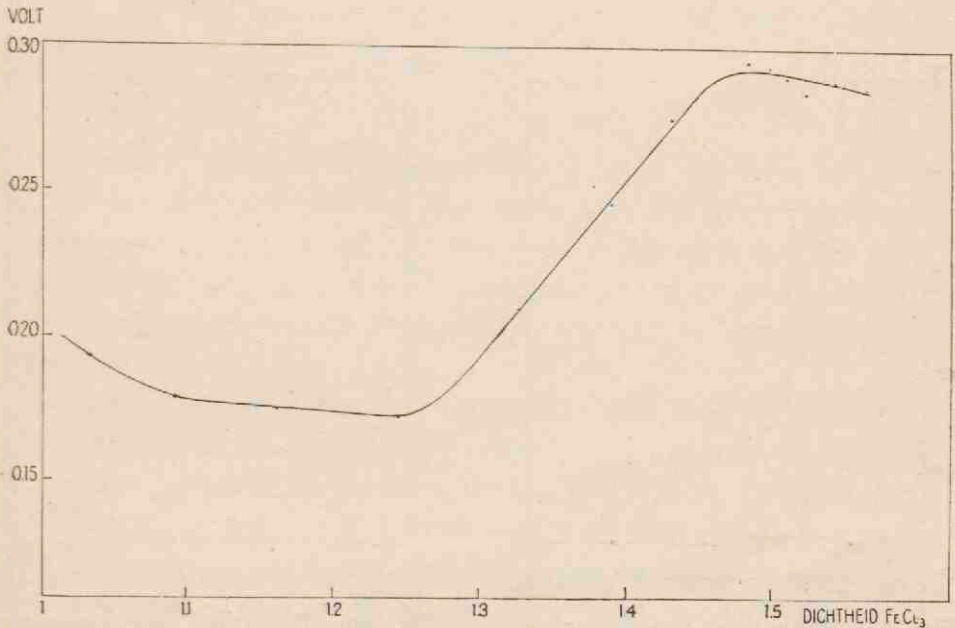


Fig. 25. Eindwaarde van de potentiaal als functie van de dichtheid van de FeCl₃-oplossingen voor koper van 2 A/dm².

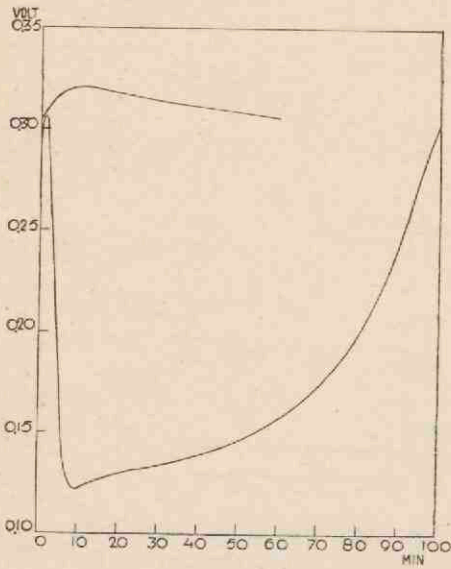


Fig. 26. Potentiaal van koper van 2 A/dm^2 t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.
Te etsen kant verticaal.

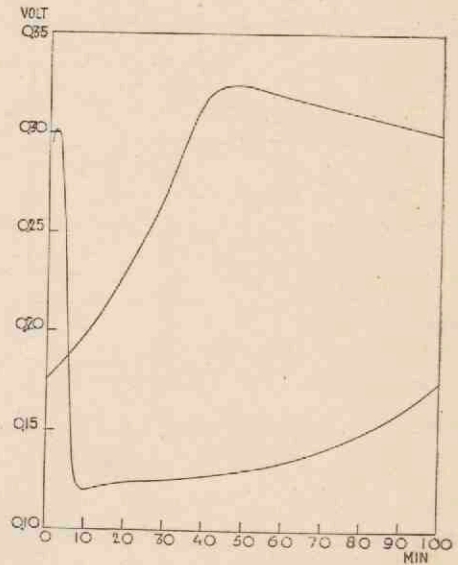


Fig. 27. Potentiaal van koper van 2 A/dm^2 t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.
Te etsen kant naar boven.

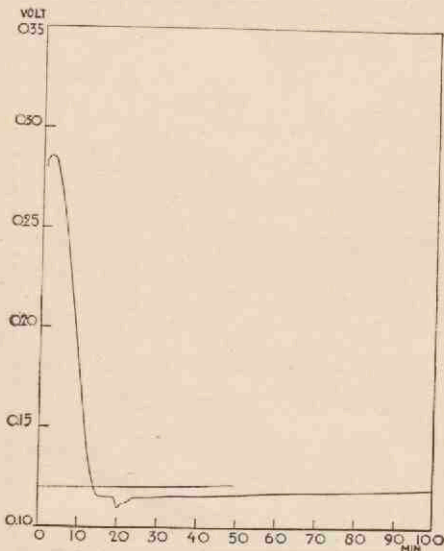


Fig. 28. Potentiaal van koper van 2 A/dm^2 t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.

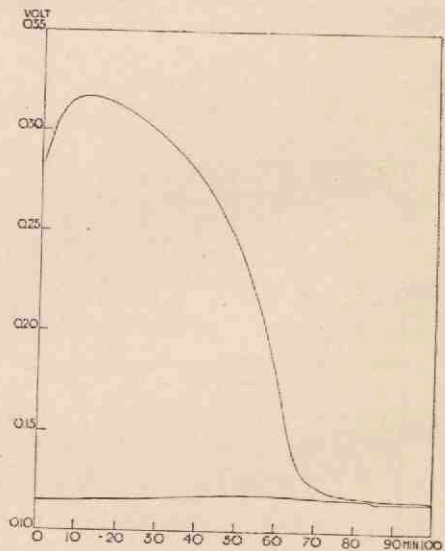


Fig. 29. Potentiaal van koper van 2 A/dm^2 t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,520$.

tijdas te zijn uitgerekte, d.w.z. het uit zich in een vertraging van het oplossen, zoals dit ook reeds gebleken is uit de bepaling van de hoeveelheid opgelost koper. We hebben het etsproces nog langzamer gemaakt door op het koper een glazen buisje te bevestigen met dezelfde diameter als het koper en in dit glazen buisje ijzerchloride te brengen. Het koper met glazen buisje en ijzerchloride werd in de thermostaat gehangen. In het thans beschouwde geval komt de ijzerchloride uitsluitend door diffusie aan het oppervlak. Nu treedt zelfs bij een dichtheid 1,48 eerst een stijging op, daarna een daling tot 0,12 V. en dan weer een stijging. Bij grotere dichtheid hebben we van deze laatstgenoemde stijging in de tijd van waarneming weinig gemerkt, zo langzaam verloopt thans het proces (fig. 28-30).

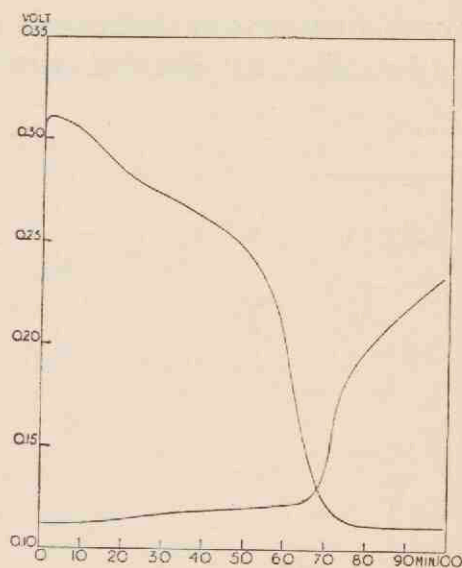


Fig. 30. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,480$.

c. *Ander koper.*

Geheel overeenkomstige resultaten krijgen we voor het verloop van de potentiaal bij het etsen van koper, neergeslagen tegen een vlakke kathode met een stroomdichtheid van 8 A/dm² (fig. 31, 32) en van koper, neergeslagen tegen een cilindervormige kathode van 8 A/dm² (fig. 33, 34) en van 30 A/dm² (fig. 35).

Wanneer we de potentiaal meten van een koper-éénkristal¹⁾ t.o.v. ijzerchloride (fig. 36-38), dan is wel het verloop van de krommen hetzelfde, maar de waarden zijn anders. In plaats van een minimum van 0,12 V. ontstaat een minimum van 0,15-0,17 V. We kunnen nu niet zeggen, dat de stijging die op de daling volgt, reeds begonnen was en dit alleen de oorzaak noemen, want dan

¹⁾ Voor het ter beschikking stellen van dit éénkristal, ben ik Dr. A. E. v. ARKEL zeer dankbaar.

verwachten we een eindwaarde voor de potentiaal van 0,29 V., en het blijkt, dat die eindwaarde slechts 0,26 V. bedraagt. We

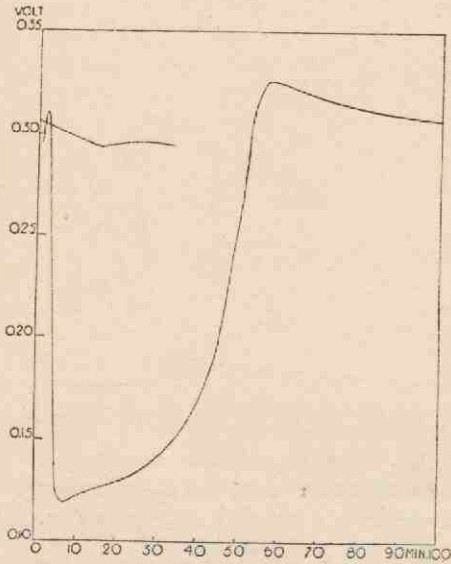


Fig. 31. Potentiaal van koper van 8 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.

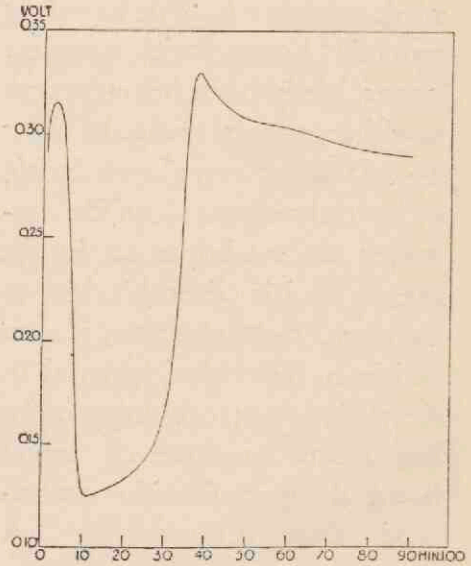


Fig. 32. Potentiaal van koper van 8 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,540$.

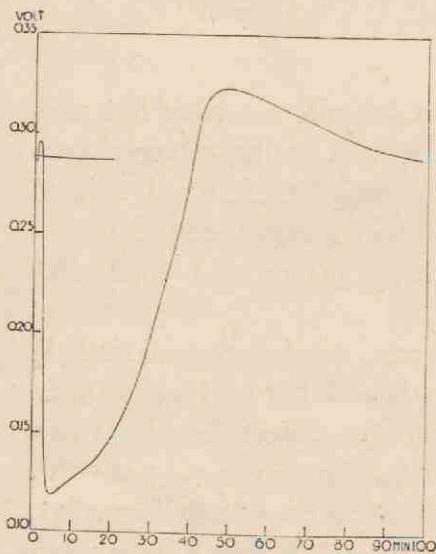


Fig. 33. Potentiaal van koper van 8 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.

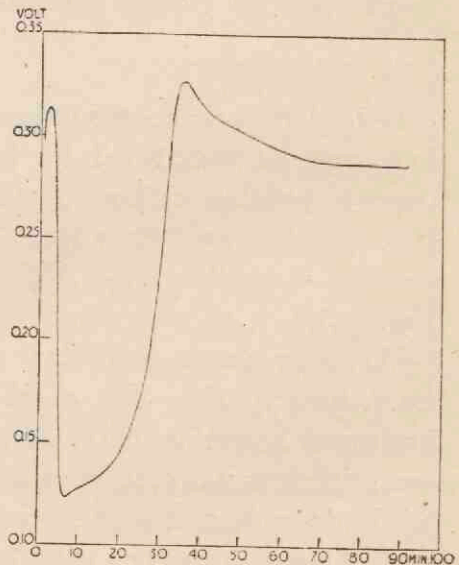


Fig. 34. Potentiaal van koper van 8 A/dm² t.o.v. een FeCl₃-oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,540$.

hebben dus zeer waarschijnlijk nog met een ander proces te doen, waardoor eveneens de eindwaarde beïnvloed wordt.

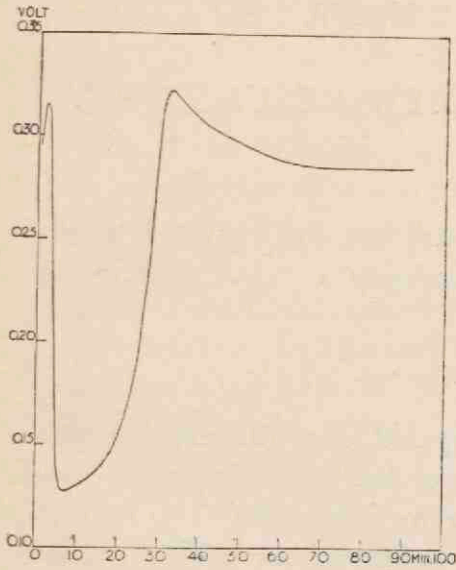


Fig. 35. Potentiaal van koper van 30 A/dm^2 t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,540$.

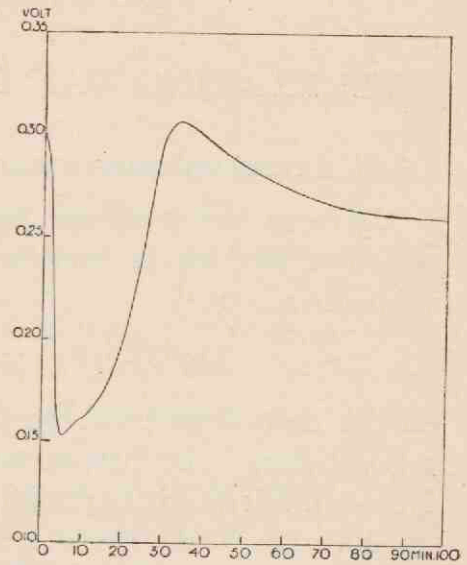


Fig. 36. Potentiaal van éénkristal-koper t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,562$.

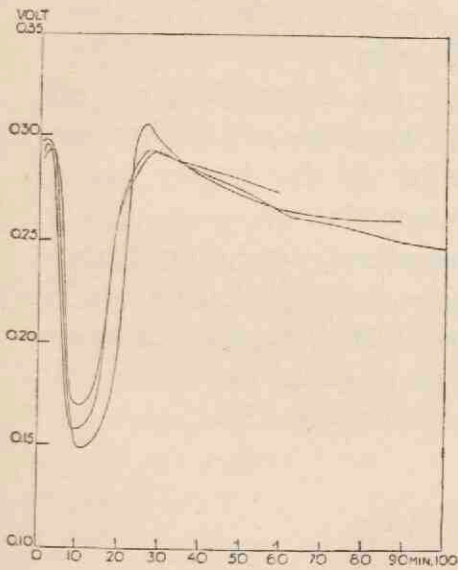


Fig. 37. Potentiaal van éénkristal-koper t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,540$.

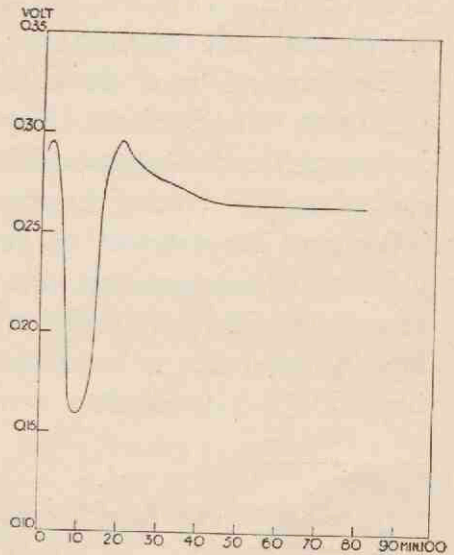


Fig. 38. Potentiaal van éénkristal-koper t.o.v. een FeCl_3 -oplossing als functie van de tijd $d_{\text{FeCl}_3} = 1,520$.

HOOFDSTUK IV.

VERKLARING VAN DE MEETRESULTATEN.

§ 1. LITTERATUUROVERZICHT.

Algemeen wordt aangenomen, dat het oplossen van tweewaardige metalen in ferrizoutoplossingen verloopt volgens de volgende reactie ¹⁾:



en dat de oplossnelheid wordt bepaald door diffusie door een adsorptielaag aan het metaaloppervlak (diffusietheorie van NERNST). Dit wordt bevestigd door metingen van COLLEBERG en BODFORSS ²⁾, die een constante oplossnelheid vinden bij het oplossen van Cu, Fe, Cd en Sn in een oplossing van ferriammoniumsulfaat van 4%. Van NAME en HILL ³⁾ meten de oplossnelheid van metalen, die draaien in een ijzeraluinoplossing of in een ferrichlorideoplossing, beide met verschillende hoeveelheden zuur. Zij vinden, dat de oplossnelheid kleiner is naarmate het metaal, dat opgelost wordt, edeler is.

De invloed van de oriëntering der kristalvlakken heeft GLAUNER ⁴⁾ onderzocht. Koper met regellose oriëntering loste in verschillende oplosmiddelen sneller op dan koper, waarbij de kubuszijde evenwijdig aan het oppervlak is.

Volgens FISHENDEN ⁵⁾ is de oplossnelheid van koper in ijzerechlorideoplossingen van verschillende dichtheid het grootst bij een dichtheid van 33° Bé ($d = 1,30$). Dit is echter niet nauwkeurig, want het is bepaald door na te gaan, wanneer in een bepaalde tijd de maximum etsdiepte werd bereikt.

¹⁾ Handb. d. anorg. Chem. IV, 3, 2B, 145.

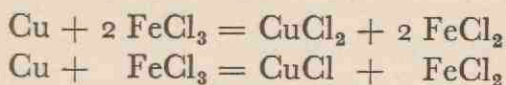
²⁾ Z. phys. Chem. 101, 117, 1922.

³⁾ Am. Journ. Sci. (4), 42, 301, 1916.

⁴⁾ Z. phys. Chem. A 142, 67, 1929.

⁵⁾ The Photographic Journ. 55, 143, 1915.

CARTWRIGHT ¹⁾ neemt aan, dat bij het etsen van koper in ijzerchlorideoplossingen de volgende reactie's optreden:



zodat naast veel CuCl_2 tegelijk een weinig CuCl gevormd wordt. Wanneer koper door een pigmentlaag heen geëtsd wordt, zal er waarschijnlijk iets meer CuCl ontstaan dan bij directe aanraking van het koper met de oplossing. De vorming van CuCl kan weer verminderd worden door het toevoegen van zuur aan de ijzerchlorideoplossing.

De proeven van BEUTEL en KUTZELNIGG ²⁾, over de inwerking van ijzerchloride op koper, hebben aangetoond, dat bij hoge ijzerchlorideconcentraties gemakkelijk een witte laag CuCl op koper wordt gevormd. Dit CuCl , dat zich op het koper in tetraëdervormige kristallen afzet, is uiterst lichtgevoelig. Wordt koper geëtsd met een geconcentreerde alcoholische ijzerchlorideoplossing, dan verkrijgt het koperoppervlak een kristallijne structuur.

§ 2. VERKLARING VAN DE VOOR KOPER VAN 2 EN $\frac{1}{4}$ AMP/DM² GEVONDEN VERSCHIJNSELEN.

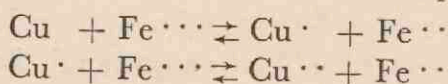
Wanneer we de potentiaal-tijd-krommen van twee stukjes koper vergelijken, waarvan het ene met de te etsen zijde naar beneden, het andere met deze zijde naar boven gekeerd is, geëtsd in ijzerchloride van dezelfde concentratie, dan valt de gelijkvormigheid van beide verkregen krommen op. De verschillen, die deze krommen vertonen, kunnen we toeschrijven aan stromingen tengevolge van dichtheidsverschillen tussen de ontstane reactieproducten en de oorspronkelijke oplossing. Bij het etsen van koper door ijzerchloride, dat zich in een buisje bovenop het koper bevindt, ontstaan krommen, die eveneens veel overeenkomst met de beide eerstgenoemde krommen vertonen. De vorm van deze krommen wordt uitsluitend bepaald door de diffusie van de reactieproducten van het koperoppervlak

¹⁾ Proc. of the Seventh Int. Congres of Photography 1928.

²⁾ Metall 1929, 147.

af en van de oorspronkelijke oplossing naar het koperoppervlak toe. De overeenkomst van de krommen was aanleiding om alle krommen te verklaren uitgaande van de onderstelling, dat zij geheel door diffusie bepaald worden, doch met verschillende diffusieconstanten voor de verschillende wijzen van etsen van het koper in oplossingen van ijzerchloride van dezelfde concentratie. We zullen dan het verschil in gedrag, dat ontstaat door stromingen tengevolge van bovengenoemde dichtheidsverschillen, verantwoorden in de diffusieconstante.

Wanneer koper in een oplossing van ijzerchloride gebracht wordt, zullen de volgende ionenreactie's plaats kunnen hebben:



Hierbij moeten we het volgende bedenken: In de oplossing tracht de potentiaal E_1 , bepaald door de activiteit van de $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ - en $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ -ionen gelijk te worden aan de potentiaal E_2 , bepaald door de activiteit der $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ - en Cu^{\cdot} -ionen. Deze potentialen worden gegeven door:

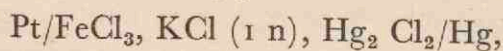
$$\begin{aligned} E_1 &= 0,75 + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}]}{[\text{Fe}^{\cdot\cdot}]} \\ E_2 &= 0,17 + 0,058 \log \frac{[\text{Cu}^{\cdot}]}{[\text{Cu}^{\cdot\cdot}]} \end{aligned}$$

waarin door de vierkante haken de activiteit van het betreffende ion aangegeven wordt.

Aan het oppervlak van het koper stelt de potentiaal zich zo in, dat deze gemeten t.o.v. de Cu^{\cdot} -ionen activiteit E_3 dezelfde waarde heeft als t.o.v. de $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -ionen activiteit E_4 , waarbij geldt dat:

$$\begin{aligned} E_3 &= 0,51 + 0,058 \log [\text{Cu}^{\cdot}] \text{ en} \\ E_4 &= 0,34 + 0,029 \log [\text{Cu}^{\cdot\cdot}] \text{ is.} \end{aligned}$$

Zolang de potentiaal E_1 groter is dan E_3 of E_4 zal de reactie lopen. De waarde van E_1 gemeten aan het element:



blijkt een hoog bedrag voor verschillende oplossingen te bezitten, n.l. ongeveer 0,96 V.

Brengen we nu het koper in de oplossing, dan zullen in het

eerste ogenblik vele Cu^{+} -ionen gevormd worden, want aan het oppervlak bevinden zich dan vrijwel uitsluitend Fe^{3+} -ionen. Daarna worden in verhouding hoe langer hoe meer Cu^{+} -ionen gevormd, totdat aan het oppervlak de grens van de oplosbaarheid van CuCl bereikt is en er vast CuCl op het oppervlak gevormd wordt. Dit gebeurt alleen in ijzerchloride-oplossingen van hoge concentratie ($d > 1,48$). Zodra het oppervlak geheel met CuCl bedekt is, zal zich de evenwichtspotentiaal, die door de reactie:



bepaald wordt, instellen. Terwijl dus eerst de potentiaal stijgt door de toename van Cu^{+} - en Cu^{2+} -ionen, daalt de potentiaal daarna tot 0,12 V, wanneer het koper met CuCl bedekt is. De bovengenoemde evenwichtspotentiaal toch heeft de waarde van 0,13 V¹⁾, wanneer de activiteit der Cl^{-} -ionen één is. In ons geval moet de Cl^{-} -ionen activiteit dus iets groter dan één zijn, wanneer we in deze geconcentreerde oplossingen het oplosbaarheidsproduct als constant beschouwen. Men zou nu kunnen denken, dat de potentiaal in het begin van het proces niet veroorzaakt wordt door Cu^{+} - en Cu^{2+} -ionen, daar toch de Cu^{+} -ionenconcentratie (en dus ook de Cu^{+} -ionenactiviteit) het grootst zou zijn, wanneer het oppervlak met een laag CuCl bedekt is. In dit laatste geval echter meten we de reeds genoemde

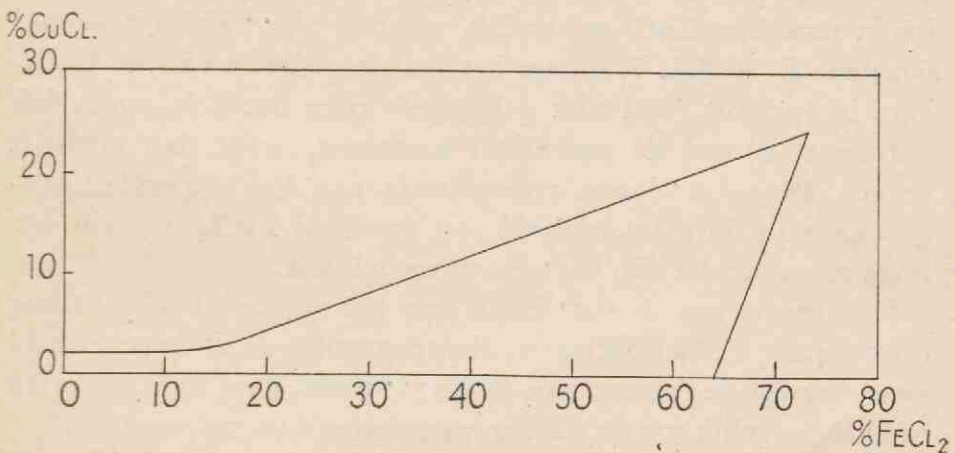
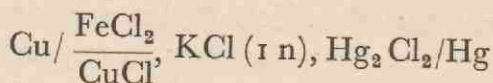


Fig. 39. Oplosbaarheid van CuCl in een FeCl_2 -oplossing.

¹⁾ NOYES and CHOW, Journ. Am. Chem. Soc. 40, 739, 1918; NELSON and BROWN, *ib.*, 50, 9, 1928.

evenwichtspotentiaal, terwijl in het eerste geval de potentiaal van koper t.o.v. Cu^+ -ionen in een mengsel van ferro- en ferrichloride gemeten wordt. Uit metingen van KREMANN en NOSS¹⁾ is bekend, dat de oplosbaarheid van CuCl in FeCl_2 -oplossingen groter wordt naarmate de concentratie van de FeCl_2 -oplossingen toeneemt (fig. 39). Om na te gaan of de Cu^+ -ionen activiteit ook toeneemt, hebben we FeCl_2 en CuCl samen opgelost in gedestilleerd water. Hierin zijn weliswaar ook Fe^{3+} - en Cu^{2+} -ionen aanwezig, doch zij geven geen aanleiding tot fouten. We hebben nu de spanning van het element:



gemeten en voor twee verschillende oplossingen (van onbekende samenstelling) als potentiaal 0,21 en 0,26 V. gevonden.

Hieruit volgt dus, dat ook aan het koperoppervlak een hoge waarde voor de potentiaal kan ontstaan.

Met het tot hiertoe geïnterpreteerde deel van de potentiaal-krommen is ook het verloop met de tijd van de hoeveelheid opgelost koper (fig. 6 en 7) in overeenstemming. Aanvankelijk is de aantasting snel, tenslotte houdt ze praktisch op, daar n.l. de CuCl laag 't verder oplossen van het koper verhindert.

De laag CuCl zal nu weer gaan oplossen, want door diffusie verdwijnen er Cu^+ -ionen in de oplossing en gaan er Fe^{3+} -ionen naar het CuCl -oppervlak, waarbij Cu^{2+} -ionen gevormd worden ($E_1 = E_2$). Wanneer het laatste gedeelte van de CuCl -laag is opgelost (wat niet gelijktijdig over het hele oppervlak het geval is) zal de potentiaal toenemen, want dan ontstaat er een hoge Cu^+ -ionen concentratie aan het oppervlak ten gevolge van de aanwezigheid van gevormd FeCl_2 , waarin een hoge concentratie van Cu^+ -ionen mogelijk is.

De diffusie van de Cu^+ -ionen van het oppervlak af gaat nog door als alle CuCl opgelost is, diensgevolge daalt de potentiaal weer, terwijl de diffusie van de Fe^{3+} -ionen naar het oppervlak toe het mogelijk maakt, dat er weer koper kan oplossen.

De na een periode van stilstand weer doorgaande aantasting van het koperoppervlak komt in fig. 6 en 7 duidelijk tot uiting.

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 33, 1205, 1912.

Er is nu een stationaire toestand ontstaan, waarbij de diffusie van de Fe^{+++} -ionen naar het koperoppervlak toe en van de Cu^{+} -, Cu^{++} - en Fe^{++} -ionen van het koperoppervlak af even snel gaat. Het verschil met de processen in de aanvang is, dat dan zo veel Cu^{+} - en Cu^{++} -ionen door de hoge Fe^{+++} -ionen concentratie verkregen zijn, dat er CuCl kon neerslaan, hetgeen thans niet meer het geval is.

Wanneer we de viscositeit van ijzerchloride-oplossingen als functie van de dichtheid ¹⁾ beschouwen (fig. 40), blijken twee ijzerchloride-oplossingen van hoge concentratie een groot viscositeitsverschil te geven. De diffusie neemt dus met toenemende concentratie sterk af, maar dit geldt dan zowel voor de Fe^{+++} -ionen, die tijdens de reactie naar het oppervlak toe diffunderen, als voor de ontstane ionen, die van het oppervlak weg diffunderen. Het feit, dat bij een hogere concentratie de verzadiging van de Cu^{+} -ionen eerder is bereikt en dientengevolge de CuCl -laag eerder is gevormd dan bij een kleinere concentratie, wordt veroorzaakt door de verkleining der diffusie bij de hogere concentratie.

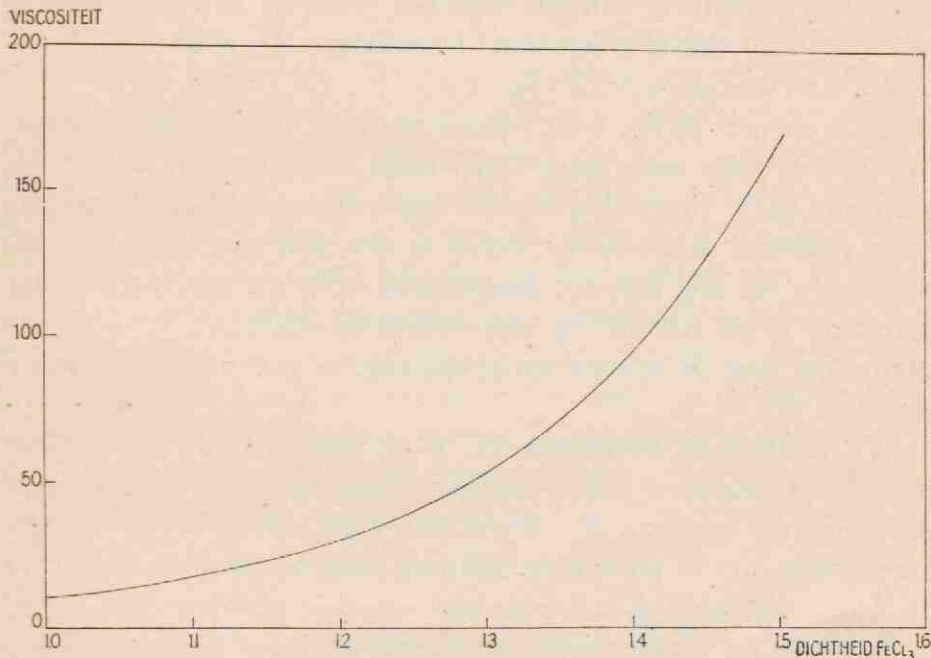


Fig. 40. Viscositeit van FeCl_3 -oplossingen als functie van de dichtheid.

¹⁾ Handbuch der anorg. Chem. IV, 3, 2B, blz. 145 e.v.

Het oplossen van de CuCl en het daarna weer inwerken van de ijzerchloride-oplossing op het koper wordt, volgens bovenstaande beschouwing, geheel door de diffusie bepaald. Met deze beschouwing is het feit in overeenstemming, dat de eindwaarde bij hogere concentratie na langere tijd bereikt wordt dan bij kleinere. De labiele toestand, die voorkomt in de krommen voor het koper van $\frac{1}{4}\text{A}/\text{dm}^2$ kan bij deze opvatting verklaard worden door het feit, dat het koper op sommige plaatsen geëtsd wordt, waarbij zich de oude toestand gedeeltelijk herstelt d.w.z. er wordt op sommige plaatsen weer voor korte tijd een laagje CuCl gevormd, dat dan onmiddellijk weer oplost.

Bij afnemende concentraties zal er een concentratie komen, waarbij er in de aanvang nog op verschillende plaatsen vast CuCl gevormd wordt, het gehele oppervlak echter niet meer gelijktijdig met een laagje CuCl bedekt is. Daardoor kan de potentiaal de waarde 0,12 V niet meer bereiken. Is de concentratie nog lager dan zal er in het geheel geen vast CuCl meer gevormd kunnen worden en zal er na zeer korte tijd reeds een stationaire toestand kunnen ontstaan, waarbij de potentiaal een waarde heeft die afhangt van de activiteit der $\text{Cu}^{\cdot-}$ en $\text{Cu}^{\cdot\cdot-}$ ionen aan het oppervlak (fig. 25).

De krommen in fig. 6 en 7 laten zien, dat bij de concentraties, waarbij er geen vaste laag CuCl meer over het hele oppervlak ontstaat, in de aantasting van het koperoppervlak ook inderdaad geen stilstand meer komt (wel is er een tijd van langzame inwerking); bij nog lagere concentraties verloopt tenslotte van de aanvang af de aantasting met constante snelheid, in overeenstemming met de interpretatie, die van de potentiaal krommen gegeven is.

We hebben in hoofdstuk II, § 3a meegedeeld, dat we bij visuele beschouwing steeds een witte laag hadden waargenomen na etsen met concentraties hoger dan 1,48, terwijl we nu moeten aannemen, dat er na zekere tijd geen laag CuCl meer aanwezig is. Deze tegenspraak kan als volgt opgelost worden. Het koper toch wordt na het etsen direct met water schoon gespoeld. Nu is aan het oppervlak nog een laagje van hoge $\text{Cu}^{\cdot-}$ -ionenconcentratie aanwezig. Deze ionen zullen op het koper neerslaan, zodra we het plaatje in water brengen. Uit het verloop van de

potentiaal volgt, dat bij dichtheden kleiner dan 1,48 de concentratie van de $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ -ionen is afgenomen. Deze kleinere concentratie zal in water geen aanleiding meer kunnen geven tot het vormen van een witte laag op het koper.

Gaan we bij een bepaalde concentratie de diffusie kleiner maken (b.v. etsen met FeCl_3 in een buisje op het koper), dan zal het proces langzamer verlopen. Dit blijkt zowel uit de potentiaalmeting, als uit de meting van de hoeveelheid opgelost koper. De langzame diffusie heeft tengevolge, dat bij de dichtheid 1,48 nog een laag CuCl gevormd wordt (fig. 30).

Wij willen voor de grote dichtheden van FeCl_3 kort de interpretatie van het verloop van de potentiaal met de tijd samenvatten. Door de inwerking van de $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ -ionen op het koper worden $\text{Fe}^{\cdot\cdot}$ -, $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ - en Cu^{\cdot} -ionen gevormd. De concentratie van de $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ - en Cu^{\cdot} -ionen neemt toe en de potentiaal van koper t.o.v. de ijzerchloride-oplossing stijgt, totdat de verzadiging van de Cu^{\cdot} -ionen bereikt is. Dan daalt tengevolge van het afzetten van vast CuCl de potentiaal, die een waarde van ongeveer 0,30 V had, tot 0,12 V, welke waarde bereikt wordt, wanneer het gehele koperoppervlak met een laagje CuCl bedekt is. Nu gaat het gevormde CuCl oplossen. Naarmate het CuCl oplost, zal zich aan een gedeelte van het koperoppervlak, dat steeds groter wordt, een oplossing bevinden, die vrijwel verzadigd is met Cu^{\cdot} -ionen. Daardoor zal de potentiaal weer stijgen, totdat alle CuCl opgelost is. De diffusie van de Cu^{\cdot} -ionen van het koperoppervlak af gaat door, de concentratie zal dus afnemen en de potentiaal zal dalen. Tegelijk met het oplossen van het CuCl zullen de $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$ -ionen naar het koperoppervlak toe diffunderen, waar ze het koper weer kunnen oplossen. Hierdoor ontstaat tenslotte een stationaire toestand met bepaalde, constante concentraties van de $\text{Cu}^{\cdot\cdot}$ - en Cu^{\cdot} -ionen aan het oppervlak en daardoor ontstaat een constante potentiaal van ongeveer 0,29 V.

Bij de kleinere dichtheden wordt geen laagje vast CuCl gevormd en na korte tijd stelt zich een bepaalde potentiaal in.

Wanneer we de etsfiguren op het koper van 2 A/dm² beschou-

wen, zien we veel vierzijdige pyramidetjes, maar er treden ook nog verschillende andere vormen op (fig. 8). Geconstateerd is verder het feit, dat de pyramidetjes bij lagere concentraties steiler zijn dan bij hogere. Dit is een aanwijzing, dat de pyramidetjes niets met de kristalstructuur van het koper te maken hebben. Het blijkt¹⁾ verder duidelijk uit Röntgenopnamen, die met een Philips Metalix toestel, voorzien van een buis met een anti-kathode van Cu en een Ni-filter in Seeman-Bohlin opstelling zijn genomen. Vergelijken we de opnamen van een niet geëts stukje koper met die van een pyramidetje dan hebben beide een volkomen identiek ringensysteem, zowel wat aantal ringen als wat zwarting betreft. De pyramidetjes worden dus waarschijnlijk veroorzaakt door het CuCl. De CuCl-laag zal niet over het gehele oppervlak tegelijk ontstaan. Op sommige plaatsen zal het eerst CuCl neerslaan en van daaruit zal de laag verder aangroeien. Nu is volgens VOLMER¹⁾ kristalgroei op te vatten als de vorming en het verder groeien van georiënteerde tweedimensionale kiemen. Het eerste neergeslagen CuCl zal dus een georiënteerd kristal of een kristalaggregaat met kristalletjes van bepaalde oriëntering zijn. Hieraan zal zich het daarna gevormde CuCl met gelijke oriëntering aansluiten. De pyramidetjes bestaan dus uit koper van dezelfde structuur als het oorspronkelijke koper. Ze hebben hun vorm verkregen door het CuCl, dat op de plaatsen waar het gevormd wordt, de inwerking van de ijzerchloride-oplossing verhindert. Op deze wijze zijn verschillende vormen van de etsfiguren mogelijk. Bij het koper van 2 A/dm^2 worden op deze wijze (naast andere vormen) veel vierzijdige pyramidetjes gevormd. Omdat de etssnelheid bij lagere concentratie toeneemt door de grotere diffusie en de kristallisatiesnelheid van het CuCl om dezelfde reden niet toeneemt, maar afneemt (er wordt beneden een bepaalde concentratie zelfs geen vast CuCl meer gevormd), zullen de pyramidetjes met afnemende concentratie steiler worden. Beneden de dichtheid $1,48$ worden ze niet meer waargenomen en wordt het oppervlak glad.

Bij koper van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$ is het oppervlak na het etsen met FeCl_3 van hoge concentratie ruw, zonder bepaalde structuur. Wanneer

¹⁾ Z. Elektrochem. 35: 555, 1929.

het aantal kiemen, dat ontstaat, veel groter is en met nog veel meer verschillende oriëntering, dan ontstaat daardoor een ruw oppervlak, waarop we van pyramidetjes niets vinden kunnen. Daarbij komt dat bij koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² de etssnelheid kleiner is dan bij koper van 2 A/dm².

De Röntgenopnamen van koper van 2 A/dm² geven ringen van een homogene zwarting en die van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² ringen van een groot aantal zwarte puntjes. Hieruit volgt, dat bij het koper van 2 A/dm² de afmetingen van de kristallen zeer klein zijn (10^{-4} – 10^{-6} cm), terwijl ze bij het koper van $\frac{1}{4}$ A/dm² groter zijn (10^{-2} – 10^{-4} cm). Nu is ook gebleken, dat de oplosnelheid van koper van 2 A/dm² groter is dan van koper van $\frac{1}{4}$ A/dm². Waarschijnlijk wordt dit verschil veroorzaakt door het verschil in kristalafmeting. Daarnaast is echter nog mogelijk, dat bij de grootste groeisnelheid van het koper veel meer fouten (b.v. insluitingen) of „Lockerstellen” (Smekal) in het kristalrooster ontstaan, waardoor de oplosnelheid vergroot kan worden.

We hebben gezien, dat het CuCl niet overal tegelijk neerslaat. Het gevolg is, dat het tijdstip, waarop de waarde 0,12 V bereikt wordt, vroeger intreedt dan dat, waarop het oplossen van het koper tot stilstand komt. Op sommige plaatsen zal er nog CuCl neerslaan, terwijl op andere plaatsen van het plaatje het CuCl reeds weder oplost. Om dezelfde reden behoeft het maximum van de potentiaal niet op hetzelfde tijdstip te vallen als het oogenblik, waarop het koper weer begint op te lossen

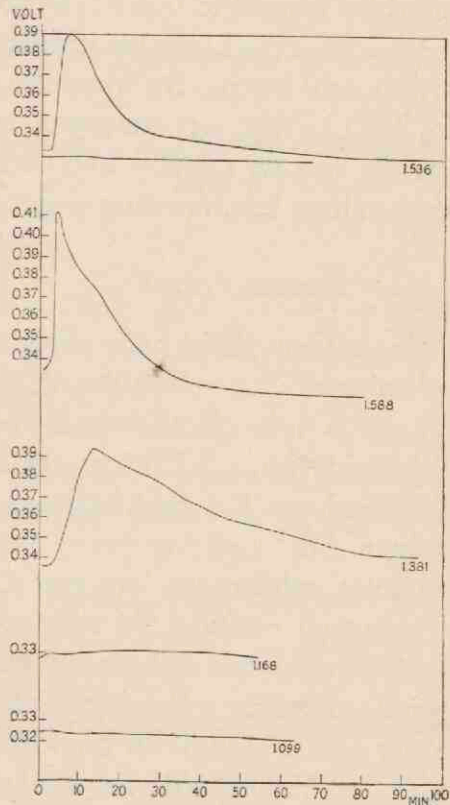


Fig. 41. Potentiaal van koper van 2 A/dm² t.o.v. verschillende Fe₂(SO₄)₃-oplossingen $d^{Fe_2(SO_4)_3} = 1,588; 1,536; 1,381; 1,168; 1,099$.

(fig. 6 en 7). Dit feit verklaart ook het verschil dat tussen de potentiaal-krommen van verschillende stukjes koper voor één zelfde concentratie optreedt.

Aan koper, dat door andere stroomsterkte dan 2 A/dm^2 en $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$ verkregen werd, hebben we alleen maar enkele potentiaalmetingen verricht. Deze vertonen hetzelfde beeld en zullen ook door eenzelfde beschouwing begrepen kunnen worden.

Analoge verschijnselen treden op, als we koper met andere ferrizouten etsen. De potentiaalkrommen bij het etsen met $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (fig. 41) vertonen eveneens een minimum. De verklaring van de daarbij optredende verschijnselen kan dus door een analoge beschouwing gegeven worden.

§ 3. SAMENVATTING.

De oplosnelheid van electrolytisch koper in ijzerchloride-oplossingen van verschillende concentraties is bepaald.

Deze is voor electrolytisch koper, verkregen met een stroomdichtheid van 2 A/dm^2 groter dan voor koper, bij een stroomdichtheid van $\frac{1}{4} \text{ A/dm}^2$ ontstaan. Oplossingen van een dichtheid kleiner dan 1,48 vertonen, voorzover nagegaan is, niets bijzonders; oplossingen van een dichtheid, die groter is dan 1,48, geven eerst een met de tijd, soms tot nul, afnemende en later weer toenemende oplosnelheid. Bij het oplossen met deze sterk geconcentreerde oplossingen treden etsfiguren op, welke bij het koper van 2 A/dm^2 in hoofdzaak bestaan uit vierzijdige pyramidetjes. Visueel is de vorming van een laag CuCl waargenomen.

Om over deze waargenomen verschijnselen verdere opheldering te krijgen, zijn er metingen gedaan van de potentiaal-sprong van koper t.o.v. ijzerchloride. Deze metingen maken het plausibel, dat de afnemende inwerking moet toegeschreven worden aan de vorming van een laag CuCl , terwijl de inwerking weer verder gaat, nadat deze laag is opgelost. Ook de etsfiguren hebben hun ontstaan aan deze laag te danken en kunnen niet door de structuur van het koper verklaard worden. De pyramidale vorm der etsfiguren wordt plausibel gemaakt.

STELLINGEN.

I.

De ijking van een triode-voltmeter voor wisselspanning dient te geschieden met de spanningsvorm, waarvoor zij dienen moet.

II.

De meting van de activeringsenergie is een belangrijk criterium voor het mengen van isolatieolie.

ORNSTEIN, JANSSEN, KRIJGSMAN, TER HORST,
Physica II, 201, 1935.

III.

De keuze van signaallichten kan alleen goed geschieden op de grondslag van fysische- en fysiologische onderzoekingen.

IV.

HUBBLE's voorstelling van de samenhang tussen de helderheid van een nevel en van de bestralende ster moet voor het geval van gasnevels gewijzigd worden.

HUBBLE, Ap. J. 56, 400, 1922.

V.

TEMPLE toont geen paradox in de grondslagen van de quantummechanica aan.

TEMPLE, Nature 135, 957, 1935.

VI.

De zichtbaarheid van de vervalsing van waardepapier hangt in hoofdzaak van de onderlinge stand der lijnen af.

VII.

De verbetering van de drukvormen bij de fotografische reproductiemethoden moet in de eerste plaats gezocht worden in etsmiddel en gevoelige laag.

U

19