



Electrokinese aan een metaalcapillair

<https://hdl.handle.net/1874/323148>

A. qu. 192, 1937.

ELECTROKINESE
AAN EEN
METAALCAPILLAIR

JAN OOSTERMAN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

s.
cht

ELECTROKINESE AAN EEN METAALCAPILLAIR

(PILCZ-GALTI)

DEZELVEZELVAN DE OORZAKEN VAN DE
IN DEZELVE, DIE IN DEZELVE AAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
ELECTROKINESE AAN EEN METAALCAPILLAIR

DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE
DEZELVE IN DEZELVE DEZELVE VAN DE

Diss. Utrecht 1937

ELECTROKINESE AAN EEN METAALCAPILLAIR

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. W. E. RINGER, HOOG-
LERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAAT DER UNIVER-
SITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACUL-
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDI-
GEN OP MAANDAG 14 JUNI 1937, DES NAMIDDAGS
TE 4 UUR

DOOR

JAN OOSTERMAN
GEBOREN TE AMERSFOORT

S. W. MELCHIOR — UITGEVER — AMERSFOORT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

De afbeelding is een tekening van een landschap met een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel.

De afbeelding is een tekening van een landschap met een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel.

De afbeelding is een tekening van een landschap met een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel. De afbeelding is een tekening van een
kasteel op een heuvel.

Aan mijn Ouders

Bij het verschijnen van dit proefschrift zij het mij vergund U, Hoogleraren, Oud-Hoogleraren en Lectoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, hartelijk dank te zeggen voor hetgeen Gij tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

In het bijzonder dank ik U, Hooggeleerde Kruyt, Hooggeachte Promotor, voor Uw belangstelling in en medeleven met mijn onderzoek. Uw helder critisch inzicht heeft steeds het richtsnoer van mijn werkzaamheden gevormd. Hiervoor ben ik U in hoge mate erkentelijk.

Mijn dank strekt zich verder uit tot mijn collega's en vrienden, die mij met raad en daad terzijde hebben gestaan.

INHOUD

	bladz.
I Inleiding, historisch overzicht en indeling van stromingspotentialen in het algemeen	1
II Invloed van het geleidingsvermogen van de wand op de stromingspotentialaal (theorie van M. v. Smoluchowski)	3
III Apparatuur en techniek van de stromingspotentialamethode	5
IV Experiment en begripsvorming	14
a) Metingen aan glas	14
b) Metingen aan verzilverd glas	16
c) Metingen aan platina	20
d) Metingen aan glas met kunstmatige wandgeleiding	42
V Toetsing van de formule van M. v. Smoluchowski . .	47
VI Critische beschouwing van, door andere onderzoekers verricht, elektrokinetisch onderzoek aan metalen . .	53
VII Theoretische samenvatting	59
VIII Literatuurregister	60

INLEIDING, HISTORISCH OVERZICHT EN INDELING VAN STROMINGSPOTENTIALEN IN HET ALGEMEEN

Onder stromingspotentiaal verstaat men het potentiaalverschil, hetgeen ontstaat door stroming van een medium ten opzichte van een ander, waarmede het in contact is.

Ongelijkmatige verdeling van electrisch geladen deeltjes aan het grensvlak der media is vereist voor het optreden van de stromingspotentiaal. Hierbij moet minstens een gedeelte van het, in het bewegende medium zich bevindende, belegsels van de, door adsorptie gevormde, dubbellaag ¹⁾ *) vrij bewegelijk zijn door de stroming.

Het belang van stromingspotentiaalmetingen, voor de kolloidchemie in het bijzonder, danken we aan de volgende fundamentele beschouwingen:

H. v. Helmholtz ²⁾ gaf een verband tussen stromingspotentiaal en de potentiaal van het grensvlak der twee media ten opzichte van het inwendige van het bewegende medium (later veelal electrokinetische potentiaal genaamd en door ζ aangegeven).

W. D. Hardy ³⁾ concludeerde, uit zijn proeven met gedenatureerd eialbumine, dat de electrokinetische potentiaal, volgend uit electrophorese, een maat is voor de stabiliteit van kolloide deeltjes, welke opvatting door latere onderzoekers verder uitgewerkt is ^{4, 5, 6)}.

H. R. Kruyt ⁷⁾ toonde, door systematisch onderzoek bij verschillende electrolytconcentraties, eenzelfde verband aan voor de electrokinetische potentiaal, volgens H. v. Helmholtz uit stromingspotentiaalmetingen berekend, en de stabiliteit van solen bij dezelfde electrolyttoevoegingen.

*) Deze cijfers geven aan het nummer waaronder de geciteerde verhandeling voorkomt in het literatuurregister op bladz. 60.

Wat betreft de gebruikte materialen bij stromingspotentiaalmetingen laat zich de volgende indeling maken:

I. Oplossingen van electrolyten in water aan wanden, welke als isolerend beschouwd mogen worden ten opzichte van de vloeistof in de capillair of het diaphragma. Hiertoe behoren de metingen aan glas ^{7 t.m. 27)}, kwarts ^{14, 19, 28, 29, 30)}, keramische diaphragma's ^{1, 31, 32)}, cellulose ^{33, 34, 35)}, en enkele andere materialen ^{36 t.m. 40)}.

II. Oplossingen van electrolyten in water aan wandmateriaal, welks geleidingsvermogen van de orde van grootte van de vloeistof geacht mag worden ^{29, 37, 42, 43, 44)}. Deze metingen zijn algemeen geïnterpreteerd volgens de theorie van H. v. Helmholtz ²⁾, alhoewel hij de afleiding der formule uitdrukkelijk slechts als geldig voor isolerend wandmateriaal geeft. Enkele belangrijke electro-osmosemetingen tot deze groep behorend zijn tevens in het literatuuroverzicht vermeld ^{50 t.m. 55)}.

III. Oplossingen in water aan wanden, waarvan het geleidingsvermogen zeer groot is ten opzichte van de vloeistof, metalen in het bijzonder ^{1, 11, 45, 46)}.

IV. Vloeistoffen (uitgezonderd water) aan verschillende wandmaterialen ^{47, 48, 49)}. Ook electro-osmosemetingen op dit gebied zijn gegeven in het overzicht ^{56 t.m. 60)}.

Er is natuurlijk een geleidelijke overgang tussen de groepen.

Een theorie voor de verschijnselen, onder II en III gerangschikt, is gegeven door M. v. Smoluchowski ⁶¹⁾.

Uit de geciteerde literatuur blijkt ten duidelijkst, dat de aandacht niet in de eerste plaats aan de specifieke invloed van de wand geschonken is, in tegenstelling tot b.v. onderzoekingen over electrophorese.

Wij kozen voor ons onderzoek metallisch wandmateriaal om de volgende redenen:

- a) Betrouwbare systematische gegevens ontbreken volledig.
- b) Na te gaan onder welke omstandigheden de theorie van M. v. Smoluchowski geldt.

II

INVLOED VAN WANDGELEIDING OP DE STROMINGS- POTENTIAAL

Door M. v. Smoluchowski ⁶¹⁾ is een verband gelegd tussen de stromingspotentiaal en de electrokinetische potentiaal, rekening houdend met het geleidingsvermogen van de wand.

De afleiding hiervan zij in het kort herhaald.

Zonder wandgeleiding luidt de stromingspotentiaalvergelijking

$$\frac{E}{P} = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta \kappa} \quad 62)$$

E = stromingspotentiaal

P = druk

D = dielectriciteitsconstante van de vloeistof in de dubbellaag

ζ = electrokinetische potentiaal van de wand t.o.v. de vloeistof

η = viscositeit van de vloeistof

κ = specifiek geleidingsvermogen van de vloeistof.

Bij het optreden van wandgeleiding zal het geleidingsvermogen van de vloeistof vervangen dienen te worden door de som van geleidingsvermogen vloeistof + geleidingsvermogen wand.

Stelt men nu geleidingsvermogen wand : geleidingsvermogen vloeistof = $\omega : 1$ dan vindt men: totaal geleidingsvermogen = $(1 + \omega)$ geleidingsvermogen vloeistof. Het geleidingsvermogen komt in de stromingspotentiaalvergelijking tot uiting in het specifiek geleidingsvermogen κ . De factor κ gaat door de wandgeleiding dus over in $(1 + \omega) \kappa$ en we verkrijgen de volgende stromingspotentiaalvergelijking

$$\frac{E}{P} = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta (1 + \omega) \kappa}$$

Is de weerstand van de vloeistofkolom klein t.o.v. de weer-

stand van het wandmateriaal, dan gaat de formule over in die voor niet geleidend wandmateriaal:

$$\text{Voor } \omega \ll 1 \text{ krijgen we } \frac{E}{P} = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta \kappa}.$$

Is de weerstand van de wand klein t.o.v. de weerstand van de vloeistof, dan gaat de formule over in:

$$\frac{E}{P} = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta \omega \kappa} = \frac{D \zeta R}{4 \pi \eta} \quad (\text{voor } \omega \gg 1), \text{ indien we } R = \frac{1}{\omega \kappa} =$$

weerstand van de wand stellen. Voor dit geval vinden we dus de stromingspotentiaal E evenredig aan de weerstand R van de wand.

III

APPARATUUR EN TECHNIEK VAN DE STROMINGS- POTENTIALMETING

Van de grootheden, voorkomende in de stromingspotentiaalvergelijking, worden in dit onderzoek de volgende direct bepaald:

- a) potentiaalverschil door de stroming veroorzaakt,
- b) de druk,
- c) het elektrisch geleidingsvermogen.

De dielectriciteitsconstante en de viscositeit mogen we in dit onderzoek, zoals nader zal blijken, als constanten beschouwen, welker absolute waarden niet bekend behoeven te zijn.

Waar de te meten druk gelijktijdig aangewend wordt voor het produceren van de stromingspotentiaal, laat de apparatuur zich in twee delen scheiden:

- I. De stromingspotentiaalbron, gecombineerd met manometer, manostaat en meetsysteem voor potentiaalverschillen.
- II. Toestel ter bepaling van het elektrisch geleidingsvermogen.

De stromingspotentiaalbron.

De stromingspotentiaalcel (fig. I) bestaat uit twee Pyrex rondbodempolven A van 1 Liter (of bij wijde capillairen van 4 Liter), gesloten met dubbeldoorboorde gummistoppen, welke met een ligatuur bevestigd worden. De kolven zijn onderling verbonden door een capillair, vervaardigd van het materiaal, waaraan men de stromingspotentiaal wenst te bepalen. Bij glas maakten we eensdeels gebruik van een capillair over de gehele lengte als verbinding; anderdeels evenals bij platina van een capillair C van ± 12 c.m. lengte, ingesmolten in buizen B van Jena Gerätglas, van $\pm 0,7$ c.m. diameter.

De wijidte der capillairen werd zodanig gekozen, dat afwijkin-

gen van de wet van Poiseuille beneden 1 % bleven ⁶³).

In elke kolf bevindt zich een electrode E, in dezelfde glassoort ingesmolten. Deze electrode bestaat, indien niet uitdrukkelijk anders vermeld, uit een blank platinablikje.

De oplossingen komen zodoende, naast het gewenste wandmateriaal, slechts in aanraking met chemisch zeer resistente glazen, hetgeen minimale verandering van geleidingsvermogen en dubbellaag ten gevolge heeft.

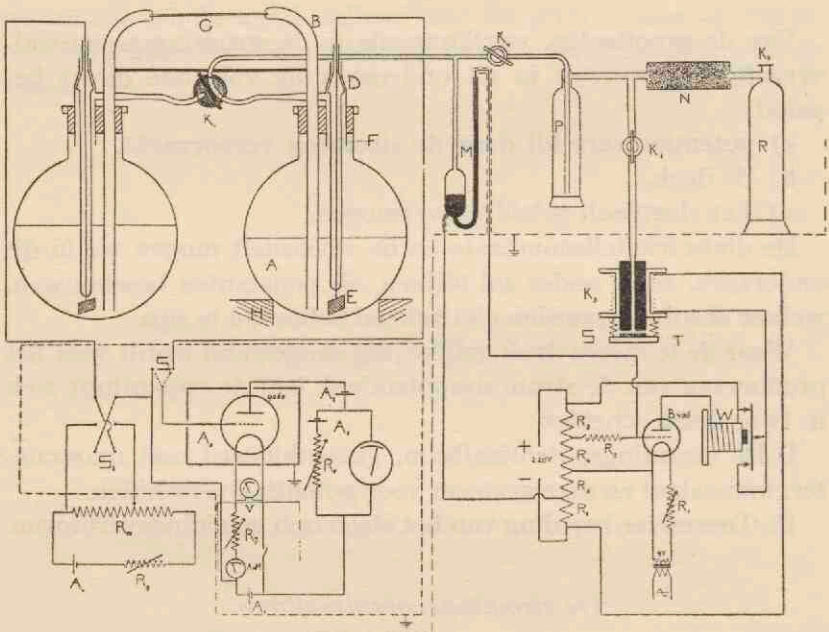


Fig. I.

$R_1 = 30 \Omega$; $R_2 = 10000 \Omega$; $R_3 = 5000 \Omega$; $R_4 = 800 \Omega$; $R_5 = 250 \Omega$;
 $R_6 = 2000 \Omega$;

R_7 bestaat uit een variabele weerstand van 3Ω met een variabele weerstand van 40Ω parallel als fijnregeling.

R_8 bestaat uit een, in trappen van 1000Ω regelbare, weerstand van 10000Ω in totaal waarmede in serie staan een variabele weerstand van 800Ω en een van 400Ω .

R_9 bestaat uit een vaste weerstand van 7500Ω en twee variabele weerstanden van 2400Ω en 400Ω hiermede in serie.

R_{10} bestaat uit twee weerstandsbanken van Hartmann en Braun.

$A_1 = 2V.$; $A_2 = 4V.$; $A_3 = 2V.$; $A_4 = 2V.$

De electroden passen met een normaalslijpstuk D in de wijdere buizen F, die tevens voor de druktoevoer dienst doen. Deze methode maakt een snel verwisselen van electroden mogelijk, terwijl een spoor vaseline het slijpstuk bij inwendige overdruk gasdicht sluitend maakt en de electrode in de kolf zonder overdruk voor uitvallen behoedt.

Reiniging van de stromingspotentiaalcel geschiedt bij platina- en glas-capillair met geconc. zwavelzuur-bichromaatmengsel. Hierna worden de kolven gedurende twee uur uitgestoomd, waarna men door de capillair uren lang warm gedestilleerd water zuigt. Na deze behandeling laat men de capillair nog enige dagen in herhaaldelijk ververst gedestilleerd water staan alvorens hem weer in de stromingspotentiaalbron te monteren.

Ook de electroden worden gereinigd met bichromaat-zwavelzuur, waarna ze in regelmatig ververst gedestilleerd water blijven tot we de stromingspotentiaalcel weer in elkaar zetten.

Manometer en manostaat.

De druktoevoer aan de stromingspotentiaalbron vindt plaats via de driewegkraan K_1 (fig. I) welke in sponsrubberblokken op een houten platform, dat zich boven de stromingspotentiaalcel bevindt, is bevestigd. Deze kraan verbindt, gelijktijdig met het aansluiten van de ene kolf aan de manostaat, de andere met de buitenlucht. Het drukverschil, heersend aan de menisci in de kolven, wordt dus direct aangegeven op de manometer M, welks ene been ook met de manostaat, het andere met de buitenlucht in verbinding staat. Dit drukverschil, eventueel gecorrigeerd voor het niveauverschil der vloeistofmenisci in de kolven, is „de druk P” in de stromingspotentiaalvergelijking (bladz. 3).

De druk wordt geleverd uit een reservoir R met samengeperste stikstof. Dit indifferente gas beïnvloedt het geleidingsvermogen der oplossingen niet meetbaar. Via het reduceerventiel K_2 passeert de stikstofstroom het ijzeren vat N gevuld met natronkalk om, eventueel aanwezige, sporen CO_2 tegen te houden. Hierna splitst de leiding zich in een tak naar het toestel en een naar de magnetische kraan K_5 , bestaande uit een, in de lengterichting doorboorde, electromagneet, waarvan de opening afgesloten kan worden door een sponsrubber schijfje T, bevestigd op de week-ijzeren plaat S.

Deze kraan wordt op de volgende wijze door de manometer in werking gesteld: In de manometerbuis bevindt zich een instelbare platinapunt, terwijl het kwik in de manometerbol permanent met een ingesmolten draad contact maakt. Stijgt de druk boven de gewenste, dan brengt het manometerkwik via deze twee contacten het rooster van de Philips B 406 lamp op negatieve spanning ten opzichte van de gloeidraad (R_2 fungeert door zijn grote waarde als te verwaarlozen shunt op R_4 en R_5); de anodestroom daalt tot beneden de grootte benodigd om relais W de stroom door de magneet in K_5 te doen sluiten. Dientengevolge wordt deze kraan geopend en overmaat druk lekt weg. Daalt de druk onder de gewenste waarde, dan verbreekt het kwik in de manometer het contact; via R_2 laadt het rooster van de B 406 zich positief ten opzichte van de gloeidraad. De anodestroom stijgt sterk; het relais sluit de stroom door K_5 , waardoor deze kraan wordt gesloten en de druk weer stijgt.

Waar door de manometer slechts de roosterstroom van de B 406 gaat, treedt geen versmering van het kwikoppervlak door vonken op.

De kegelventielen volgens R. Le Rossignol⁶⁴), K_3 en K_4 en de gasbuffer P (vervaardigd uit een 10 Liter-cylinder voor samengeperste lucht) dienen om drukschokken, ontstaan bij openen en sluiten van de magnetische kraan, te dempen.

In de practijk gebruikten we een zwak- en een sterkstroomrelais achter elkander. De grootte van de te gebruiken weerstanden en de gevoeligheid van het zwakstroomrelais worden bepaald door de karakteristiek van de lamp. Met een A 415 en een B 406 parallel functioneerde het toestel echter ook met dezelfde relais en weerstanden R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 en R_6 , zodat de afhankelijkheid niet zeer groot is.

Door deze manostaat blijft het drukverschil in de manometer en dus ook in de kolven op $\pm 0,01$ c.m. kwikdruk constant.

Meting van de „stromingspotentialaäl”.

Aan deze meting worden bijzondere eisen gesteld door de hoge inwendige weerstand van de stromingspotentialaälbron. De gewone methode van Poggendorf verliest hierdoor zijn waarde voor dit onderzoek.

Het, door ons gebruikte, meetapparaat een zogenaamde lamp-voltmeter verenigt in zich de volgende voordelen:

a) De elektrische stroom door de stromingspotentialcel is gemeenlijk nul; kan bij niet gecompenseerd zijn $\pm 10^{-15}$ Amp. bedragen. De inwendige weerstand van de stromingspotentialbron is van zodanige orde van grootte, dat deze stroom een verwaarloosbaar kleine spanning aan de cel geeft. Een stroom van deze grootte veroorzaakt ook geen meetbare polarisatie van de elektroden, hetgeen we aantoonde door het rooster een half uur lang op een potentiaal van ongeveer $\frac{1}{2}$ Volt negatief t.o.v. de potentiaal in het roosterstroomnulpunt te brengen; dit had generlei invloed ten gevolge.

Slechts indien het rooster een belangrijk positiever potentiaal verkrijgt dan met het roosterstroomnulpunt overeenkomt, ontstaat de mogelijkheid van, voor de meting storende, roosterstromen, aangezien de anodespanning van de 4060 slechts 4 Volt bedraagt. Daarom legden we het rooster direct aan de negatieve pool van de gloeidraadaccu A_1 . De gloeispanning van de 4060 is $\pm 0,6$ Volt; door nu in de negatieve toevoerleiding de weerstanden op te nemen brengen we het rooster op een potentiaal van $-1,7$ V. ten opzichte van het midden van de gloeidraad. We zijn dan aan de veilige kant, daar het roosterstroomnulpunt bij $-1\frac{1}{2}$ V. ligt.

b) Het indicatorinstrument is een galvanometer van het Pointertype van Leeds en Northrup, welke, door zijn robuuste mechanische en elektrische bouw, zowel vrij ongevoelig is voor schokken als voor elektrische overbelasting, eventueel ontstaan door een zeer onvolkomen compensatie van de stromingspotential.

Het essentiële deel van het meetapparaat (fig. I deel links onder) is de Philips electrometerlamp 4060.

Algemeen kan men van een triode zeggen, dat verandering van de roosterspanning ten opzichte van de gloeidraad een variatie in de anodestroom ten gevolge heeft. Uit deze variatie zelve zou men door middel van de steilheid van de lamp de verandering van de roosterspanning kunnen berekenen. Gemeenlijk, en zo ook hier, compenseert men echter het aangelegde potentiaalverschil door middel van een potentiometer, waarbij als criterium dient het feit, dat de anodestroom van de lamp weer op zijn oorspronkelijke waarde terugkeert. Zodoende behoeft men niet

de variabele steilheid van de lamp te kennen.

De gevoeligheid van de galvanometer staat niet toe de anodestroom zelve te meten, hetgeen ook niet noodzakelijk is. Slechts de gelijkheid van anodestroom, bij compensatie van het te meten potentiaalverschil en wanneer het rooster zich direct in het roosterstroomnulpunt bevindt (volgens de karakteristiek bij $-1\frac{1}{2}$ Volt t.o.v. de gloeidraad), is vereist. Daarom kan de galvanometer als nulpuntsinstrument gebruikt worden en compenseert men deze constante anodestroom door middel van de variabele weerstanden R_8 en de accu A_3 .

Bij de compensatie van de stromingspotentiaal door middel van de potentiometer R_{10} maakten we gebruik van een variabele voorschakelweerstand R_9 waarvan het doel eigenlijk slechts is, het den onderzoeker gemakkelijk te maken.

Het potentiaalverschil van de accu A_4 controleert men regelmatig op een cadmiumnormaalelement hetgeen ingeschakeld wordt inplaats van de stromingspotentiaalcel. De totaalweerstand van de potentiometer, samengesteld uit twee weerstandsbanken van Hartmann en Braun, bedraagt altijd 11111Ω . Bij de controle nu wordt de weerstand R_9 zodanig ingesteld, dat we op 10183Ω van de potentiometer juist het potentiaalverschil aftakken benodigd ter compensatie van het normaalelement. Hieruit volgt, dat 1Ω in de potentiometer een potentiaalverschil van 10^{-4} V. aan zijn uiteinden heeft; we lezen dus direct bij deze voorschakelweerstand in tientallen ohms het aantal millivolts potentiaalverschil van de stromingspotentiaalcel af.

Het rooster van de 4060 lamp bevindt zich, in de vorm van een plaatje, boven de, horizontaal uitgespannen, gloeidraad; de plaat is er beneden aangebracht. Plaat- en gloeidraad-verbindingen zijn in een normale lampvoet verenigd, de roosteraansluiting bevindt zich aan de top van de lamp. Hierdoor is de, in de roosterketen optredende stroom uiterst klein ($\pm 10^{-15}$ Amp.). Anderzijds beïnvloedt het rooster door deze constructie de anodestroom niet in sterke mate; de steilheid is dus gering ($\pm 5 \cdot 10^{-5}$ Amp./Volt). We slaagden erin, door een nauwkeurige keuze van anodespanning en gloeistroom, deze nog iets op te voeren.

Met de Pointergalvanometer konden we nog $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ Volt meten.

Deze gevoeligheid kan op tweeërlei wijze vergroot worden:

a) door gebruikmaking van een gevoeliger indicatorinstrument. Een galvanometer van Nalder Bros. (gevoeligheid $1/4''$ op $40''$ afstand voor $6,6 \cdot 10^{-9}$ Amp.) registreerde een verandering van $3 \cdot 10^{-5}$ Volt in de roosterkring zeer duidelijk;

b) door gebruik te maken van een versterkertrap na de 4060.

We maakten van deze mogelijkheden geen gebruik, omdat het te meten verschijnsel niet met groter nauwkeurigheid dan 10^{-3} V. te reproducieren was, en de meting er dus nodeloos moeilijker door zou worden.

Wat betreft de afscherming van de delen onderling, zij nog het volgende opgemerkt.

De electrometerlamp bevindt zich in een, inwendig dofzwart gelakte, gearde blikken bus (aangegeven met brede zwarte lijn in fig. I). Zodoende is deze lichtgevoelige lamp tevens tegen elektrische invloeden beschermd. De verbindingen met de elektroden van de lamp zijn, via buisjes van Pyrexglas in paraffineblokken bevestigd, uitgevoerd. Een bakje met P_2O_5 zorgt voor een droge atmosfeer.

Het apparaat voor de stromingspotentiaalmeting bevindt zich in een gearde roodkoperen kast (aangegeven in fig. I met een streep-stip-streep lijn).

Stromingspotentiaalcel, meetapparaat, manometer, gasbuffer en cylinder met stikstof zijn ingebouwd in een blikken kamer (in fig. I gedeeltelijk met een streep-lijn aangegeven) van $\pm 3 \times 3 \times 2$ meter. Zodoende ondervonden we geen storende invloed van de stroomstoten in de, zich buiten deze kast bevindende, leidingen van relais en electromagnetische kraan, welke telkenmale optreden als de druk te hoog of te laag wordt; terwijl ook alle andere elektrische velden, eventueel in een laboratorium aanwezig, afgeschermd worden.

De in het meettoestel in de roosterkring gebruikte schakelaars, nodig voor het omschakelen van de potentiometerspanning en het controleren van de compensatie van de stromingspotentiaal door de potentiometerspanning, zijn, met reducerend gas gevulde, kwikkipschakelaars van Isenthal, welke los rusten op ebonieten steunen.

Electrische isolatie.

De uiterste zorg dient men te besteden aan de isolatie, aangezien de inwendige weerstand van de stromingspotentiaalcel zeer hoog is (bij dubbel-gedestilleerd water kan hij $10^{10} \Omega$ bedragen).

Slechts daar, waar mechanische eisen ons dwongen, gebruikten we isolatiemateriaal. Zoveel mogelijk voerden we echter alle leidingen van de rooster-stromingspotentiaalcel-kring vrij door de lucht.

De Pyrex rondbodems worden elk geplaatst op twee blokken paraffine H (in fig. I), die de kolven slechts zijdelings (theoretisch in één punt) steunen. Deze paraffineblokken zijn vastgesmolten op een geparaffineerde triplexplank, welke op zijn beurt weer op vier paraffinestaafjes steunt.

De paraffine kookten we uit met gedestilleerd water en goten ze hiervan af in vormen. Van de zo verkregen paraffineblokken schrapten we telkenmale als ze weer oppervlakkig vuil waren geworden, de buitenste laag met een glasscherf af.

De toevoer van het potentiaalverschil aan het meettoestel geschiedt via twee koperstaven, steunend in Pyrexbuizen op paraffineblokken, welke vastgesmolten zijn op het houten platform.

Beschrijven we nu, na deze algemene uiteenzetting van de functie en werking van de verschillende onderdelen, in het kort de praktijk van een stromingspotentiaalmeting.

Een half uur vooraf schakelt men de gloeistroom van de electrometerlamp in, opdat deze op het moment van meten in temperatuurevenwicht met de omgeving zij en een constante plaatstroom hebbe.

Nu compenseert men de anodestroom, onderwijl de galvanometer op zijn volle gevoeligheid brengend.

Allereerst controleert men de spanning van de accu in de potentiometer met het cadmiumnormaalelement en brengt, terwijl er 10183Ω in de potentiometer afgetakt is ter compensatie van het normaalelement, door verandering van de voorschakelweerstand R_9 de galvanometeruitslag weer op nul terug.

Men schakelt de, voor de relais benodigde spanningen in en opent het stikstofreservoir zover, dat iets meer gas doorgelaten wordt dan nodig is voor het wegpersen van de vloeistof in de kolf

van de stromingspotentiaalcel. Deze uiterst geringe overmaat gas zal periodiek weglekken door de electromagnetische kraan en zodoende er zorg voor dragen, dat de druk om de gewenste schommelt.

Hierna schakelt men de stromingspotentiaalbron in plaats van het normaalelement in en zoveel weerstand van de potentiometer, dat de galvanometer weer op zijn nulpunt is teruggekeerd. Men leest de stromingspotentiaal op de potentiometer af en herhaalt deze meting b.v. om de vijf of tien minuten.

Wanneer één der kolven bijna leeggerest is, schakelt men de druk om op de andere kolf en herhaalt na omschakelen van het potentiaalverschil van de potentiometer de potentiaalmeting enz.

Zo verkregen we de meetreeksen welke in het experimenteel gedeelte van dit proefschrift vermeld zijn.

Meting van het geleidingsvermogen.

Deze meting geschiedde met een brug van Wheatstone. We gebruikten de brug in de uitvoering beschreven door G. Jones en R. C. Josephs ⁷²⁾. Als wisselstroombron diende de „Netzanschluss Schwebungsummer“ Rel sum 28a van Siemens en Halske. De output hiervan wordt versterkt, door een transformatorgekoppelde AL 4 lamp, aan de brug toegevoerd. Achter de brug pasten we een tweetraps transformator-gekoppelde versterker toe. Voor een uitvoerige beschrijving zij verwezen naar de, te verschijnen, dissertatie van J. Th. G. Overbeek te Utrecht.

IV

EXPERIMENT EN BEGRIPSVORMING

Ter oefening en toetsing van de verschillende onderdelen van de apparatuur op hun bruikbaarheid verrichtten we eerst een serie metingen aan een capillair van Jenaglas 397^{III}.

De uitkomsten dezer meetreeks, die in vele opzichten verschillen van die met de platinacapillair, vormen een geschikt vergelijkingsmateriaal. Dit is van te meer belang, aangezien deze afwijkingen de grondslag vormen voor ons gehele verdere onderzoek, terwijl het over het hoofd zien van deze afwijkingen de foutieve interpretatie van vroegere onderzoekers heeft bewerkt.

Stromingspotentialen aan glas.

We vonden de verschijnselen, beschreven door Janssen ²³) volledig bevestigd:

I. Tijdens een persing vertoont de stromingspotentiala, na doorlopen van een maximum onmiddellijk na het aanbrengen van de druk een waarde, ongeveer $\frac{1}{2}$ % beneden het maximum gelegen en binnen 0,1 à 0,2 % constant. Bij de, somtijds verrichte, metingen vijf minuten na drukgeven blijkt dit maximum reeds te zijn overschreden. (Zie tabel I en II.)

II. De stromingspotentiala stijgt met de tijd (het zogenaamde tijdseffect). (Zie tabel III.)

III. Na opheffing van het drukverschil, heersend aan de capillairuiteinden tijdens de stroming, daalt de stromingspotentiala binnen de, voor een meting benodigde, tijd tot onmeetbaar kleine waarde; daarop is ook door Bikerman ⁶⁵) op theoretische gronden gewezen.

IV. Een eventueel aanwezige asymmetrie van de platinaelectroden superponeert zich op de stromingspotentiala, Persend van links naar rechts vinden we de potentiala een vrij constant be-

drag verschillend van die, bij persen van rechts naar links. De helft van dit verschil komt overeen met het gemiddelde van de zogenaamde „electrodenpotentiala” (het potentiaalverschil ontstaan door het verschil in potentiaalsprong van de electroden naar de vloeistof, gemeenlijk enkele milliVolts groot), vóór en na de meetreeks gemeten, wanneer de watermenisci even hoog staan. (Zie tabel IV.)

Deze gehele meetreeks bevestigde de goede werking van de apparatuur.

Jenaglas 397^{III}. Vulling 2,47. 10⁻⁴n KCl.

Tabel I

Brutodruk 30,15 c.m. kwik.

t	E	p _I	p _{II}	P _{corr.}	E/P
5	—947	+3,2	+0,24	30,39	—31,16
10	—940	+2,0	+0,15	30,30	—31,03
15	—936	+1,0	+0,07	30,22	—30,96
20	—931	—0,5	—0,04	30,11	—30,91
25	—927	—1,9	—0,14	30,01	—30,88
30	—924	—3,0	—0,22	29,93	—30,87
35	—923	—4,4	—0,32	29,83	—30,93
40	—921	—5,6	—0,41	29,74	—30,96

Verklaring bij tabel I, II, IX, X, XI, XII en XIII.

t = tijd in minuten na het aanbrengen van het drukverschil.

E = „stromingspotentiala” in m.V.

p_I = niveauverschil in c.m. der watermenisci in de kolven.

Dit niveauverschil veroorzaakt een correctie p_{II} c.m. van de kwikdruk.

P_{corr.} = druk gecorrigeerd voor het niveauverschil der watermenisci in c.m. kwik.

E/P = stromingspotentiala in m.V. per c.m. kwikdruk.

Tabel II

Brutodruk 30,15 c.M. kwik.

t	E	p _I	p _{II}	P _{corr.}	E/P
10	—982	+1,8	+0,13	30,28	—32,42
15	—980	+0,8	+0,06	30,21	—32,42
20	—976	—0,7	—0,05	30,10	—32,42
25	—972	—2,0	—0,15	30,00	—32,40
30	—970	—3,1	—0,23	29,92	—32,41

Tabel III

Gemiddelde waarden van E/P bij opeenvolgende persingen
in m.V. per c.m. kwikdruk.

—31,43 ± 0,04
—31,96 ± 0,05
—32,09 ± 0,05
—32,41 ± 0,01
—32,87 ± 0,03
—33,06 ± 0,01
—33,59 ± 0,03
—33,88 ± 0,04
—34,04 ± 0,02

Tabel IV

Gemiddelde waarden van E/P in m.V. per c.m. kwik bij
opeenvolgende persingen van

links naar rechts	rechts naar links
—33,06 ± 0,01	—34,44 ± 0,01
—33,59 ± 0,03	—34,90 ± 0,04
—33,88 ± 0,04	—35,07 ± 0,02
—34,04 ± 0,02	—35,26 ± 0,03

Deze waarden zijn verkregen bij een druk van 30 c.m. kwik, waaruit volgt voor de elektrodenpotentiaal: ± 17 m.V. zonder „gang”.

„Stromingspotentialen” aan verzilverd glas.

De eerste metingen op het gebied van de metaalcapillairen verrichtten we aan verzilverde glascapillairen.

De reiniging van de capillair geschiedde achtereenvolgens met warm chroomzuur, geconc. loog en sterk salpeterzuur, waarna we enige liters heet, gedestilleerd water doorzogen.

We verzilverden hierna door het volgende mengsel in de capillair te zuigen:

5 c.m.³ 10 % AgNO₃ opl.

5 c.m.³ 1,32 n NH₄OH opl.

5 c.m.³ van een oplossing, bereid door koken van 2 gr. AgNO₃ en 1,6 gr. Seignettezout in 100 c.m.³ water en affiltreren van het ontstane neerslag.

Met dit recept verkregen we fraaie zilverspiegels. Zij schenen, bij 900× vergroten in door- en op-vallend licht, een homogeen oppervlak te bezitten. Maar als we ze in scheve stand in de lichtbundel van het spleetultramicroscop bekeken, bleek het zilveroppervlak opgebouwd te zijn uit discrete deeltjes van ultramicroscopische grootte, waartussen het glas zichtbaar bleef. Bij vele malen achtereen verzilveren van hetzelfde oppervlak groeiden de partikeltjes tot ze elkander bereikten en een netwerk op het glas vormden. Echter verkregen we nooit een toestand van volledige bedekking. Het beeld in het ultramicroscop bleef dat van zilveren bergjes en ketens in een laagland van glas.

Om ons een idee te vormen omtrent het geleidingsvermogen van een dergelijk verzilverd oppervlak bepaalden we de weerstand van een, inwendig éénmaal verzilverd, glazen buisje van 0,4 c.m. diameter, waarin op tien c.m. van elkaar twee Pt elektroden ingesmolten waren; de weerstand bleek 50—80 Ω te bedragen.

Uit het geconstateerde uiterlijk vloeit voort, dat men aan verzilverde glascapillairen zeer waarschijnlijk een effect meet veroorzaakt door glas- en zilver-oppervlak samen. Hieruit zijn zeker geen elektrokinetische waarden voor een zilveroppervlak af te leiden.

Toch verrichtten we een serie metingen aan een verzilverde glascapillair om een algemene indruk te verwerven omtrent de gevolgen voor de elektrokinetische verschijnselen, voortvloeiend uit de verzilvering. Deze stemmen, zoals later zal blijken, kwalitatief overeen met de verschijnselen aan de platinacapillair. Het zilver beheerst dus het elektrokinetische beeld. Met zeer grote waarschijnlijkheid zullen we dan ook dezelfde verklaring mogen geven voor beide effecten.

Een zorgvuldig gereinigde glascapillair verzilverden we tien maal achtereen, waarna we de capillair kort met 1n NH₄OH wasten (om eventueel aanwezig Ag₂O op te lossen) en langdurig spoelden met uitgekookt gedestilleerd water. Hiermede vulden we ook de stromingspotentialcel ($\alpha = 1,87 \cdot 10^{-6}$ I⁻².t.).

Aan dit object deden we een meetreeks; twee heen- en weer-

persingen zijn, om het algemeen karakter te demonstreren, in tabel V en VI weergegeven.

Bij vergelijking, van deze cijferreeksen met die aan glas verkregen, vallen direct enige verschillen in het oog.

Op het tijdstip 0 schakelden we de druk van de ene kolf over op de andere. Op dit moment heerst nog de stromingspotential in de eerste richting. Bij de glascapillair is gebleken, dat dan zeer snel de stationnaire hydrodynamische stroming in de andere richting bereikt is. Ook het gevolg hiervan, nl. de stromingspotential was, reeds vóór de eerste meting kon plaats vinden, op zijn maximale waarde in de tegengestelde richting gekomen. Geheel afwijkend is echter het gedrag van de verzilverde glascapillair:

I. Meer dan een uur is nodig voor het bereiken van een, enigszins constante, overigens bijzonder kleine waarde van de „stromingspotential”. (Zie tabel V en VI.)

II. In tabel V is de asymmetrie van 9 m.V. van het verschijnsel zeer goed te verklaren uit het ongelijk zijn van de potential-sprongen aan de platinaelectroden (wier verschil de zogenaamde electrodenpotential vormt). Zeer sterke verbazing wekt dan tabel VI, verkregen één dag eerder met dezelfde opstelling. Deze resultaten kunnen we slechts begrijpen, indien we een electrodenpotential van ± 38 m.V. aannemen, welke bij persing van links naar rechts afgetrokken en bij persing van rechts naar links opgeteld moet worden bij de gemeten potentialen om de ware stromingspotential te berekenen.

Nooit is bij een glascapillair een dergelijke abrupte verandering van de potential-sprongen aan de electroden (welke verandering voort zou moeten vloeien uit veranderde gasbelading) geconstateerd.

III. Na afzetten van de druk bereikt de „electrodenpotential” slechts uiterst langzaam een enigszins constante eindwaarde. (Zie tabel VII.)

IV. Keren we, na drukafzetten, de capillair om in de stromingspotentialcel, dan verandert de „electrodenpotential”.

Plaatsen we de electroden samen in één kolf, dan vinden we weer een andere „electrodenpotential”. (Zie tabel VIII.) Deze laatste feiten vinden een ongedwongen verklaring als volgt:

De werkelijke electrodenpotential vinden we door de electroden in één kolf te zetten. Hij blijkt ± 3 m.V. te bedragen.

De potentiaalsprongen aan de uiteinden van de verzilverde capillair (deze zijn toch naar hun wezen ook als electroden op te vatten) naar de vloeistof zijn verschillend. Hun verschil bedraagt ± 108 m.V.

Al deze afwijkingen vinden we terug bij de platinacapillair. Ter wille van de overzichtelijkheid hebben we deze verschijnselen tezamen gevoegd, alhoewel we slechts de feiten, onder I en II vermeld, hadden opgemerkt, voor we het onderzoek met het fraaiere proefobject, de platinacapillair, aanvingen. Hierna verriichten we nog de proeven onder III en IV. Uit deze proeven mogen we besluiten, dat de verzilverde glascapillair analoog aan de platinacapillair reageert en we dus de verklaringen op bladz. 30 t.m. 33 gegeven, direct mogen toepassen op de verzilverde glascapillair.

Verzilverde glascapillair. Vulling uitgekookt gedestilleerd water.
Druk 54 c.m. kwik.

Tabel V

Stroming van
links naar rechts rechts naar links

t	E	t	E
0 min.	+13 m.V.	95 min.	+31 m.V.
5	-14	100	+12
15	-20,6	105	+ 3
25	-23,7	110	- 1
35	-26	125	- 6
47	-25	135	- 9
55	-28	145	-11
65	-29	155	-12
75	-29	170	-13
85	-31	180	-13
95	-31		

Tabel VI

Stroming van
links naar rechts rechts naar links

t	E	t	E
0 min.	+77 m.V.	125 min.	- 8 m.V.
5	+60	130	-35
10	+50	135	-48
15	+40	140	-51
20	+36	155	-58
35	+20	170	-63
50	+14	185	-66
65	+11	200	-68
95	+ 8		
125	+ 8		

t = tijd. E = „stromingspotential”.

Tabel VII

Verzilverde glascapillair. Vulling dubbel-gedestilleerd water.
Verloop van de potentiaal na drukafzetten (op tijdstip 0).

tijd	„str. pot.”	„electr. pot.”
0 min.	115 m.V.	
35		110 m.V.
1000		65
1150		53½
1350		48

Tabel VIII

Verzilverde glascapillair. Vulling dubbel-gedestilleerd water.
Aan de elektroden meten we een potentiaalverschil van
+3 m.V. indien de elektroden samen in één kolf staan
+110 m.V. met de gehele stromingspot. cel intact
—107 m.V. als we de capillair in de cel omkeren.

„Stromingspotentialen” aan platina.

Proefobject was een capillair van W. C. Heraeus (Hanau) als volgt gekenschetst:

Materiaal 99,9 % Pt.

Lengte 12,11 c.m.

Inwendige diameter $\pm 0,02$ c.m.

Gewicht 1,740 g.

Soortelijk gewicht 21,4.

Specifieke weerstand $\pm 0,107 \cdot 10^{-4}$ l²t⁻¹.

Uit deze gegevens berekenen we voor de weerstand van de platinacapillairwand $\pm 0,019 \Omega$.

Zou de formule van v. Smoluchowski (bladz. 3) toegepast mogen worden ter berekening van ζ uit de stromingspotentialen, aan deze platinacapillair te meten, dan kunnen we reeds vooraf een opmerking maken over de orde van grootte van de te verwachten potentialen.

Vullen we de stromingspotentiaalcel met gedestilleerd water ($\kappa \sim 10^{-6}$ l²t.) dan berekenen we het geleidingsvermogen van de capillairinhoud $\sim 10^{-10}$ l²t. Hieruit volgt $\omega \sim 10^{+12}$. Veronderstellen we, dat $\zeta_{\text{platina}} \sim \zeta_{\text{glas}}$, waarvoor we een zekere steun vinden in electrophoretische metingen, dan moet voor het zelfde drukverschil P gelden $E_{\text{platina}} : E_{\text{glas}} \sim 1 : 10^{12}$.

Aan Jena Gerätglas vinden we voor $P=8$ c.m. waterdruk $E=0,52$ V.

De stromingspotentiaal aan de platinacapillair zouden we onmeetbaar klein moeten verwachten. Pas bij 10^8 atm. zou hij enkele m.V. bedragen!

Deze semiquantitatieve beschouwing maakt onze verbazing begrijpelijk, toen we bij de eerste metingen aan deze platinacapillair onder 30 c.m. kwikdruk, gebruik makend van dubbel-gedestilleerd water als vulling, potentialen van 300—400 m.V. vonden. Zij schijnt tevens de, direct bij ons opkomende gedachte te rechtvaardigen: „De wandgeleiding treedt niet op”. Stellen we E evenredig met P in het gebied van 1 tot 30 c.m. kwikdruk dan vinden we $E_{\text{glas}} : E_{\text{platina}} = \pm 70 : 1$. Een factor 10^2 te klein (indien géén wandgeleiding optreedt) is eerder aanvaardbaar dan 10^{10} te groot, zoals volgens v. Smoluchowski berekend.

Nadere bestudering van het verschijnsel leerde ons echter spoedig drie afwijkingen zien t.o.v. het gedrag aan glas.

I. Was bij glas de stromingspotentiaal binnen de proeffout constant, bij platina konden we slechts een zweem van constantheid vinden. Dit geldt zowel voor vullingen van dubbel-gedestilleerd water (tabel IX, X en XI) als van $10^{-4}n$ KCl (tabel XII en XIII).

Mede in verband met later te bespreken proeven kunnen we drie, wezenlijk verschillende, typen van stromingspotentiaal-tijd krommen onderscheiden bij de platinacapillair:

- a) Een continu stijgend type. Voorbeeld tabel IX.
- b) Een kromme met een maximum. Tabel X en XII.
- c) Een kromme met een maximum en een minimum. Tabel XI en XIII.

Het eerste type vinden we vooral aan het begin van een reeks heen en weer persingen. Later treedt het tweede type op de voorgrond, zo nu en dan afgewisseld door een kromme met een maximum en een minimum.

II. Bij het dagen-achtereen herhaald heen en weer persen (per dag verrichtten we b.v. vier persingen van ieder twee uur) bepaalden we aan het begin van elke dag de zogenaamde electrodenpotentiaal (zie bladz. 14). Vertoonde deze bij glas doorgaans variaties van hoogstens enkele m.V. (tabel IV), bij de platina-capillair vertoonde hij de gekste sprongen (tabel XIV en XV).

III. Na opheffing van het drukverschil aan de uiteinden van de capillair daalt de stromingspotentiaal bij glas onmeetbaar snel tot de waarde van de elektrodenpotentiaal. Dit geschiedde bij de platinacapillair, gelijk de instelling van de stromingspotentiaal, veel langzamer (tabel XVI en XVII).

Deze afwijkingen brachten ons tot de volgende opvatting: Onze „stromingspotentiaal” is wel een potentiaal veroorzaakt door samenwerking van hydrodynamische stroming en ζ potentiaal, maar geen stromingspotentiaal in de gebruikelijke kolloidchemische zin des woords.

Tabel IX

„Stromingspotentiaal” aan platina. Vulling dubbel-gedestilleerd water. Brutodruk 40,00 c.m. kwik.

t	E	P_I	P_{II}	$P_{corr.}$	E/P
20	—350	+ 4,1	+0,30	40,30	8,69
30	—379	+ 2,1	+0,15	40,15	9,44
40	—394	+ 0,4	+0,03	40,03	9,84
50	—399	— 1,4	—0,10	39,90	10,00
60	—405	— 3,3	—0,24	39,76	10,18
70	—410	— 5,3	—0,40	39,60	10,36
80	—413	— 7,8	—0,57	39,43	10,47
90	—416	—10	—0,74	39,26	10,59

Tabel X

„Stromingspotentiaal” aan platina. Vulling dubbel-gedestilleerd water. Brutodruk 30,17 cm. kwik.

t	E	P_I	P_{II}	$P_{corr.}$	E/P
30	—272	+ 3,5	+0,26	30,43	8,94
40	—280	+ 2,3	+0,17	30,34	9,23
50	—283	+ 1,0	+0,08	30,25	9,36
60	—283	— 0,5	—0,04	30,13	9,39
70	—278	— 2,0	—0,15	30,02	9,26
80	—273	— 3,1	—0,23	29,94	9,12
90	—273	— 4,4	—0,32	29,85	9,15
100	—265	— 6,3	—0,46	29,71	8,92
110	—261	— 7,2	—0,53	29,64	8,81
120	—258	—10,4	—0,76	29,41	8,77

Tabel XI

„Stromingspotentialaai” aan platina. Vulling dubbel-gedestilleerd water. Brutodruk 30,17 c.m. kwik.

t	E	P _I	P _{II}	P _{corr.}	E/P
30	—292	+ 4,4	+0,32	30,49	9,58
40	—311	+ 3,1	+0,24	30,41	10,23
50	—314	+ 1,7	+0,13	30,30	10,36
60	—316	+ 0,5	+0,04	30,21	10,46
70	—313	— 1,1	—0,08	30,09	10,41
80	—305	— 2,5	—0,18	29,99	10,17
90	—304	— 3,7	—0,27	29,90	10,16
100	—299	— 5,1	—0,36	29,81	10,03
110	—298	— 6,6	—0,49	29,68	10,04
120	—302	— 8,5	—0,62	29,55	10,22
130	—307	—11,0	—0,81	29,36	10,46

Tabel XII

„Stromingspotentialaai” aan platina. Vulling 10⁻⁴n KCl. Brutodruk 30,17 c.m. kwik.

t	E	P _I	P _{II}	P _{corr.}	E/P
20	—115	+1,9	+0,14	30,31	3,79
30	—132	+0,7	+0,05	30,22	4,37
40	—139	—0,4	—0,03	30,14	4,61
50	—141	—2,0	—0,15	30,02	4,70
60	—140	—3,1	—0,23	29,94	4,68
70	—136	—4,8	—0,35	29,82	4,56
80	—130	—6,0	—0,44	29,73	4,37
90	—120	—7,8	—0,57	29,60	4,05

Tabel XIII

„Stromingspotentiaal” aan platina. Vulling $10^{-4}n$ KCl.
Brutodruk 30,17 c.m. kwik.

t	E	P_I	P_{II}	$P_{corr.}$	E/P
10	—91	+8,0	+0,59	30,76	2,96
20	—98	+6,1	+0,45	30,62	3,20
30	—99	+4,6	+0,34	30,51	3,24
40	—96	+3,2	+0,24	30,41	3,16
50	—93	+1,4	+0,10	30,27	3,07
60	—93	+0,3	+0,02	30,19	3,08
70	—95	—1,5	—0,11	30,06	3,16
80	—95	—2,9	—0,21	29,96	3,17
90	—96	—3,9	—0,29	29,88	3,21

Tabel XIV

Platinacapillair.

Potentiaalverschil aan het begin van opeenvolgende dagen
van meten.

Vulling $10^{-4}n$. KCl	15. 1. '36	—19 m.V.
	16. 1. '36	+40 m.V.

Tabel XV

Platinacapillair.

Potentiaalverschil aan het begin van opeenvolgende meetdagen.

Vulling $10^{-4}n$. KCl	28. 4. '36	+25 m.V.
	29. 4. '36	+87 m.V.
	30. 4. '36	+71½ m.V.
	1. 5. '36	+68 m.V.
	4. 5. '36	+14 m.V.
	5. 5. '36	+64 m.V.
	6. 5. '36	+18 m.V.

Tabel XVI

Platinacapillair.

Verloop van het potentiaalverschil na uitschakelen van het drukverschil. Vulling dubbel-gedestilleerd water.

„str. pot.”	pot. na drukuitsch.	tijd in min.
137 m.V.		0
	114 m.V.	2
	90	5
	52	10
	17	15
	7	20
	4½	25

Tabel XVII

Platinacapillair.

Verloop van het potentiaalverschil na uitschakelen van het drukverschil. Vulling 10⁻⁴ KCl oplossing.

„str. pot.”	pot. na drukuitsch.	tijd in min.
47½ m.V.		0
	44 m.V.	5
	43	10
	40	25
	39	45
	14	3960

Van een afwijking van de veronderstelde hydrodynamische laminaire stroming moeten we verwachten, dat zij geen 60 min. nodig heeft om tot volle ontwikkeling te komen.

Gelovend in een gedefinieerde ionenophoping (en dus ζ) aan het metaal-vloeistof grensvlak kunnen wij niet begrijpen, dat door de hydrodynamisch stationnaire stroming hiervan een, met de tijd veranderlijk, deel afgestroopt zou worden. Er zal dus, per tijdseenheid een constante hoeveelheid ionen aan de uitein-

den van de capillair arriveren. Ook de electriciteitsterugvloeiing door de capillairinhoud zal stationnair zijn.

De verandering van de potentiaal met de tijd zal zijn oorsprong moeten vinden in het electriciteitstransport door de capillairwand! Ook hiervan verwachten we niet, dat het verandert met de tijd. Een constant potentiaalverschil veroorzaakt in een bepaalde weerstand toch geen veranderlijke stroom? Inderdaad! Maar voor het optreden van deze stroom moet aan een bepaalde eis voldaan zijn.

Bij de electriciteitsterugvloeiing door de vloeistof bewegen zich de ionen zelve in het elektrische veld. Voor de terugvloeiing door de wand echter dienen de ionen zich te ontladen aan het platina, want dit transporteert wel electriciteit in de vorm van electronen maar niet als ionen.

Deze complicatie is door v. Smoluchowski niet in zijn formule tot uiting gebracht.

Allereerst moeten we ons afvragen welke ionen tot ontlading zullen komen aan het platinaoppervlak. Uit het buitenbelegsel van de dubbellaag voeren we door de hydrodynamische stroming ionen van een bepaald ladingsteken weg. De vloeistof in de kolf, waarin deze stroom uitmondt, verkrijgt hierdoor een hogere potentiaal van dit teken, de vloeistof in de andere kolf noodzakelijk een hogere potentiaal van tegengesteld teken. Nu treedt in de vloeistof in de capillair een potentiaalverval op. Slechts in het midden van de capillair heeft de vloeistof de oorspronkelijke potentiaal behouden, dat is de evenwichtspotentiaal t.o.v. de platinawand. Links en rechts hiervan vinden we tegengestelde afwijkingen van deze evenwichtspotentiaal. De natuur tracht de evenwichtstoestand weer te herstellen. Er zullen links en rechts van het midden ionen van onderling tegengesteld teken tot ontlading komen aan het platinaoppervlak en diengevolge vloeit electriciteit van punten van hogere potentiaal naar die van lagere door de wand: de wandgeleiding.

Bij het gebruik van dubbel-gedestilleerd water zal men in het buitenbelegsel van de dubbellaag H' of OH' ionen aantreffen (er is al niet anders aanwezig); deze zullen dan ook tot ontlading komen. Echter uit KCl -oplossingen zullen eerder H' en OH' ionen tot ontlading komen dan K' en Cl' ionen aangezien hun ontladingspotentiaal lager is. Het platinaoppervlak zal, vooral aan de

capillairuiteinden (hier is de afwijking van de evenwichtspotentiaal het grootst) bedekt worden met waterstof en zuurstof. Door de vloeistofstroming zullen de uiteinden van de platina-capillair worden tot elektroden van een knalgascel, welke kortgesloten is door de capillairwand. De gasbelading van de elektroden zal door de ionenontlading stijgen. En hierin vinden we, zoals blijken zal, zonder enige hulphypothese, slechts door nauwkeurige analyse van wat moet geschieden, een ongedwongen verklaring van de geconstateerde afwijkingen.

Alvorens dit na te gaan, zullen we ons de vraag voorleggen of we uit deze veronderstelling verschijnselen kunnen voorspellen. Dit toch vormt een grote steun voor de juistheid van onze hypothese.

Wat meten we eigenlijk aan de elektroden?

In eerste benadering kunnen we het systeem als volgt opvatten (zie fig. II):

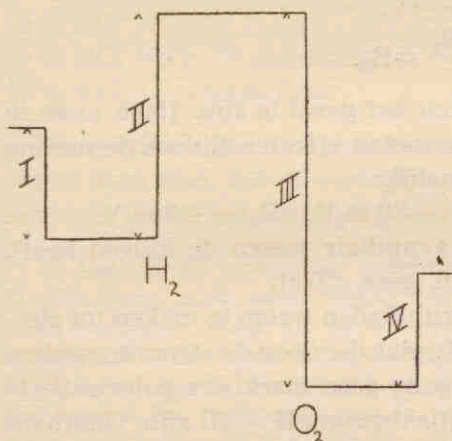


Fig. II.

In de linkse kolf bevinden zich een platinameetelectrode (welke een gedefinieerde constante potentiaalsprong I t.o.v. de vloeistof heeft) en een waterstofelectrode met potentiaalsprong II naar de vloeistof. Deze waterstofelectrode is door de capillairwand metallisch geleidend verbonden met een zuurstofelectrode (met potentiaalsprong III) in de andere kolf. In deze kolf vinden we ook weer een platinaelectrode

met een potentiaalsprong naar de vloeistof IV welke praktisch gelijk is aan die in de eerste kolf. De vloeistof in de kolven mag als aequipotentiaalruimte beschouwd worden.

Als „stromingspotentiaal” meten we nu:

$$I - II + III - IV.$$

Stellen we nu bij benadering $I = IV$ (zie hierover bladz. 14) dan blijkt, dat we als „stromingspotentiaal” dus de spanning van de knalgascel meten.

Wel willen we de aandacht er op vestigen, dat zeer waarschijnlijk aan de capillairuiteinden niet de volle potentiaalsprongen van waterstof- en zuurstof-electrode gemeten worden, maar deze grootheden verminderd met ζ , aangezien de hydrodynamische stroming het deel ζ van de totale potentiaalsprong wegneemt.

I. Met fig. II voor ons kunnen we direct het volgende voorspellen: De potentiaal, gemeten aan de platinaelectroden, moet veranderen, indien we de capillair (dus de sprongen II en III) omkeren. Na opheffing van het drukverschil verrichten we daarom de volgende experimenten:

a) We meten met de platinacapillair tussen de kolven de potentiaalsprong $E_1 = I - II + III - IV$.

b) Keren we de platinacapillair om dan meten we $E_2 = I - III + II - IV$.

c) Plaatsen we een glascapillair, gevuld met dezelfde vloeistof, als verbinding tussen de kolven, in plaats van de platinacapillair dan meten we $E_3 = I - IV$.

Nu moet zijn
$$\frac{E_1 + E_2}{2} = E_3.$$

Dit blijkt binnen de meetfout het geval te zijn. (Men moet in aanmerking nemen, dat de te meten effecten tijdens de meting veranderen.) We vonden namelijk:

$$E_1 = +37 \text{ m.V.} \quad E_2 = -30 \text{ m.V.} \quad E_3 = +3 \text{ m.V.}$$

Het omkeren van de glas capillair tussen de kolven heeft, zoals verwacht mocht worden, geen effect.

II. Indien we beide capillairuiteinden weten te maken tot electroden van zodanige capaciteit, dat de, door de stromingspotentiaal optredende, stroomdoorgang geen merkbare polarisatie te weeg brengt, dan zal de potentiaalsprong $II = III$ zijn. Onafhankelijk van de persrichting zullen we dan bij de „stromingspotentiaalmeting” als totaalspanning vinden $I - IV$: de constante electrodenpotentiaal. Ook deze conclusie laat directe controle toe. We kunnen de capillairwand tot een waterstofelectrode maken, welke vrij ongevoelig is voor enige stroomdoorgang, op tweeërlei wijze:

a) Door gasvormig waterstof in de vloeistof te leiden.

b) Door chinhydron aan de vloeistof toe te voegen.

In beide gevallen wordt het platina tot omkeerbare waterstof-electrode. We brengen een evenwichtsconcentratie waterstof op

het platina, in het eerste geval bepaald door de hoeveelheid opgelost waterstofgas in de vloeistof, in het tweede geval door de vaste verhouding chinon-hydrochinon. De electrodebelading wordt gebufferd door de, in verhouding, zeer grote hoeveelheid opgelost waterstofgas of chinhydron in de vloeistof (Tabel XVIII bevestigt onze opvatting.) Tegelijkertijd zijn natuurlijk ook de potentiaalsprongen I en IV in gelijke verhouding geëgaliseerd. In het geval 10^{-1} % chinhydron *) + $10^{-4}n$. HCl is de gemeten totaalpotentiaalsprong permanent = 0.

Tabel XVIII.

Platinacapillair.

Vulling van de cel	„Str. potentiaal”	Spec. geleid. verm. bij 25° C.
$10^{-4}n$ KCl + 10^{-3} % chinhydron	± 16 m.V.	1,63. 10^{-5} l-2t.
$10^{-4}n$ KCl + 10^{-1} % chinhydron	1—2 m.V.	1,96. 10^{-5} l-2t.
$10^{-4}n$ KCl	± 100 m.V.	1,49. 10^{-5} l-2t.
$10^{-4}n$ HCl + 10^{-1} % chinhydron	0 m.V.	
$10^{-4}n$ KCl + waterstofgas	± 6 m.V.	1,51. 10^{-5} l-2t.

Het specifiek geleidingsvermogen der oplossingen is vermeld om te doen zien, dat de verlaging van de „stromingspotentiaal” niet voortvloeit uit verhoging van deze factor.

*) Het, in dit onderzoek gebruikte, chinhydron bereidde W. J. Pfeiffer chem. cand. onder leiding van E. Havinga chem. drs. als volgt:

Hydrochinon werd uit 50 % azijnzuur omgekristalliseerd en gedroogd boven CaCl_2 en KOH; het hydrochinon werd vervolgens met $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en H_2SO_4 geoxydeerd tot chinon, de vloeistof geëxtraheerd met benzol. Na verdampen van de benzol vond waterdampdestillatie plaats. Het overgestoomde chinon werd gewassen met verdund azijnzuur en daarna nogmaals overgestoomd. We droogden het boven CaCl_2 en KOH.

Het chinhydron bereidden we door mengen van gefiltreerde aequimoleculaire aetherische oplossingen van hydrochinon en chinon, koelden met ijs, zogen af en wasten met aether uit.

Deze, enigszins omslachtige, reiniging pasten we toe om het chinhydron zo veel mogelijk vrij van polyvalente ionen te verkrijgen. De, normaal toegepaste, bereiding geeft een product, dat altijd deze ionen bevat ⁷³).

Wij danken genoemde collega's ook op deze plaats nogmaals hartelijk voor hun hulp.

Aan glas (zie bladz. 43) werd aangetoond, dat chinhydron een geringe stijging van de stromingspotentialen en dus van ζ geeft. De daling der gemeten potentialen zal niet aan veranderingen van ζ of α geweten mogen worden, maar aan het feit, dat we de complicatie's verbonden aan de term ω uitschakelen.

Wat betreft de proef met waterstofgas zij verwezen naar bladz. 35, aangezien hierbij een complicatie optreedt. De waarde van de „stromingspotentialen” bij de vulling met $10^{-4}n$ KCl + waterstofgas is slechts vermeld om de kwalitatieve bevestiging van onze hypothese te demonstrenen.

III. Een derde steun voor onze theorie vinden we in de experimenten, beschreven op bladz. 42.

Indien namelijk de door ons gevonden effecten op rekening van ontlading aan de metaalwand geschreven mogen worden, moeten we alle verschijnselen kunnen nabootsen met de volgende opstelling:

Men neme een stromingspotentialcel met een glascapillair, plaatse naast de „meetelectrode” in elke kolf nog een platina-blikje. Verbinden we deze blikjes onderling door een kortsluitdraad, dan zullen zij de platinacapillair imiteren. Ook deze conclusie vonden we volledig bevestigd.

De laatste experimenten bieden ons tevens de fraaie mogelijkheid een volledige scheiding te bewerkstelligen van de invloeden der toevoegsels op ζ en α enerzijds en ω anderzijds.

Gaan we nu over tot de verklaring van de gevonden verschijnselen.

Verklaring van afwijking III (tabel XVI en XVII).

Na opheffing van het drukverschil aan de capillairuiteinden zal de knalgascel zich door de capillairinhoud ontladen. Ten gevolge van de zeer hoge weerstand van deze vloeistofkolom vindt de ontlading uiterst langzaam plaats, altijd evenredig met het momentaan heersende potentialverschil. De potentialen daalt dus geleidelijk en nadert asymptotisch tot de ware elektrodenpotentialen (welke slechts voortkomt uit het ongelijk zijn van de potentialen I en IV).

Tevens zal de E.M.K. dalen, omdat de gasbelading door diffusie daalt!

Ook kan depolarisatie tengevolge van diep in de electrode aanwezig gas zijn invloed doen gelden op het verlopen van het potentiaalverschil na drukafzetten. Hierdoor is zelfs de mogelijkheid niet uitgesloten, dat het potentiaalverschil omkeert van teken. Eindigen we een meetreeks b.v. met een kortstondige persing van links naar rechts, dan heeft zich rechts een oppervlakkige waterstof- en links een oppervlakkige zuurstof-electrode gevormd. Is er echter, tengevolge van de voorafgaande persing links een grote hoeveelheid waterstof en rechts zuurstof in de elektroden opgehoopt, dan kunnen we ons zeer goed indenken, dat bij evenwichtinstelling tussen het inwendige en het oppervlak links uiteindelijk een waterstof- en rechts een zuurstof-electrode ontstaat. Het potentiaalverschil keert dus van teken om. Op deze omkeer van teken is de ontlading gesuperponeerd. Deze zien we zich normaal uiten, als de depolarisatie verwaarloosbaar geworden is, in een daling van de „electrodenpotential”. Een voorbeeld hiervan geeft onderstaande tabel XIX.

Tabel XIX.

tijd in min.	„strom. pot.”	„electr. pot.”
0	—11 m.V.	
15		—3 m.V.
30		+6
45		+7
60		+7
75		+5
90		+3

Verklaring van afwijking II (tabel XIV en XV).

Deze volgt direct uit de vorige:

Aan het begin van elke dag meten we eigenlijk weer het potentiaalverschil van de knalgascel. Heeft hij zich reeds ver ontladen, dan is zijn E.M.K. klein en ligt dicht bij de werkelijke elektrodenpotential. Is hij nog slechts weinig ontladen, of hebben we de vorige dag beëindigd met een zeer intensieve gasbe-

lading, door zeer langdurig persen in één richting, dan vinden we nog een vrij grote E.M.K.

Afhankelijk van de richting van de laatste vloeistofstroming op de vorige dag, is de gasbelading:

links zuurstof — rechts waterstof of
links waterstof — rechts zuurstof

Geven we de totaalpotentiaalsprong in het eerste geval een positief teken, dan verkrijgt hij in het tweede geval een negatief teken (zie fig. II).

De schijnbare „electrodenpotentiaal” tengevolge van deze rest-gasbelading kan dientengevolge ook positief of negatief teken hebben (tabel XIV).

Ter bespreking van afwijking I zullen we ons eerst de vraag voorleggen, hoe we het electrokinetische teken van de wand kunnen afleiden uit de som der polarisatiepotentialen.

Geïdealiseerd kunnen we het verschijnsel als volgt voorstellen:

Vóór het persen zijn alle potentiaalsprongen even groot (fig. III).

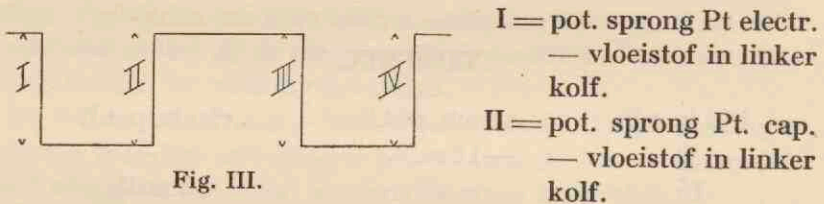


Fig. III.

III = pot. sprong Pt. cap. — vloeistof in rechter kolf.

IV = pot. sprong Pt electr. — vloeistof in rechter kolf.

We persen nu vloeistof van links naar rechts. Bij een negatieve ζ wordt het rechter capillaireinde tot waterstofelectrode. (De hydrodynamische stroom voert positieve ionen aan.) Zijn potentiaal t.o.v. de vloeistof daalt. De linker electrode wordt zuurstofelectrode. Zijn potentiaal zal dientengevolge stijgen t.o.v. de vloeistof. Het resultaat stelt fig. IV graphisch voor.

De potentiaalsprongen van de meetelectroden veranderen niet, omdat hier geen stroomdoorgang plaats vindt.

Tengevolge van de polarisatieverschijnselen meten we een potentiaalsprong tussen de electroden, naar richting gelijk aan die, welke we zouden vinden bij de werkelijke stromingspotentiaal.

In de tabellen hebben we het potentiaalverschil tussen de elec-

troden, hetwelk in den beginne ten onrechte als zuivere stromingspotentiaal beschouwd werd, zodanig teken gegeven, dat het overeenstemt met het elektrokinetische teken van de wand ten opzichte van de vloeistof. Dit geschiedt altijd bij stromingspotentiaalmetingen; aangezien in $\frac{E}{P} = \frac{D \zeta}{4 \pi \eta \kappa}$ alle factoren positief teken hebben, moeten E en ζ in teken overeenstemmen.

Uit de tabellen IX, X, XI, XII, XIII volgt dus allereerst, dat de elektrokinetische potentiaal van platina t.o.v dubbel-gedestilleerd water en $10^{-4}n$ KCl negatief is.

Omladingsverschijnselen aan de platinawand zullen zich, gelijk bij een echte stromingspotentiaal, manifesteren in een omkeren van de polarisatiepotentialen.

Ook de potentiaalsprong, aan de meetelektroden gemeten, verandert dientengevolge van teken.

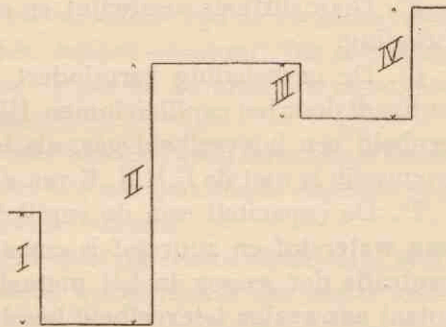


Fig. IV.

Verklaring van afwijking I (tabel IX t.m. XIII): het niet constant zijn van de „stromingspotentiaal”.

Hiertoe dienen we ons de vraag te stellen, waardoor de grootte van de potentiaalsprongen II en III in fig. IV bepaald wordt.

In eerste benadering mogen we de electrolytconcentraties in beide kolven constant beschouwen. Was dit niet het geval, dan zou, zelfs indien de capillairuiteinden volledig onpolariseerbaar waren, een E.M.K. van een concentratieelement optreden, hetgeen niet het geval is. Slechts de hoeveelheden waterstof en zuurstof op de uiteinden van de capillair bepalen de E.M.K. van de knalgascel.

Laten we dus allereerst trachten iets af te leiden omtrent deze quantiteiten en daarna uit deze grootheden iets over de E.M.K.

Wij gaan hiertoe uit van de volgende veronderstellingen:

1°. De waterstof en zuurstof geven aanleiding tot de, thermodynamisch te berekenen, electromotorische kracht van de knalgascel.

2°. De electrokinetische potentiaal verandert niet door de ont-
lading.

3°. Tengevolge van de constante electrokinetische potentiaal
en hydrodynamische stroming komen per tijdseenheid a ionen
aan het capillairuiteinde vrij.

4°. Deze ionen ontladen zich momentaan aan de capillair-
wand.

5°. Door diffusie verdwijnt er een deel x van de totale gas-
belading.

6°. De gasbelading vermindert, doordat de knalgascel zich
ontlaadt door het capillairlumen. Hierdoor verdwijnt er per tijds-
eenheid een hoeveelheid gas, als ionen in de oplossing, welke
evenredig is met de E.M.K. E van de knalgascel.

7°. De capaciteit van de capillairuiteinden tot het opnemen
van waterstof en zuurstof is constant. We mogen dus de con-
centratie der gassen in het metaal als recht evenredig met de
totaal aanwezige hoeveelheid beschouwen.

8°. De ontlading van H^+ ionen houdt in het tegelijkertijd ont-
laden van OH^- ionen aan het andere uiteinde van de capillair.
De zuurstofhoeveelheid is dus een functie van de waterstofbe-
lading. In meest algemene vorm mogen we dan ook $E = \varphi(c_1)$
schrijven, waarin $c_1 =$ totale belading van een uiteinde met
waterstofgas uitgedrukt in atomen.

Voor een belading c geldt nu:

$$\frac{dc}{dt} = a - xc - bE \quad (1)$$

waarin b de evenredigheidsfactor uit voorwaarde 6 voorstelt.
Aangezien E een functie van c is mogen we omgekeerd stellen:

$$c = \psi(E) \quad (2)$$

Uit (1) en (2) volgt:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{a - x\psi(E) - bE}{\psi'(E)}$$

$$\frac{d^2E}{dt^2} = \left[-\frac{a\psi''(E)}{\psi'^2(E)} - x \frac{\psi'^2(E) - \psi(E) \cdot \psi''(E)}{\psi'^2(E)} - b \frac{\psi'(E) - E \cdot \psi''(E)}{\psi'^2(E)} \right] \frac{dE}{dt}$$

Wordt op een bepaald tijdstip $\frac{dE}{dt} = 0$, dan worden ook alle hogere differentiaalquotienten $= 0$. Er treedt dus geen maximum of minimum op in de E.M.K. van de knalgascel.

De E.M.K. wordt constant voor:

$$0 = a - xc - bE$$

hetgeen echter pas voor $t = \infty$ het geval is. We naderen deze belading asymptotisch, zodat na een zekere tijd de veranderingen zeer gering worden: De E.M.K. schijnt constant! Dit is ook de reden, dat Smith en Reyerson ⁴⁶⁾ pas na 24 uren een constante „stromingspotential” vonden.

Bezien we in het licht van deze beschouwing onze experimenten, dan kunnen we zeggen, dat een pas gereinigde capillair aan onze veronderstellingen schijnt te voldoen.

Mettertijd treden afwijkingen op (type b en c bladz. 21). Welke veronderstelling is onjuist, of wordt tijdens het experiment onjuist?

Ongetwijfeld bereikt de zuurstofelectrode niet zijn evenwichtspotential t.o.v. de vloeistof ⁶⁶⁾. Hij blijft er a l t i j d beneden.

Tegen onze tweede veronderstelling zijn echter grote bezwaren aan te voeren:

Al spraken we in onze mathematische afleiding telkens van capillairuiteinden, reeds op bladz. 26 stipten we aan, dat de ontlading aan de wand over de gehele capillairlengte plaats vindt, al moge hij dan aan de uiteinden het sterkst zijn. Over de gehele lengte treedt een verandering van ε op en met de verandering van ε gaat een verandering van ζ hand in hand.

Bij de ontwikkeling van deze idee komen de onderzoekingen uit de school van Frumkin ons prachtig te hulp:

Zij hebben eensdeels onderzocht het gebeuren aan platinaelectroden, oorspronkelijk verzadigd met waterstof, welke zij door anodische polarisatie langzamerhand met zuurstof opladen ^{67, 68 en 69)}, andersdeels platinasolen, waarin waterstof of zuurstof werd geleid ^{70 en 71)}. Hun conclusie luidt:

bij sterke waterstofbelading is ζ negatief;

bij sterke zuurstofbelading is ζ ook negatief;

in het tussenliggend gebied is ζ positief, d.w.z. in verdunde oplossingen van HCl, H₂SO₄, KOH.

Ook wij hebben een onderzoek ingesteld naar de invloed van

de gasbelading van de capillair op de electrokinetische potentiaal, welks teken we kunnen afleiden uit de optredende polarisatie (de schijnbare stromingspotentiaal).

Hiertoe gingen we als volgt te werk:

We reinigden de capillair zeer langdurig met chroomzuur en gedestilleerd water; vulden de stromingspotentiaalcel en bepaalden het teken van de „stromingspotentiaal” van deze zuurstofbeladen platinawand. Dit bleek een electrokinetisch negatieve wand te zijn. Hierna persten we met stikstof alle vloeistof in één kolf en leidden daarna waterstof door de cel. Zodoende vult men de gehele stromingspotentiaalbron met waterstof en laat het gas er langzaam doorheen stromen.

De moeilijkheid is nu, juist in het gebied van positieve ζ de waterstoftoevoer te onderbreken.

Zoals uit de proeven van Frumkin ⁶⁸⁾ blijkt is de capaciteit van de dubbellaag in dit gebied veel kleiner dan in de gebieden met negatieve ζ . Om deze reden platineerden we de capillair inwendig volgens het voorschrift van Lummer en Kurlbaum; hierdoor neemt de capaciteit sterk toe en is de opgenomen hoeveelheid waterstof aan wijdere grenzen gebonden. Door deze grotere capaciteit is de, door polarisatie ontstane, potentiaal-sprong niet vergelijkbaar met die aan de ongeplatineerde capillair.

Waarschijnlijk tengevolge van een zekere asymmetrie, voortvloeiend uit de eenzijdige inleiding van waterstof, superponeert zich op de „stromingspotentiaal” een, praktisch gesproken, constante potentiaal welke ontstaat door asymmetrische belading van electroden en capillairuiteinden. Dit blijkt uit het omkeren van de capillair ten opzichte van de electroden, welke handeling de storende potentiaal sterk verandert, echter aan het verschijnsel van de „stromingspotentiaal” (de optredende verandering in de potentiaalsprongen door de ionenontlading aan de capillair) niets verandert.

Is de capillair door een geschikte waterstofopneming in het gebied van positieve ζ gekomen, dan moet een verder doorgezette waterstoftoevoer leiden tot het ontstaan van een negatieve electrokinetische potentiaal.

Tabel XX bevestigt de opvatting van Frumkin en toont ons, dat we deze tekenomkeer in aanmerking moeten nemen bij de interpretatie van onze experimenten.

Tabel XX

Omlading van de platinacapillair door waterstofgas.

Vulling	Druk in c.m. kwik	Tijdsduur H ₂ doorleiden in min.	„strom. pot.“
10 ⁻⁴ n KCl	30 c.m.	niet bepaald	+20 m.V.
10 ⁻⁴ n KCl	„	niet bepaald	+14 m.V.
10 ⁻⁴ n HCl	„	0	-10 m.V.
		120	+23 m.V.
		120+210	+50 m.V.
		120+210+330	-24 m.V.
		120+210+330	-18 m.V.*
10 ⁻⁴ n HCl	„	0	- 9 m.V.**
		40+120+300	+32 m.V.**
		40+120+300+360	-17 m.V.**

Met deze uitkomst kunnen we de afwijkende typen b en c op bladz. 21 verklaren en wel als volgt:

We begonnen de meetreeks met een gereinigde capillair welke dientengevolge een O₂ belading had. Door deze zuurstofbelading bestaat er een negatieve ζ . De daaruit volgende polarisatie treedt ook op (zie bladz. 22, 23 en 32) bij stroming van de vloeistof.

Bij de eerste persingen vermeerderen en verminderen we de zuurstofbelading, zonder een zodanige gasbelading te bereiken, dat we in het overgangsgebied met positieve ζ komen.

Telkenmale echter als we aan een bepaalde helft van de capil-

*) Deze meting volgde direct op de vorige na omkering van de capillair in de stromingspotentialbron ter uitschakeling van de boven besproken asymmetrie. Het binnendringen van O₂ in de cel verklaart de daling van de optredende polarisatieeffecten (welke we als stromingspotential meten).

**) Deze proeven verrichtten we met extra zuivere waterstof om invloeden van verontreinigingen in het, langs electrolytische weg bereide, gas uit te sluiten. We leidden hiertoe de waterstof door wasflessen met achtereenvolgens $\frac{1}{10}$ mol. HgCl₂ opl., geconc. KMnO₄ opl., alkalische pyrogallol (1½ gram pyrogallol in 25 c.m.³ 4n KOH), $\frac{1}{10}$ n H₂SO₄, gevolgd door tweemaal wassen met gedestilleerd water. Tussen wasflessen en stromingspotentialcel schakelden we een groot wattenfilter om mogelijk aanwezige waterdruppeltjes uit de gasstroom weg te nemen.

lair waterstof ontladen zal een deel hiervan diep in het metaal doordringen. Bij de volgende belading met zuurstof zal de waterstof, aan het oppervlak, tot water geoxydeerd worden, niet echter alle diep in het metaal aanwezige waterstof. Hiervan blijft een deel behouden. Dit spel herhaalt zich vele malen. De gehele capillair wordt, door deze plaatsvindende waterstofophoping langzaam maar zeker van een met zuurstof bedekte tot een met waterstof bedekte capillair. Niet alle delen van de capillair zullen deze metamorfose even snel ondergaan, omdat niet overal evenveel ionen per tijdseenheid tot ontlading komen.

Na een zeker aantal persingen is de zuurstofbelading zoveel gedaald, dat het volgende verschijnsel optreedt:

Tijdens het persen kunnen we het punt bereiken, dat aan het einde van de capillair zo veel waterstof ontladen is geworden, dat dit gedeelte een positieve ζ vertoont. Het voorste deel van de capillair heeft nog een negatieve ζ . De hydrodynamische stroming voert hiervan positieve ionen af. Deze ontladen zich reeds aan het begin van het deel met positieve ζ , aangezien ze hier in een gebied komen, waarin ze niet meer in evenwicht met de wand zijn. Hierdoor breidt het gebied met positieve ζ zich verder naar het midden van de capillair uit. Aan het einde van de capillair echter komen negatieve ionen vrij tengevolge van de, hier aanwezige, positieve ζ . Deze ionen verlagen bij hun ontlading de waterstofbedekking van dit einde. Dientengevolge stijgt hier de potentiaalsprong capillaireinde-vloeistof met het gevolg, dat de „stromingspotential” daalt (zie bladz. 33). Zodoende treedt het maximum in de E-t kromme op. Het deel met positieve ζ groeit naar het midden van de capillair aan, maar neemt aan het uiteinde af door de ontlading van de ionen, welke de vloeistofstroom van zijn oppervlak meevoert. Het verplaatst zich als geheel naar het begin van de capillair. Doordat de hydrodynamische stroming negatieve ionen afvoert van het oppervlak van dit deel, schept het zelve de mogelijkheid, dat achter zich weer een gebied optreedt met negatieve ζ , hetwelk positieve ionen afgeeft, welke weer de polarisatiepotential doen stijgen door hun ontlading. Zo zouden gebieden met positieve en negatieve ζ elkander opvolgen, elk voor zich in zich dragend de kiem van zelfvernietiging. We zouden een E-t kromme verwachten welke oscilleert.

Deze verklaring is slechts te aanvaarden, indien wij tevens onderstellen, dat de hydrodynamische stroming de ionen verder meevoert dan het punt, waar hun concentratie niet meer in evenwicht is met de wand. Ware dit niet het geval, dan zou slechts een gebied bereikt kunnen worden, dat gekenmerkt is door het ontbreken van een electrokinetische potentiaal.

We vinden echter in het werk van Frumkin en Šlygin ⁶⁸⁾ nog een tweede mogelijkheid tot verklaring van het optredende maximum en minimum.

Aangezien zij aan hun platinaelectroden depolarisatie van het zwak anodisch gepolariseerde oppervlak waarnemen door waterstofgas, dat diep in de electrode aanwezig is, moeten wij ons afvragen, hoe zich in onze experimenten een zodanige depolarisatie manifesteren zal.

Deze depolarisatie zal zich des te sterker doen gevoelen naar mate de gasbelading van het oppervlak meer afwijkt van de belading, welke in evenwicht is met de dieper gelegen lagen. De hoeveelheid gas in het inwendige wordt bepaald door de voorgeschiedenis van het beschouwde oppervlak. (In ons geval dus door de voorafgaande persing.) Naarmate we nu tijdens een persing meer zuurstof op het oppervlak brengen neemt de depolarisatie tengevolge van de, in het inwendige aanwezige waterstof toe. De depolarisatie vertoont echter een maximum, omdat hij een verkleining van de waterstofconcentratie veroorzaakt, welke vermindering gepaard gaat met kleiner wordende depolarisatie.

Is deze maximale depolarisatie zo sterk, dat hij tijdelijk een verlaging van de oppervlakkige zuurstofbedekking tengevolge heeft, dan zal deze zuurstofbelading en daarom ook de polarisatiepotentiaal een maximum en minimum doorlopen, waarna de normale stijging weer optreedt, omdat het evenwicht tussen de gasbeladingen van het oppervlak en de dieper gelegen lagen door de depolarisatie hersteld is.

Door middel van welk experiment kunnen we uit deze twee mogelijke verklaringen de meest juiste kiezen? De beschouwingen zelve wijzen ons de weg:

Uitgaande van een capillair, beladen met zuurstof, zal de invloed van gebieden met positieve ζ waarneembaar zijn aan het uiteinde, waar waterstof ontladen wordt; depolarisatie zullen we echter moeten constateren aan het uiteinde, waar zuurstof

zich ontleedt (waar de vorige persing waterstof opgehoopt heeft), aangezien slechts van waterstof depolariserende werking verwacht mag worden. In de meting van de potentiaalsprongen aan de uiteinden van de capillair afzonderlijk, hebben we het middel om te beslissen tussen de twee mogelijkheden.

Het experiment leert ons, dat we beide oorzaken aanwezig moeten veronderstellen. In een meetreeks met dubbel-gedestilleerd water vonden we de eerste maxima aan de waterstofkant (zie tabel XXI); bij $10^{-4}n$ KCl oplossingen vonden we bij zeer lang voortgezet persen juist de maxima aan de zuurstofkant (zie tabel XXII).

We willen er uitdrukkelijk op wijzen, dat geen conclusies getrokken mogen worden uit de grootte van de potentiaalsprongen in tabel XXI en XXII, aangezien deze gedeeltelijk door de willekeurige (maar beiderzijds practisch gelijke) potentiaalsprong meetelectrode-vloeistof bepaald wordt. De meetelectroden (met hun potentiaalsprongen I en IV in fig. II op bladz. 27) fungeren namelijk als standaardelectroden bij deze meting. Trekken we de, in de tabellen vermelde, potentiaalsprongen van elkaar af, dan verkrijgen we de „stromingspotentiaal”.

Tabel XXI

Potentiaalsprongen aan de platinacapillairuiteinden.

Vulling dubbel-gedestilleerd water. Druk 30 c.m. kwik.

Tijd in min. Pot. sprong van het einde waar naar toe geperst wordt Pot. sprong einde waar vandaan geperst wordt

0	— 47 m.V.	— 43 m.V.
10	—254	+107
25	—247	+146
40	—247	+167
55	—250	+184
70	—253	+195
85	—260	+202

Tabel XXII

Potentiaalsprongen aan de platinacapillairuiteinden.

Vulling $10^{-4}n$ KCl oplossing. Druk 30 c.m. kwik.

Tijd in min.	Pot. sprong van het einde waar naar toe geperst wordt	Pot. sprong einde waar- vandaan geperst wordt
0	+10½ m.V.	—64 m.V.
15	—37	—14
25	—38	—11½
35	—40	—16
45	—43	—27
55	—45	—31
65	—45	—37
75	—45	—40

*Bepaling van de omladingsconcentraties met
meerwaardige ionen.*

Konden we aan de platinacapillair geen stromingspotentiaalmetingen verrichten tengevolge van de optredende polarisatie, wel mocht verwacht worden nauwkeurig de concentratie te kunnen bepalen, waarbij $\zeta = 0$ is, aangezien hierbij geen ionen door de hydrodynamische stroming worden getransporteerd en dus geen polarisatie optreedt.

Echter bleken de gevonden isoelectrische concentraties niet reproduceerbaar te zijn. Dit is ook zeer goed begrijpelijk, aangezien onze reinigingsmethodiek geen reproduceerbare gasbelading geeft. Dientengevolge is de ζ en de omladingsconcentratie na elke reiniging anders.

We trachten nu ζ vast te leggen door na reiniging met chroomzuur en gedestilleerd water de capillair te doorspoelen met $10^{-4}n$ HCl + 0,1 % chinhydron, omdat ons gebleken is, dat we hiermede alle elektrische ongelijkheden van het platinaoppervlak kunnen wegnemen.

Hierna verdrongen we het chinhydron-zoutzuurmengsel met de thorium- of aluminium-nitrat bevattende oplossingen. Ook dit leverde niet het gewenste resultaat aangezien de, in de thorium- en aluminium-nitrat aanwezige zuurstof de door het chinhydron-zoutzuur gedefinieerde gasbelading veranderde.

Daarom namen we proeven met uitgekookt water, waarin we niet alleen het aluminium- of thorium-nitrat oplosten, maar ook nog zoveel chinhydron (0,01 %), dat nog juist de polarisatieverschijnselen voldoende duidelijk waren te meten. Deze oplossingen ontgasten we nogmaals in vacuo. Maar zelfs met deze voorzorgen werden nog geen scherp reproduceerbare resultaten verkregen. Tevens waren de isoelectrische concentraties zeer laag. Mogelijk veroorzaakt het chinhydron een waterstofgasbelading, welke een zeer kleine ζ oplevert (dicht liggend bij het gebied met positieve ζ) en kunnen sporen zuurstof bij het in elkaar zetten van de stromingspotentiaalcel reeds een funeste invloed oefenen.

We keerden daarom terug tot een capillairoppervlak, dat we na reiniging enige tijd met de lucht in aanraking lieten en bepaalden hieraan de omladingsconcentraties.

We vonden voor $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ omlading bij $2\text{-}8 \cdot 10^{-6}$ molair, voor $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bij $\pm 10^{-7}$ molairoplossingen. Voor het potentiaalbepalende Pt^{+++} ion vonden we geen omladingspunt. Zelfs in 10^{-3} molair PtCl_4 oplossing bleek de platinawand nog electrokinetisch negatief te zijn.

Experimenten met de glascapillair en hulpelectroden.

In onze beschouwingen naar aanleiding van de resultaten van onze proeven met de platinacapillair hebben we reeds als een der consequenties van onze gedachtengang aangestipt, dat de verschijnselen aan de platinacapillair waargenomen, nagebootst moeten kunnen worden door middel van twee kortgesloten platinablikjes in de kolven van een stromingspotentiaalcel met glascapillair (vgl. blz. 30).

Plaats men de hulpelectroden in de kolven van de stromingspotentiaalcel, dan blijken de verschijnselen kwalitatief niet reproduceerbaar te zijn.

Dr. J. Hoekstra was zo vriendelijk onze aandacht te vestigen op de mogelijkheid, dat waterstofgas van de hulpelectrode naar de meetelectrode zou kunnen diffunderen. Waar onze meet- en hulp-electroden met dunne platinadraadjes in glas waren ingesmolten en zich dicht bij elkaar bevonden, is het zeer goed mogelijk, dat bij opeenvolgende meetreeksen de onderlinge stand van meet- en hulp-electroden gewijzigd is. Enkele proeven, speciaal

in deze richting gedaan, versterkten onze opvatting. We volgden dan ook de raad van Dr. Hoekstra, waarvoor we hem gaarne op deze plaats nogmaals hartelijk danken, en construeerden een apparaat, zoals in fig. V schematisch voorgesteld is.

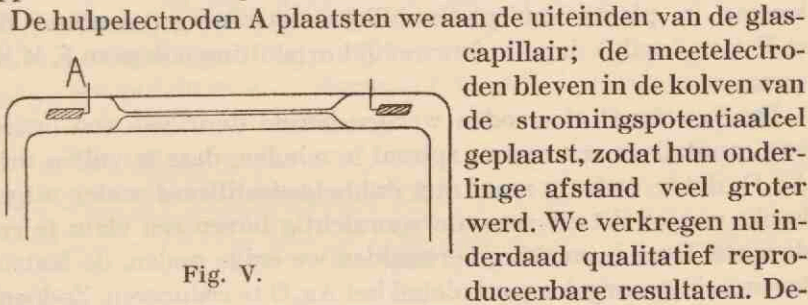


Fig. V.

De hulpelectroden A plaatsten we aan de uiteinden van de glascapillair; de meetelectroden bleven in de kolven van de stromingspotentiaalcel geplaatst, zodat hun onderlinge afstand veel groter werd. We verkregen nu inderdaad kwalitatief reproduceerbare resultaten. Deze opstelling biedt het grote voordeel, dat we eerst de stromingspotentiaal kunnen meten en daarna de effecten van de wandgeleiding nabootsen door kortsluiting van de elektroden A.

Van alle veranderingen, zoals verhoging van de electrolytconcentratie, toevoegen chinhydron enz. kunnen we de afzonderlijke invloeden nagaan, welke zij hebben op het geleidingsvermogen en de electrokinetische potentiaal enerzijds (tot uiting komend in de stromingspotentiaal) en de wandgeleiding en polarisatie anderzijds.

Bij kortsluiting van de hulpelectroden vinden we alle aan de platinacapillair waargenomen verschijnselen, behoudens de maxima en minima in de E-t kromme, terug.

I. Keren we na een persing met kortgesloten hulpelectroden de capillair (en uitteraard tegelijk de hulpelectroden) om, dan keert het potentiaalverschil om van teken:

$$E_1 = -230 \text{ m.V.} \quad E_2 = +290 \text{ m.V.} \quad E_3 = +30 \text{ m.V.}$$

(Zie bladz. 28.)

II. Met $10^{-4}n$ HCl vinden we een ware stromingspotentiaal:

$$E/P = -16,3 \text{ m.V./c.m. kwik.}$$

III. Met $10^{-4}n$ HCl + 0,1 % chinhydron: $E/P = 17,3 \text{ m.V./c.m. kwik}$. Sluiten we met deze vulling de hulpelectroden A kort dan daalt de E.M.K. momentaan tot 0.

Na opheffen van de kortsluiting herstelt zich de stromingspotentiaal van 520 m.V. binnen de tijd nodig voor een meting.

Schakelen we nu het drukverschil aan de uiteinden van de capillair uit, dan daalt de ware stromingspotentiaal onmeetbaar

snel tot 0 (aangezien alle platinablikjes door het HCl-chinhydronmengsel een nauwkeurig gelijke potentiaal ten opzichte van de vloeistof hebben).

Gebruiken we Ag—Ag₂O elektroden in verzadigde AgOH oplossing in plaats van platinablikjes (stromingspotentiaal 65 m.V./c.m. kwik.) dan vinden we bij kortsluiting ook geen E.M.K. meer.

De Ag—Ag₂O elektroden werden bereid door van een draad van muntzilver een nauwe spiraal te winden, deze te vullen met Ag₂O, dat ± twintig maal met dubbelgedestilleerd water uitgekookt was en dit zilveroxyde voorzichtig boven een vlam te reduceren. Deze bewerking herhaalden we enige malen, de laatste keren echter zorg dragend niet al het Ag₂O te reduceren. Zodoende verkregen we een innig mengsel van Ag en Ag₂O.

IV. Na uitschakelen van het drukverschil aan de uiteinden van de capillair daalt het potentiaalverschil bij kortgesloten hulpelektroden langzaam. (Zie tabel XXIII.)

V. Wat betreft de E-t krommen moeten we opmerken, dat slechts voortdurend stijgende potentiaalsprongen geconstateerd werden. Ook in de potentiaalsprongen van de hulpelektroden afzonderlijk vonden we geen extreme waarden. Tabel XXIV geeft hiervan een voorbeeld. Hieruit kunnen we dus geen steun putten voor de veronderstelling, als zou depolarisatie een rol spelen. (Zie bladz. 39.)

Toch slaagden we er in op de volgende wijze een aanwijzing voor het optreden hiervan te verkrijgen:

Na langdurig persen van achter naar voor verkreeg de voorste meetelektrode een potentiaal van +95 m.V. ten opzichte van de achterste meetelektrode. Nu keerden we de persrichting om, het potentiaalverschil keerde ook om van teken. Kort hierna werd het drukverschil tussen de capillairuiteinden uitgeschakeld. Op dit moment bedroeg de bovengenoemde potentiaalsprong —14 m.V. Hierna daalde het potentiaalverschil niet langzaam tot 0 maar keerde weer om van teken en steeg zelfs tot +32 m.V. Gelijktijdig maten we de potentiaalsprongen van de capillaireinden afzonderlijk. Hieruit bleek ook, dat de potentiaal van de voorste hulpelektrode naar de vloeistof na uitschakelen van het drukverschil sterk daalde (weer tot waterstofelektrode werd) ter-

Tabel XXIII

Glascapillair met kortgesloten hulpelectroden.
Verloop van de potentiaal na uitschakelen van het drukverschil.
Vulling dubbel-gedestilleerd water.

schijnbare str. pot. in m.V.	schijnbare electr. pot. in m.V.	tijd in min.
740		0
	550	1
	520	2
	487	4
	460	6
	420	12
	383	20
	360	30
	333	45
	315	60
	300	75
	140	1050

Tabel XXIV

Glascapillair met kortgesloten hulpelectroden.
Verloop van het potentiaalverschil bij persen van achter naar
voren. Vulling dubbel-gedestilleerd water.

Druk 30 c.m. kwik. Ware stromingspotentiaal 26,5 V.

E_m = E.M.K. tussen de meetelectroden gevonden.

E_v = E.M.K. tussen de voorste meetelectrode en de hulpelectroden.

E_a = E.M.K. tussen de hulpelectroden en de achterste meetelectrode.

tijd in min.	E_m in m.V.	E_v in m.V.	E_a in m.V.
0	-106	-112	+ 5
15	+ 5	- 40	+47
30	+ 60	+ 5	+57
45	+ 84	+ 21	+63
60	+ 91	+ 23	+67
75	+100	+ 26	+73
90	+112	+ 29	+84

wijl de achterste hulpelectrode wederom tot zuurstofelectrode werd (zijn potentiaal steeg ± 30 m.V.). (Zie ook bladz. 31.)

VI. De invloed van de electrode grootte (capaciteit), onder constant houden van de elektrokinetische omstandigheden, is zeer eenvoudig na te gaan. We smolten in plaats van één hulpelectrode aan iedere kant meerdere in van verschillend oppervlak.

Bij een stromingspotentiaal van $\pm 1,2$ V./c.m. kwik vonden we bij electroden van $\pm 2,75$ c.m.² oppervlak een polarisatiepotentiaal van ± 85 m.V.; bij electroden van $\pm 0,40$ c.m.² een E.M.K. van ± 270 m.V.; bij electroden van $\pm 0,03$ c.m.² een E.M.K. van ± 620 m.V.

V

TOETSING VAN DE WET VAN v. SMOLUCHOWSKI

Voor deze toetsing zouden we een serie capillairen nodig hebben welke aan de volgende eisen dienen te voldoen:

a) De verhoudingsgetallen ω (zie bladz. 3) moeten voor de verschillende capillairen over een voldoende groot gebied verdeeld zijn om een strenge toetsing mogelijk te maken.

b) De elektrokinetische potentiaal ten opzichte van een bepaalde oplossing moet voor alle capillairen dezelfde zijn.

c) Het oppervlak van de capillairen mag niet gepolariseerd worden door de optredende ionenontlading, aangezien dit een verandering van ζ ten gevolge zou hebben.

We kunnen echter uit de proeven verricht aan de glascapillair met kortgesloten hulpelectroden hiervoor een vervangingsmiddel afleiden:

Een glascapillair met omkeerbare hulpelectroden, waartussen geen kortsluitdraad maar diverse weerstanden geplaatst worden. Dit surrogaat biedt de volgende voordelen boven de metaalcapillairen:

a) We werken met één glascapillair. De ζ en het geleidingsvermogen van de vloeistof in de capillair blijven dus tijdens alle metingen constant.

b) We kunnen willekeurige niet polariseerbare elektroden aanbrengen, onafhankelijk van de capillair.

c) Het belangrijkste is echter het volgende. Tegenover de, bijna niet te overkomen, technische moeilijkheden en kosten om b.v. een serie platinacapillairen te maken, waarvan de verhouding tussen wanddikte en capillairlumen aan bepaalde eisen zou moeten voldoen, kunnen we nu in plaats van een glascapillair een glasfilter gebruiken.

Het oppervlak en de poriënwijdte van het glasfilter kiezen we zo, dat een gunstige doorstroomsnelheid van vloeistof gepaard

gaat met een elektrische geleidingsvermogen, dat op zijn beurt aangepast is aan het weerstandsgebied, dat we met de weerstandsbank, in de sluitdraad tussen de omkeerbare electroden, kunnen bestrijken.

Het resultaat was, dat we onze metingen verrichtten aan een Jena 7N4 filter met als vloeistof $10^{-4}n$ HCl + 0,1 % chinhydron, terwijl geplatineerde platinablikjes gebruikt werden als omkeerbare electroden. Deze electroden plaatsten we zo dicht mogelijk tegen het filterplaatje aan en niet in de kolven van de stromingspotentiaalcel, omdat de ± 9 m.m. wijde buizen, welke het filter met de kolven verbonden (de buizen B in fig. I en VI) veel ho-

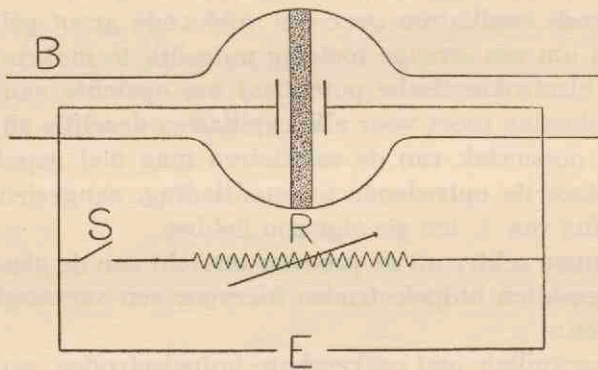


Fig. VI.

gere weerstand hebben dan het filterplaatje zelve. Tevens gebruikten we deze electroden tot het meten van de stromingspotentiaal. Pasten we namelijk als meetelectroden twee platina-blikjes, in de kolven van de cel geplaatst, toe, dan vonden we altijd een gang in de berekende weerstand van het filterplaatje. Dit verschijnsel vloeit waarschijnlijk voort uit een geringe geleiding langs het buitenoppervlak van de glasbuizen. Gebruiken we de omkeerbare hulpelectroden tevens als meetelectroden dan komt dit lek als constante shunt op de weerstand van het filter in alle metingen voor. We moeten dan een constante waarde voor de weerstand van het filterplaatje vinden. Deze weerstand moge dan niet de zuivere weerstand van de vloeistof in het filterplaatje zijn, maar bepalen we de weerstand direct in de brug van Wheatstone, dan zullen we ook deze te hoge waarde moeten vinden. De

meting is schematisch voorgesteld in fig. VI. We maten eerst de ware stromingspotentialiaal: $E = \frac{D \zeta P}{4 \pi \eta \kappa}$ met schakelaar S open.

Daarna maten we welke weerstand R tussen de elektroden geplaatst moest worden om de stromingspotentialiaal op de waarde E_1 te brengen (schakelaar S gesloten).

$$\text{Nu geldt: } E_1 = \frac{D \zeta P}{4 \pi \eta \kappa (1 + \omega)}$$

$$\frac{E}{E_1} = 1 + \omega$$

$$\omega = \frac{E}{E_1} - 1$$

waaruit volgt:

$$\text{Weerstand filterplaatje} = \left(\frac{E}{E_1} - 1 \right) R.$$

Voor R gebruikten we een weerstandsbank van Leeds en Northrup.

Doordat de vloeistofmenisci in de kolven stijgen en dalen met de tijd, verandert ook P en dus E met de tijd (zie ook bladz. 15). Daarom maten we om beurten de stromingspotentialiaal met S open en S gesloten en namen bij de berekening van de weerstand van het filterplaatje telkens het gemiddelde van E voor en na de meting van E_1 .

Tabel XXV geeft een voorbeeld van een meetreeks. We zien, dat over een gebied van 400—100000 Ω de wet van v. Smoluchowski geldt. Hiervoor moeten we echter alle polarisatie effecten uitschakelen door een volledig omkeerbaar electrodensysteem te gebruiken.

Ter controle vergeleken we de berekende weerstand van het filterplaatje met de direct gemetene. Helaas konden we deze meting niet met gelijkstroom verrichten. We probeerden dit door de stromingspotentialiaalcel met een geijkte weerstand van 10000 Ω in serie op een accu aan te sluiten. De spanning op de elektroden van de stromingspotentialiaalcel blijkt dan echter te groot te zijn. Er treedt polarisatie op. De spanning gemeten tussen de elektroden van de cel met een potentiometer (Nalder Bros., Westminster No. 15187; voor de beschrijving zie J. S. Buy, dissertatie Utrecht 1936), verloopt sterk. Een voorschakelweerstand van $3 \cdot 10^6 \Omega$, welke dus de spanning op de elektroden van de stro-

mingspotentiaalcel tot $\pm 0,01$ Volt verlaagt, vermindert de polarisatie wel sterk, maakt echter nog geen meting mogelijk. Verder verlagen van de spanning was, met het oog op de gewenste nauwkeurigheid van $\pm 1\%$ onmogelijk.

Deswege maten we de weerstand slechts met wisselstroom van 1000 Hertz. We kozen daartoe een zodanige opstelling, dat we om de beurt E , E_1 en de weerstand van het filterplaatje konden meten, om mogelijke tijdseffecten uit te schakelen. Het resultaat is weergegeven in tabel XXVI.

Altijd is de direct met wisselstroom gemeten weerstand kleiner dan de uit gelijkstroommetingen berekende. Dit vindt waarschijnlijk zijn oorzaak in het feit, dat het schijnbare oppervlaktegeleidingsvermogen voor gelijkstroom kleiner is dan het oppervlaktegeleidingsvermogen voor wisselstroom, omdat de, in het eerste geval optredende, electro-osmose aanleiding geeft tot een zogenaamd „membraanpotentiaal” hetwelk tegengesteld gericht is aan het, voor de gelijkstroommeting, aangelegde potentiaalverschil ⁷⁴).

Tabel XXV

E in m.V.	E_1 in m.V.	R in Ω	weerstand van het filterplaatje in Ω
335			
333,5	10	430	$13,9 \cdot 10^3$
332	20	900	14,1
331	30	1390	14,0
330,5	40	1920	14,0
329,5	60	3120	14,0
328	80	4500	14,0
327	100	6130	$13,9^5$
326	130	9240	14,0
325	160	13500	14,0
324	200	22500	14,0
323,5	220	29700	14,0
322,5	240	40500	14,0
321,5	260	58800	14,0
320	280	96000	14,0
319	260	61500	14,1
318	240	42600	13,9
317,5	220	31500	14,0
316,5	200	23900	14,0
315,5	160	14300	13,9
315,5	130	9830	14,0
314,5	100	6530	14,0
313,5	80	4800	14,0
312	60	3330	14,0
311	40	2060	13,9
310	30	1490	13,9
309	20	970	14,0
308	10	470	14,0
307			

Tabel XXVI

E in m.V.	E_1 in m.V.	R in Ω	berekende weerstand van het filterplaatje in Ω	gemeten weerstand in Ω
245				
	140	14900	11040	
242,5				
240				10740
	140	15600	11000	
237,5				
235				10730
	140	16400	10980	
232,5				
241				10730
	140	15400	11030	
239,5				
238				10730
	140	15700	10930	
237				
				10720

CRITISCHE BESCHOUWING VAN DOOR ANDERE ONDER-
ZOEKERS VERRICHTTE STROMINGSPOTENTIAL-
METINGEN AAN METALEN

Het onderzoek van G. Quincke.

Ann. Physik (Poggendorff) 107 1 (1859)

110 38 (1860)

Over het onderzoek van den Nestor der stromingspotentialen G. Quincke is weinig te zeggen, omdat hij slechts zeer in het kort spreekt over het optreden van stromingsstromen bij het gebruik van proppen bestaand uit ijzervijlsel en platinaspons.

Hij bestudeert in hoofdzaak de wetmatigheid van de verschijnselen aan zijde.

Uit de beschrijving van zijn onderzoek aan platinaspons is echter wel de belangrijke conclusie te trekken, dat ook bij hem de platinawand electrokinetisch negatief was.

Het onderzoek van J. W. Clark.

Ann. Physik (Wiedemann) 2 355 (1877).

Dit onderzoek biedt ons weinig.

Slechts zeer in het kort spreekt hij van zijn proeven met een capillair welke „mit einer durchsichtigen metallischen Schicht von Silber bedeckt war”, zodat we op dit onderzoek niet verder zullen ingaan.

Het onderzoek van C. Zakrzewski.

Physik. Z. 2 146 (1900).

Bull. Acad. Sci. Cracovie 1900 Juni.

In dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van een verzilverde glascapillair van 15 c.m. lengte en 0,02 c.m. diameter. Onze bezwaren tegen een dergelijk proefobject zijn op bladz. 17 uiteengezet.

Zakrzewski vindt allereerst E evenredig aan P waarvoor hij de volgende tabel geeft:

Druk	E	E/P
0,5 atm.	0,026	0,0052
0,6 „	0,031	0,0051
0,8 „	0,043	0,0054

Mogelijk zijn de capillairuiteinden door enigerlei oorzaak tot bevredigend omkeerbare electroden van het type $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Ag}$ geworden; hierdoor zou de polarisatiepotentiaal vervallen. Dan zijn deze waarden voor $\frac{E}{P}$ begrijpelijk (zie bladz. 3).

Is dit niet het geval dan is anderzijds een zekere mate van evenredigheid van de polarisatiepotentiaal met de druk niet onwaarschijnlijk, aangezien de hoeveelheid ionen per tijdseenheid aangevoerd evenredig met P is. Daarnaast dient in aanmerking genomen te worden, dat het vrij houd is uit drie metingen te concluderen tot een lineair verband.

Zakrzewski constateert een afhankelijkheid van de E.M.K. van de dikte van de Ag-laag. Dit verband is volgens de formule van v. Smoluchowski, zonder meer duidelijk. Is een eventueel aanwezige polarisatie-potentiaalsprong gesuperponeerd op de stromingspotentiaal, dan is nog van hun som een zekere afhankelijkheid van de wandgeleiding te verwachten, welke op zijn beurt weer van de wanddikte afhangt.

Tevens vindt hij een verband tussen de E.M.K. en de afstand electrode—capillairuiteinde. Ook dit is begrijpelijk indien men bedenkt, dat hij zijn electroden direct met een galvanometer verbindt. In wezen meet hij dus stroomsterkten. Deze zullen dalen, indien de inwendige weerstand van het apparaat toeneemt.

Ook tussen de capillair en de electroden vindt hij potentiaalverschillen gelijk wij (zie bladz. 40). De stroomsterkte in de galvanometer is veel groter tussen capillair en electrode, wanneer de vloeistofstroom naar de electrode gericht is dan omgekeerd.

Tot slot zij nog vermeld dat Zakrzewski een omladingspunt vindt bij 1/3000 n. AgNO_3 . Beneden deze concentratie is de Ag-wand elektrokinetisch negatief t.o.v. de vloeistof, erboven is hij positief. Dit laatste resultaat behoudt ook in onze gedachten-gang zijn volle waarde.

Het onderzoek van G. W. Smith en L. H. Reyerson.
J. Phys. Chem. 38 133 (1934)

Ook in dit onderzoek vinden we geen volledige waarborg, dat met een totaal metallisch oppervlak als diaphragmamateriaal geëxperimenteerd is.

Zij bedekken silicagel met Ni en Ag. Microscopisch vinden zij geen onbedekt silicagel. Verwijzend naar onze onderzoekingen aan verzilverd glas op bladz. 17, mag dit niet als een bewijs beschouwd worden voor een totaal bedekt oppervlak, al geeft hun bereidingswijze een grotere mate van waarschijnlijkheid dan de onze.

Het diaphragma is wel van een voor dit onderzoek zeer ongelukkige vorm. Het verzilverde of vernikkelde silicagel wordt samengeperst tussen twee geperforeerde gouden platen, welke tevens als elektroden fungeren.

Op het eerste gezicht is het totaal onbegrijpelijk, dat aan deze elektroden, waarvan men toch moet veronderstellen, dat ze door de prop van wandmateriaal kortgesloten zijn, een potentiaalverschil optreden kan. Wij vonden tussen de uiteinden van onze platinacapillair heus geen potentiaalverschillen. De aanwezigheid van een „stromingspotentiaal” noopt ons tot een van de volgende veronderstellingen:

òf het oppervlak van de prop is niet totaal met metaal bedekt,

òf het oppervlak van de bedekking is niet metallisch maar b.v. geoxydeerd,

òf de korrels van het diaphragma sluiten niet aaneen, maar worden door een vloeistoflaagje gescheiden; hetgeen zeer onwaarschijnlijk geacht moet worden aangezien zij spreken van een zeer dichte pakking.

De mogelijk in meerdere of mindere mate aanwezige elektrische nevensluiting kan de verklaring vormen voor de door hen gevonden uitzonderlijk kleine waarden van de stromingspotentiaal. Deze nevensluiting komt overeen met de wandgeleiding in de formule van v. Smoluchowski.

De druk houden zij constant door middel van een slangetje met een klemkraan, zonder enige buffering van optredende schokken; een allerminst fraaie of nauwkeurige methode.

De stromingspotentiaal wordt door hen met een lampvoltmeter gemeten, gebruik makend van een UX222 lamp.

Zij leggen de nadruk op de voorzorg te meten in het roosterstroomnulpunt. Hun methodiek geeft echter geen absolute garantie, dat de stromingspotentiaalmeting in het roosterstroomnulpunt geschied is.

Het rooster wordt door middel van B_1 en $B_5-R_4-R_5-R_6$ (zie Smith en Reyerson bladz. 136 fig. 2) in het roosterstroomnulpunt gebracht. Bij de meting van de stromingspotentiaal wordt echter parallel op deze batterij-weerstand-keten de weerstand geschakeld van de vloeistofkolom van diaphragma — buigzame metalen buis in de stromingspotentiaalcel (zie bladz. 135 fig. 1 en regel 12). Nu dient men zich de vraag voor te leggen of de verandering van het potentiaalverschil aan de uiteinden van $B_1-R_6-R_5-R_4$, tengevolge van deze sluiting, de lamp zo ver uit het roosterstroomnulpunt brengt, dat een hinderlijke roosterstroom optreedt. We kunnen ons hieromtrent geen oordeel vormen, omdat zij niet de grootte van de gebruikte weerstanden R_4 , R_5 en R_6 vermelden en de karakteristiek van de UX222 lamp ons onbekend is.

Door hun speciale opstelling kan slechts in één richting vloeistof door het diaphragma geperst worden. Zijn de elektroden tengevolge van een of andere oorzaak (b.v. gelegen in de voorbehandeling) niet op volkomen dezelfde potentiaal t.o.v. de vloeistof, dan superponeert zich dit potentiaalverschil op de stromingspotentiaal en wordt niet opgemerkt. Een dergelijk storend potentiaalverschil wordt naar grootte en richting gevonden bij onze methodiek als de helft van het systematisch verschil tussen de stromingspotentialen bij heen en weerpersen (zie bladz. 14).

Op bladz. 144 regel 6 merken zij over hun voorlopige experimenten op: „It appears as though some positive potential were being superimposed on the negative streamingspotentials”. Zij beweren, dat bij de definitieve metingen deze foutenbron uitgeschakeld is. Bij nauwkeurige beschouwing blijkt dit echter onjuist en wel precies in die gevallen, welke aanleiding geven tot de bijzondere ζ -c kromme van het systeem $Ag-AgNO_3$ oplossingen. Hier blijkt te gelden $\frac{dE}{dP} = \text{constant}$ (E = stromingspotentiaal; P = druk); maar het verband tussen E en P voorge-

steld te moeten worden door $E = aP + b$ inplaats van $E = aP$
 $(a = \frac{D\zeta}{-4\pi\eta\kappa})$ zoals de stromingspotentiaalformule vereist.

Brengen we nu $-b$ als correctie op de gemeten E waarden aan (in hoeverre dit geoorloofd is blijft de vraag, aangezien we onbekend zijn met de oorzaak van b) en berekenen ζ met deze gecorrigeerde grootheden, dan vinden we een normaal verloop (zie tabel XXVII).

Tabel XXVII

Ag wand — AgNO_3 oplossingen.

Electrolyt	$\frac{E}{P}$	$\frac{dE}{dP}$	b	ζ volgens S. en R.	ζ na invoeren van corr. b
H_2O	niet constant	const.	+20 m.V.	-7,6 m.V.	-5,8
10^{-4}n AgNO_3	niet constant	const.	- 8 m.V.	-4,9	-6,0
$2 \cdot 10^{-4}\text{n}$	const.	const.	0	-5,7	-5,7
$5 \cdot 10^{-4}\text{n}$	const.	const.	0	-4,4	-4,4
10^{-3}n	const.	const.	0	-2,9	-2,9

Het anomale gedrag van Ag uit electrokinetisch oogpunt, zoals dit onderzoek ons suggereert, is mogelijk geheel imaginair; en de ietwat phantastische verklaring, als zou eerst preferente Ag-ionenadsorptie de ζ verlagen, daarna anionenadsorptie (van welke anionen?) weer verhoging geven, gevolgd door een uiteindelijk daling van ζ ten gevolge van het indrukken van de dubbellaag, overbodig.

Daarnaast doet het naief aan, dat uit twee berekende ζ waarden, de een boven, de ander beneden de mogelijk te trekken vloeiende kromme, tot een maximum en een minimum geconcludeerd wordt, zonder enige controlemeting in de omgeving van deze punten uit te voeren.

Al met al dienen de resultaten van dit onderzoek met zeer grote reserve aanvaard te worden. Het is de vraag of de gemeten grootheden niet de resultanten zijn van verschillende, onderling onafhankelijke oorzaken. Zelfs na een eventuele correctie is de interpretatie van de gemeten potentiaalverschillen als stromings-

potentialen, zoals uit ons onderzoek blijkt, aan bedenkingen onderhevig.

Ons inziens mogen zij slechts beschouwd worden als potentiaalsprongen, ontstaan ten gevolge van polarisatie, welke op zijn beurt weer zijn oorsprong vindt in de combinatie van elektrokinetische potentiaal en hydrodynamische stroming.

VII

THEORETISCHE SAMENVATTING

Dit onderzoek leert ons, dat de wet van v. Smoluchowski de verschijnselen, welke wij aan een platinacapillair waarnemen, niet beschrijft.

Wel treedt de wandgeleiding op, maar de resultaten hiervan worden volledig overdekt door de polarisatie, welke een noodzakelijk gevolg is van dezelve. Het optreden van deze polarisatie wordt echter in de formule van v. Smoluchowski niet tot uitdrukking gebracht.

Indien we deze complicatie uitschakelen, zoals bij de proeven in hoofdstuk V beschreven, voldoet de wet van v. Smoluchowski over een gebied van wandgeleiding van 400—100.000 Ω .

Uit de polarisatiepotentialen kunnen we

1°. het elektrokinetische teken van de platinawand bepalen. Afhankelijk van de gasbelading wordt een positieve of negatieve ζ gevonden.

2°. een indruk verkrijgen omtrent de grootte van ζ . Van een wand met hoge ζ worden door de hydrodynamische stroming per tijdseenheid meer ionen meegevoerd dan van een wand met kleine ζ . Dientengevolge stijgt de polarisatiepotentiaal in het eerste geval sneller en tot een grotere waarde.

Een nauwkeurige bepaling van ζ moet echter als onmogelijk beschouwd worden, omdat de polarisatieverschijnselen, welke ons iets omtrent ζ kunnen leren, de grootte van ζ veranderen.

3°. nagaan welke ionen in staat zijn het platinaoppervlak om te laden. Het Al^{+++} ion veroorzaakt omlading in $\pm 6 \cdot 10^{-6}$ molair oplossing. Met het Th^{++++} ion vindt reeds in $\pm 10^{-7}$ molair oplossing omlading van de wand plaats. Het potentiaalbepalende Pt^{++++} ion geeft geen omlading.

De gasbelading van de wand heeft echter een sterke invloed op de waarde van ζ . Aangezien het uiterst moeilijk blijkt te zijn de gasbelading exact te reproducieren is het platinaoppervlak electrochemisch niet scherp gedefinieerd en zijn ook de isoelectrische punten niet nauwkeurig aan te geven.

VIII

LITERATUUROVERZICHT

- 1 G. QUINCKE, *Ann. Physik* (POGGENDORFF) **107** 1 (1859)
110 38 (1860)
113 513 (1861)
Ann. Physik (WIEDEMANN) **7** 351 (1879)
- 2 H. v. HELMHOLTZ, *Ann. Physik* (WIEDEMANN) **7** 337 (1879)
- 3 W. D. HARDY, *Z. physik. Chem.* **33** 385 (1900)
- 4 E. F. BURTON, *Phil. Mag.* (6) **11** 425 (1906)
12 472 (1906)
17 583 (1909)
- 5 F. POWIS, *Z. physik. Chem.* **89** 186 (1915)
- 6 H. R. KRUYT en D. R. BRIGGS, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*
32 384 (1929)
- 7 H. R. KRUYT, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17** 615 (1914)
19 1021 (1917)
Kolloid-Z. **22** 81 (1918)
- 8 F. ZÖLLNER, *Ann. Physik* (POGGENDORFF) **148** 640 (1873)
- 9 E. EDLUND, *Ann. Physik* (POGGENDORFF) **156** 251 (1875)
Ann. Physik (WIEDEMANN) **1** 184 (1877)
3 489 (1878)
8 127 (1879)
9 95 (1880)
12 149 (1881)
- 10 H. HAGA, *Ann. Physik* (WIEDEMANN) **2** 326 (1877)
5 287 (1878)
- 11 J. W. CLARK, *Ann. Physik* (WIEDEMANN) **2** 335 (1877)
- 12 J. ELSTER, *Ann. Physik* (WIEDEMANN) **6** 553 (1879)

- 13 A. CAMERON en E. OETTINGER, *Phil. Mag.* (6) **18** 586 (1909)
- 14 H. FREUNDLICH en G. ELISSAFOFF, *Z. physik. Chem.*
79 385 (1912)
- 15 H. FREUNDLICH en P. RONA, *Sitzb. preuss. Akad. Wiss.*
20 397 (1920)
- 16 L. RIÉTY, *Compt. rend.* **152** 1375 (1911)
178 2246 (1924)
180 2026 (1925)
193 854 (1931)
- 17 H. FREUNDLICH en G. ETTISCH, *Z. physik. Chem.*
116 401 (1925)
- 18 H. LACHS en J. BICZYK, *Physik. Z.* **28** 556 (1927)
Z. physik. Chem. A **148** 441 (1930)
- 19 H. R. KRUYT en P. C. v. D. WILLIGEN, *Kolloid-Z.* **45** 307 (1928)
- 20 G. ETTISCH en A. ZWANZIG, *Z. physik. Chem. A* **147** 151 (1930)
A **160** 385 (1932)
- 21 F. URBAN, H. L. WHITE en G. H. BISHOP, *J. Phys. Chem.*
35 137 (1931)
- 22 F. URBAN, H. L. WHITE en E. T. KRICK, *J. Phys. Chem.*
36 120 (1932)
- 23 L. W. JANSSEN, *Dissertatie Utrecht* 1933
- 24 H. B. BULL, *Kolloid-Z.* **66** 20 (1934)
- 25 H. REICHARDT, *Z. physik. Chem. A* **159** 417 (1932)
A **166** 433 (1933)
A **174** 15 (1935)
- 26 F. URBAN, H. L. WHITE en B. MONAGHAN, *J. Phys. Chem.*
39 585 925 935 (1935)
40 207 (1936)
- 27 H. H. ROBERTS en R. DU BOIS, *J. Phys. Chem.* **40** 543 (1936)
- 28 R. A. GORTNER en H. B. BULL, *J. Phys. Chem.* **36** 111 (1932)
- 29 H. B. BULL, *J. Phys. Chem.* **39** 577 (1935)
- 30 N. A. KRYLOW, *Bull. Inst. Colloides Voronège* Nr **1** 88 (1934)
Kolloidny Shurnal **2** 119 (1936)

- 31 J. BABOROVSKÝ en B. BÜRGL, *Collect Trav. Chim. Tchechoslov.*
3 563 (1931)
Arh. Hemiju Farmaciju
8 1 (1934)
- 32 B. BÜRGL, *Acta Soc. Sci. Nat. Mor.* **7** 1F53 Brno 1931
- 33 D. R. BRIGGS, *J. Phys. Chem.* **32** 641, 1646 (1928)
- 34 R. A. GORTNER en H. B. BULL, *J. Phys. Chem.* **35** 309 (1931)
- 35 K. KANAMARU, *Cellulose Industry* **7** 3, 15 (1931)
- 36 U. SAXÉN, *Ann. Physik. (WIEDEMANN)* **47** 46 (1892)
- 37 P. F. J. A. JULIEN, *Dissertatie Utrecht* 1933
- 38 H. R. KRUYT en R. RUYSSSEN, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*
37 3 (1934)
- 39 GLIXELLI en STOLTZMANN, *Roczniki Chemji* **11** 690
- 40 S. KOMAGATA, *Res. electrotechn. Lab. Tokyo* Nr. **362** (1934)
- 41 H. B. BULL, *Kolloid-Z.* **60** 130 (1932)
- 42 D. R. BRIGGS, *J. Am. Chem. Soc.* **50** 2358 (1928)
- 43 H. A. ABRAMSON en E. B. GROSSMANN, *J. gen. Physiol.*
14 563 (1931)
- 44 W. MCKINLEY MARTIN, *J. Phys. Chem.* **35** 2065 (1931)
38 213 (1934)
- 45 C. ZAKRZEWSKI, *Physik. Z.* **2** 146 (1900)
- 46 G. W. SMITH en L. H. REYERSON, *J. Phys. Chem.*
38 133 (1934)
- 47 CUKIERMANN, *Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa*
Ficyznego **5** 1 (1930)
- 48 R. A. GORTNER en W. MCKINLEY MARTIN, *J. Phys. Chem.*
34 1509 (1930)
- 49 R. A. GORTNER en O. G. JENSEN, *J. Phys. Chem.* **36** 3138 (1932)
- 50 J. PERRIN, *J. chim. phys.* **2** 601 (1904)
- 51 A. GYEMANT, *Kolloid-Z.* **28** 103 (1921)
Z. physik. Chem. **103** 260 (1923)
- 52 R. LABES, *Z. physik. Chem.* **116** 1 (1925)

- 53 L. MICHAELIS en S. W. DOKAN, *Kolloid-Z.* **37** 67 (1925)
- 54 K. HAYASHI, *Kolloid-Z.* **39** 208 (1926)
- 55 E. LANGE en P. W. CRANE, *Z. physik. Chem. A* **141** 225 (1929)
- 56 A. STRICKLER en J. HOWARD MATHEWS, *J. Am. Chem. Soc.*
44 1657 (1922)
- 57 F. FAIRBROTHER en M. BALKIN, *J. Chem. Soc.* 389 (1931)
- 58 F. FAIRBROTHER, A. E. STUBBS en H. P. DAKIN, *J. Chem. Soc.*
1229 (1935)
- 59 IMAI, *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res.* **24** Nr 509/11
25 Nr 530/34
Bull. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **13** (1934)
- 60 M. ASCOLI, *Compt. rend.* **137** 1253 (1903)
- 61 M. v. SMOLUCHOWSKI in Graetz „*Handbuch der Elektrizität
und des Magnetismus*, Band II, bladz. 394 (1921)
- 62 H. R. KRUYT, *Colloids*, 2de druk, bladz. 84
- 63 E. GRÜNEISEN, *Wissensch. Abhandl. Phys. Techn. Reichs-
anstalt* **4** 153 (1904)
- H. G. BUNGENBERG DE JONG in „*First Report on Viscosity and
Plasticity*” v. d. Koninklijke Academie Amsterdam, blz. 112
- 64 R. LE ROSSIGNOL, *Chem.-Ztg.* **32** 820 (1908)
- 65 J. J. BIKERMAN, *J. Phys. Chem.* **39** 243 (1935)
- 66 E. BOSE, *Z. Elektrochem.* **15** 11 (1909)
- R. LORENZ en H. HAUSER, *Z. anorg. allgem. Chem.*
51 81 (1906)
- F. HABER, *Z. Electrochem.* **12** 415 (1906)
- L. WÖHLER en W. WITZMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*
57 338 (1908)
- F. FOERSTER, *Z. physik. Chem.* **69** 236 (1910)
- 67 A. FRUMKIN, *Sow. Phys.* **4** 246 (1933)
- A. FRUMKIN en A. ŠLYGIN, *Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S.*
2 176 (1934)
- 68 A. FRUMKIN en A. ŠLYGIN, *Acta phys. chim. U.R.S.S.*
III 791 (1935)

- 69 A. FRUMKIN, A. ŠLYGIN en W. MEDWEDOWSKY, *Acta phys. chim. U.R.S.S.* **IV** 911 (1936)
- 70 N. BACH en N. BALASCHOWA, *Acta phys. chim. U.R.S.S.* **III** 79 (1935)
- 71 N. BACH en N. BALASCHOWA, *Nature* **137** 617 (1936)
- 72 G. JONES en R. C. JOSEPHS, *J. Am. Chem. Soc.* **50** 1055 (1928)
- 73 W. MANSFIELD CLARK, *The determination of hydrogen-ions.* 3e druk. Bladz. 410 (1928)
- 74 F. URBAN, S. FELDMAN en H. L. WHITE, *J. Phys. Chem.* **39** 605 (1935)
- J. J. BIKERMAN, *Z. physik. Chem. A* **171** 209 (1934)
J. Phys. Chem. **39** 243 (1935)

STELLINGEN

I

De theorie van Perrin is wel in staat het bezinkingsevenwicht in microhoeveelheden van verdunde kolloïde oplossingen te beschrijven. Zij voldoet echter niet voor macrohoeveelheden. Hiervoor dienen we gebruik te maken van de beschouwingen van Levine.

De bezwaren van Burton, Porter en Hedges en Laird tegen de theorie van Perrin zijn gegrond op foutieve interpretatie van hun experimenten.

J. PERRIN, „*L'équilibre statistique des émulsions*” in hoofdstuk III van zijn boek „*Les atomes*”.

S. LEVINE, *Proc. Roy. Soc. London A* **146** 597 (1934)

E. F. BURTON en E. BISHOP, *Proc. Roy. Soc. London A*
100 414 (1922)

E. F. BURTON en J. E. CURRIE, *Phil. Mag.* **47** 721 (1924)

A. W. PORTER en J. J. HEDGES, *Trans. Far. Soc.*
18 91 (1922)

F. W. LAIRD, *J. Phys. Chem.* **31 II** 1034 (1927)

II

De interpretatie, welke Rowley geeft van zijn experimenten over de oplosbaarheid van $MgBr_2$ in aethoxyaethaan is onjuist.

H. H. ROWLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **58** 1337 (1936)

III

Erlenmeyer, Schenkel en Epprecht beschouwen ten onrechte de resultaten van hun experimenten omtrent de racemisering van amandelzuur als steun voor de theorie van Werner en Hund.

H. ERLENMEYER, H. SCHENKEL en A. EPPRECHT,
Helv. Chim. Acta **XIX** 1053 (1936)

IV

De theorie van Jones omtrent de kristalstructuur van legeringen, welke voldoet aan de regel van W. Hume-Rothery, is niet bevredigend.

H. JONES, *Proc. Roy. Soc. London A* **144** 225
147 396 (1934)

V

Platina vertoont, in afhankelijkheid van de gasbelading, twee isoelectrische punten.

Dit proefschrift bladz. 36 en 37.

VI

Het principe van alle regeneratoren voor smeeroilie, welke berusten op enigerlei vorm van filtratie, is foutief.

VII

De waarnemingen van Smith en Reyerson zijn onjuist door hen geïnterpreteerd.

G. W. SMITH en L. H. REYERSON, *J. Phys. Chem.*
38 133 (1934)

VIII

De, in dit proefschrift beschreven, polarisatieverschijnselen kunnen een rol spelen bij de corrosie van metalen buizen, waardoor vloeistof stroomt.

IX

De uitkomsten van de metingen van Verlinden, omtrent de adsorptie van HCl, NaCl en NaOH aan kool, mogen niet onderling vergeleken worden aangezien zij betrekking hebben op electrokinetisch verschillende kooloppervlakken.

J. A. A. VERLINDEN, *Dissertatie Utrecht* 1935, bladz. 64

U

19