



Optische onderzoeken over het vloeistof-damp-evenwicht in kapillaire stelsels

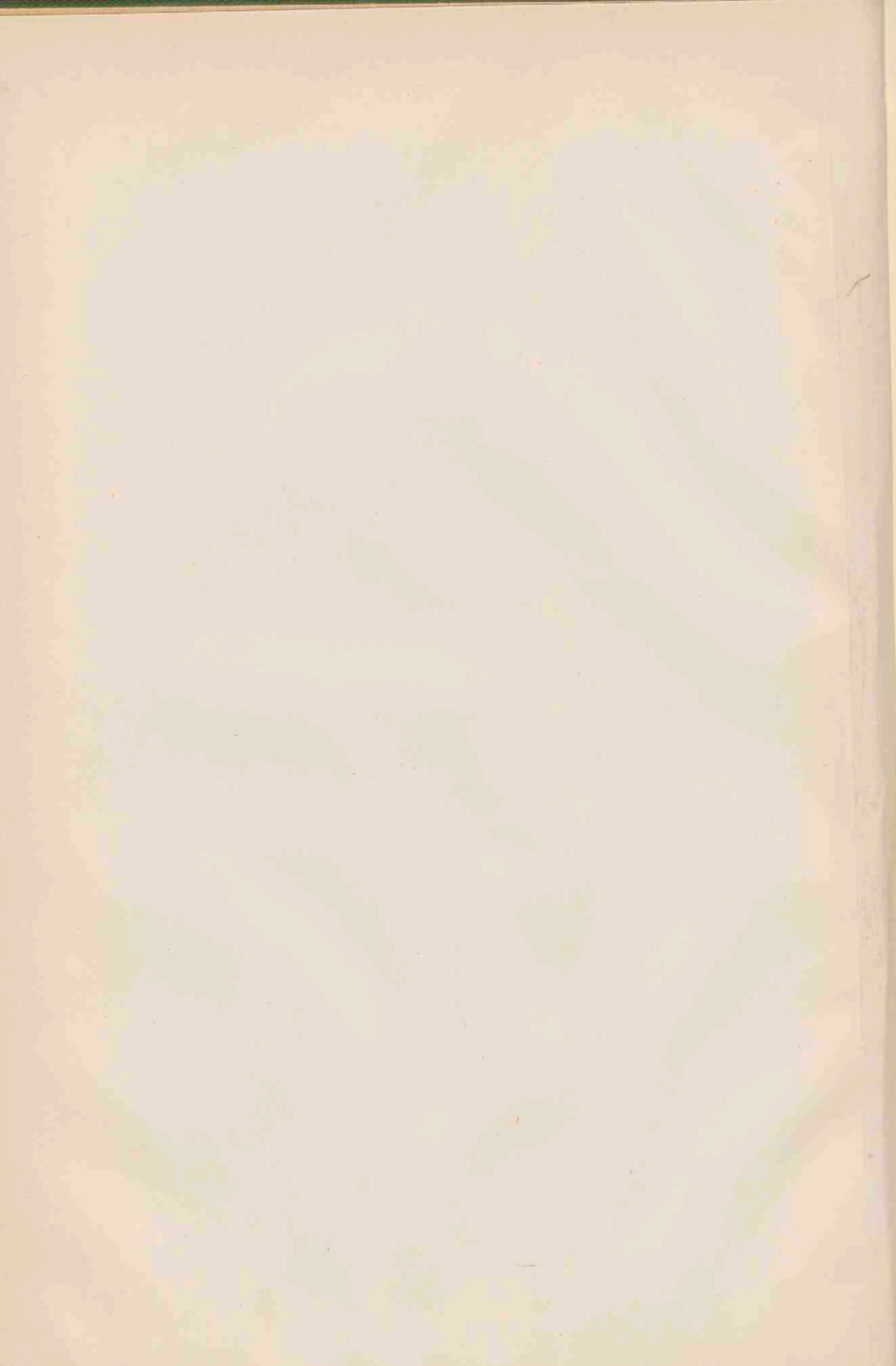
<https://hdl.handle.net/1874/323762>

A. qu. 192, 1938.

OPTISCHE ONDERZOEKINGEN
OVER HET VLOEISTOF-DAMP-EVENWICHT
IN KAPILLAIRE STELSLS

M. B. COELINGH

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.



Optische Onderzoekingen over het
Vloeistof-Damp-Evenwicht in Kapillaire Stelsels

Diss. Utrecht, 1930.

OPTISCHE ONDERZOEKINGEN
OVER HET VLOEISTOF-DAMP-EVENWICHT
IN KAPILLAIRE STELSLS

PROEFSCHRIFT

ter verkrijging van
de graad van doctor in de wis- en natuurkunde
aan de Rijks-Universiteit te Utrecht,
op gezag van de Rector Magnificus Dr. Th. M. van Leeuwen,
hoogleraar in de faculteit der geneeskunde,
volgens besluit van de Senaat der universiteit
tegen de bedenkingen van de faculteit der wis- en natuurkunde
te verdedigen op

Maandag 12 December 1938, des namiddags te 4 uur

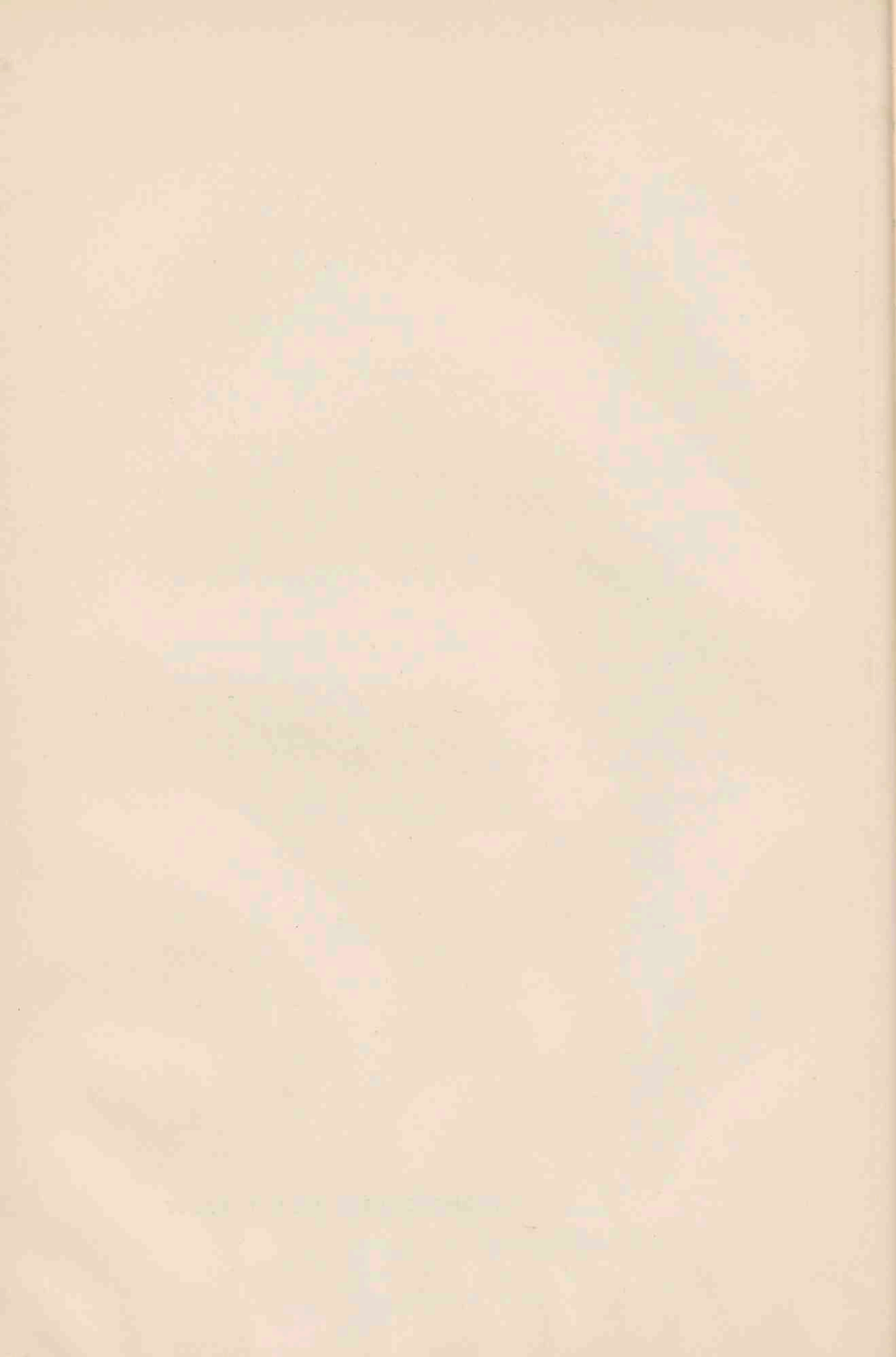
door

MARIA BOURGONJE COELINGH

geboren te Amsterdam



PROMOTOR : Prof. Dr. H. R. KRUYT



INHOUD

	blz.
HOOFDSTUK I.	
De binding van de vloeistof in niet-zwellende gels	1
HOOFDSTUK II.	
Verwantschap tussen verweerd glas en niet-zwellende gels	14
Aard van het optische verschijnsel	15
Invloed van temperatuursverschillen	16
De scherpe grenzen. De dampspanningskromme	18
HOOFDSTUK III.	
De dampspanningsmetingen	20
De opstelling	20
De meetmethode. Nauwkeurigheid	21
De drogingskromme	25
De bevochtigingskromme. Hysterese	29
Drogingskrommen, die uitgaan van verschillende punten van de bevochtigingskromme. „Verdampingskiemen”	34
Bepaling van de straal der kapillairtjes. Metingen met verschillende vloeistoffen	40
HOOFDSTUK IV.	
Discussie van eigen en anderer resultaten	49
Verdeling van de poreuze stoffen in vier groepen	49
Kapillaire condensatie en adsorptie	52
Water	55
De druk in de vloeistof	57
De hysterese. De bevochtigingskromme	58
Overblijvende moeilijkheden en details	61
AANHANGSEL.	
Merkwaardige bijzonderheden van het optische verschijnsel, in verband met de structuur van verweerd glas	65
Het optische verschijnsel in het eenvoudigste geval	65
De brekingsindex g van het glas van de fles	67

	blz.
De brekingsindex n_0 van de vaste stof, waaruit het laagje is opgebouwd	67
Abnormaal grote helderheid van sommige interferentiekleuren ..	71
De optische dikte van het laagje	72
Waarnemingen aan andere verweerde flessen	76
De structuur van verweerd glas	77
SAMENVATTING	78
ZUSAMMENFASSUNG	80

HOOFDSTUK I

DE BINDING VAN DE VLOEISTOF IN NIET-ZWELLEDE GELS

Wanneer wij de verschijnselen willen trachten te begrijpen, die zich afspelen bij het opnemen en afgeven van vloeistoffen door verweerd glas, is het noodzakelijk eerst de vloeistofopneming en -afgifte door gels, in het bijzonder door niet-zwellende gels, nader te bestuderen, daar de verschijnselen aan verweerd glas hieraan geheel analoog zullen blijken te zijn. We willen trachten ons een beeld te vormen van wat er op dit gebied op het ogenblik bekend is: hoe, door welke krachten, wordt de vloeistof in een dergelijk gel gebonden? Van welke omstandigheden hangt het af, welke der in aanmerking komende krachten de hoofdrol speelt? We zullen hier een beknopt overzicht geven van de voor ons belangrijkste onderzoeken op dit gebied, en van de verschillende standpunten der onderzoekers: door de uitkomsten van anderen stelselmatig en kritisch met elkaar te vergelijken zal het mogelijk blijken, de schijnbaar tegenstrijdige resultaten vanuit één gezichtspunt te zien en ze tot een eenheid te brengen. Naar volledigheid streven we bij dit overzicht niet, want de literatuur over de technisch zo belangrijke stoffen silicagel en aktieve kool is daarvoor al te omvangrijk.

De eerste uitvoerige onderzoeken betreffende de niet-zwellende gels zijn uitgevoerd door Van Bemmelen omstreeks het eind van de vorige eeuw¹⁾. In die tijd beschouwde men het water, dat aanwezig was bijv. in kiezelzuurgel, nog vrij algemeen als chemisch gebonden hydraatwater, en men poogde ijverig, de verschillende kiezelzuren chemisch af te zonderen of althans hun samenstelling

¹⁾ Zie o.a. Van Bemmelen: *Z. anorg. Chem.* **13**, 233, 1896; **18**, 14, 1898; **18**, 98, 1898; **20**, 185, 1899; **30**, 265, 1902; alle verhandelingen van Van Bemmelen over dit onderwerp zijn herdrukt in: Van Bemmelen, *Die Absorption* (Dresden, 1910).

te bepalen ¹⁾). Van Bemmelen's proeven hadden ten doel, de onhoudbaarheid van deze opvatting te bewijzen en uit te maken op welke wijze het water in deze gels dan wèl gebonden is.

Wanneer we de hoeveelheid water, per gram vaste stof in een gel aanwezig, meten als functie van de relatieve waterdampdruk die we om het gel heen aanbrengen, krijgen we een zeer karakteristieke concentratie-druk-kromme: de dampspanningsisotherm van het gel, een geheel andere kromme dan een echt hydraat bij een dergelijke proef oplevert. Van Bemmelen heeft jarenlang een groot aantal van deze isothermen gemeten ²⁾, grotendeels aan kiezelzuurgel: een uitvoerig materiaal, waaruit duidelijk blijkt hoe het type van de krommen steeds gelijk blijft, terwijl allerlei omstandigheden wel kwantitatieve verschillen veroorzaken. De relatieve dampdruk regelde hij hierbij door het gel in een exsiccator boven verdund zwavelzuur te brengen; in het eerste stuk van de kromme werd het evenwicht na enige weken, in de rest van de kromme na dagen bereikt. Men vindt zijn proeven beschreven in leerboeken als: Freundlich, Kapillarchemie, en: Zsigmondy, Kolloidchemie; hier zij slechts nog het volgende erover opgemerkt:

Fig. 1 geeft schematisch een dampspanningsisotherm weer, de verschillende delen van de kromme kunnen slechts doorlopen worden in de richting, door de pijltjes aangegeven.

Langs $A\beta$ verliest het gel veel water, zijn volumen vermindert sterk en het wordt veel vaster.

Bij O wordt het gel snel troebel: Van Bemmelen noemt dit de „omslag”. Van O af blijft het volumen konstant.

Langs $A\alpha\beta$ wordt het gel langzaam helder, in O_1 is de troebeling geheel verdwenen.

Het stuk O_1O_0 is omkeerbaar: $A\alpha = Z\alpha$.

Van O_1 af wordt bij bevochtiging een andere kromme gevolgd: Van Bemmelen voerde hier de term „hysterese” in. Het eerste

¹⁾ Zelfs ongeveer 10 jaar later publiceerde Tschermak nog een artikel, waarin hij meende aan te tonen, 5 verschillende kiezelzuren te hebben bereid en waarin hij de hoop uitsprak, er later nog verscheidene bij te zullen vinden! (Z. phys. Chem. 53, 349, 1905.)

²⁾ In zijn eerste grote publicatie bijv. geeft hij 90 reeksen waarnemingen aan 32 gels van verschillende watergehalten en ouderdom. Iedere reeks metingen duurde 2 à 4 maanden, al naar het aantal gemeten punten!

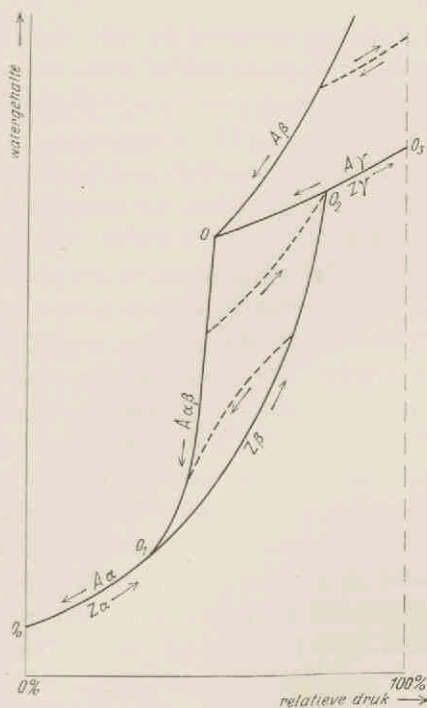


Fig. 1.¹⁾ De dampspanningsisoterm van kieselzuur-hydrogel.

Schematische voorstelling naar Van Bemmelen, Z. anorg. Chem. 13, 355, 1896.

overgaat, dat nu weer gemakkelijker kan verdampen en het gel verlaat bij verdere verlaging van de dampdruk. Door beschouwingen over deze verschillende bindingsmogelijkheden van het water probeerde hij ook nog de hysteresis te verklaren; in de mikroskopische onderzoekingen van Bütschli zag hij een steun voor zijn opvatting over de mikrostructuur der gels.

Bütschli²⁾ zag onder het mikroskoop bij gels, die zich in de

stuk $A\beta$ wordt dus maar éénmaal doorlopen, de lus $O_3 O_1 O_0 O_1 O_2 O_3$ kan men willekeurig dikwijls herhalen, echter altijd slechts in de aangegeven zin.

Ter verklaring neemt Van Bemmelen in navolging van Nägeli aan dat het gel bestaat uit zeer kleine „micellen”, omgeven door sterk daaraan gebonden „micellair imbibitiewater”, terwijl het overige „kapillaire imbibitiewater” en „ingesloten water” veel losser is gebonden. Bij droging van het gel wordt eerst het ingesloten water, daarna de andere soorten water afgegeven. In de omslag ziet hij een hernieuwde koagulatie: de vaste stof scheidt zich verder van het oplosmiddel, waardoor er micellair water in kapillair-gebonden water

¹⁾ De notatie is overgenomen van Van Bemmelen, de assen zijn echter verwisseld: de verschillende onderzoekers stemmen hierin n.l. niet overeen. We kozen de assen daarom op diè wijze, die bij de eigenlijke „adsorptie-isoterm” gebruikelijk is en zullen dat ook verder steeds doen.

²⁾ Zie o.a.: Bütschli, Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten, Heidelberg, 1900.

buurt van de omslag bevonden duidelijke structuren; hij schatte deze op een grootte van ongeveer $1-5\mu$ en dacht hier de elementaire structuur van het gel te zien. Lange tijd heeft men Bütschli's opvattingen als juist beschouwd, tot ten slotte in 1911 Zsigmondy aantoonde, dat de werkelijke structuur ongeveer 1000 maal fijner is!

Zsigmondy¹⁾ kwam in 1911 op de gedachte, de dampdrukverlaging, die de in het gel aanwezige vloeistof vertoont, toe te schrijven aan de buitengewone fijnheid der poriën, waarin die vloeistof zich bevindt: de omslag zou niets anders zijn dan het plotseling leeglopen van deze cilindrisch gedachte poriën, op het ogenblik waarop de aanwezige dampdruk kleiner wordt dan de maximale dampspanning van de vloeistof in de poriën. Op grond van deze onderstelling kon hij de gemiddelde straal der poriën uitrekenen, en deze straal (enkele $m\mu$) klopte heel goed met door hem en later door Bachmann²⁾ uitgevoerde ultramikroskopische waarnemingen en met de bijna volkomen doorzichtigheid van het droge zowel als van het geheel doordrenkte gel. De door Bütschli waargenomen structuren zijn dus slechts secundaire verschijnselen: men ziet vrij grote gebieden (enkele μ), die reeds droog geworden zijn, zich aftekenen tegen dergelijke gebieden, die nog met vloeistof zijn gevuld.

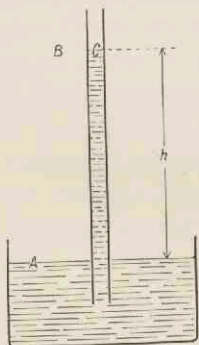


Fig. 2. Verlaging der dampspanning boven een holle vloeistofmeniscus.

De formule, die het verband aangeeft tussen de straal van een kapillair en de boven deze met vloeistof gevulde kapillair heersende dampdruk, is gegeven door Thomson³⁾; een korte afleiding moge hier volgen:

Stellen wij ons voor een lange, vertikale kapillair met straal r , die onderaan in een vloeistof gedompeld is (fig. 2.)

De dampdruk neemt af van A naar B volgens de barometrische hoogteformule⁴⁾; daar de druk in C gelijk is aan die in B , berekenen we die als volgt:

1) Zsigmondy, Z. anorg. Chem. **71**, 356, 1911. Zie ook Zsigmondy, Kolloidchemie.

2) Bachmann, Z. anorg. Chem. **73**, 125, 1912.

3) Thomson, Phil. Mag. (4) **42**, 448, 1871.

4) Thomson stelt bij benadering de dichtheid s van de damp konstant, en schrijft dus $p_C = p_B = p_A - hs$. Reeds Thomson zag de dampdrukverlaging boven een holle meniscus als de oorzaak van het vochtig-worden van organische stoffen (katoen, biscuits) in een met waterdamp niet verzadigde omgeving.

stel, de vloeistof heeft een:
 kapillariteitskonstante = σ
 dichtheid = ρ
 dampdruk boven vlak opp. = p_{∞}
 dampdruk boven meniscus met
 straal r = p_r
 molekulairgew. v. d. damp = M
 absolute temperatuur = T

dan is:

$$\text{de stijghoogte } h = \frac{2\sigma}{\rho g r};$$

$$p_C = p_B = p_A e^{-\frac{Mg}{RT}h} = p_A e^{-\frac{2M\sigma}{\rho r RT}}$$

$$\text{Dus } \frac{p_r}{p_{\infty}} \left(\equiv \frac{p_C}{p_A} \right) = e^{-\frac{2M\sigma}{\rho r RT}}$$

en hieruit volgt:

$$r = \frac{2M\sigma}{\rho RT \cdot \ln \frac{p_{\infty}}{p_r}} = \frac{0,8686 M\sigma}{\rho RT \cdot \log \frac{p_{\infty}}{p_r}}$$

Zsigmondy verklaart de waargenomen dampspanningsisoterm nu aldus:

A β . In het vers bereide kiezelzuurgel zijn de geldeeltjes nog met aanzienlijke watermantels omgeven. Verlagen we de dampspanning, dan begint aan het oppervlak van het gel water te verdampen: er vormen zich holle meniscussen tussen de als kapillairwanden dienende geldeeltjes; de kromtestraal dezer meniscussen stelt zich in volgens de boven afgeleide formule. Zo'n holle meniscus oefent een trek uit op de vloeistof (de vloeistof stijgt in de kapillair) en een druk op de wand (de vloeistof „hangt” aan de wand). De druk op de wand perst de geldeeltjes dichter op elkaar, de watermantels worden dunner, het gel geeft in hoofdzaak om deze reden water af en wordt bij voortgezette dampdrukverlaging steeds vaster. Hierdoor is het gel steeds minder in staat water af te geven: de kromme loopt dicht bij *O* veel minder steil dan eerst, maar de kromtestraal r van de meniscus neemt nog voortdurend af, totdat r in *O* gelijk geworden is aan de straal van de poriën¹⁾.

A $\alpha\beta$. Bij nog verder afnemen van de dampdruk verdampt het water uit de poriën, en wel al het kapillair gebonden water bij dezelfde druk, tenminste als alle poriën gelijk en cilindrisch zijn: we nemen een knik in de kromme waar, en bij exakt gelijke poriën zelfs een diskontinuiteit, een sprong in de isoterm.

A α . Het laatste, omkeerbare, stuk van de kromme moet toegeschreven worden aan water dat in de eigenlijke zin geadsorbeerd is aan

²⁾ Eigenlijk totdat in *O*: $r + \delta =$ de straal r van de poriën is, als $\delta =$ de dikte van het aan de wand geadsorbeerde laagje water is (zie onder *A α*).

de wand; in de door Zsigmondy beschouwde gevallen was de dikte δ van het geadsorbeerde laagje vrij klein ten opzichte van de kapillairstraal.

Z β . De hysteresis verklaart Zsigmondy door aan te nemen, dat langs Z β de bevochtiging van de wand niet volkomen is ten gevolge van nog geadsorbeerde lucht: hierdoor is de randhoek niet nul, de meniscus te weinig gekromd, de kapillair lijkt ons dus te wijd en loopt pas bij te hoge druk weer vol.

Z γ . Bij verder toenemen van de druk wordt de meniscus steeds minder hol, het bij het drogen samengedrukte gel ontspant zich en kan daardoor nog een weinig vloeistof erbij opnemen. Dit laatste stuk is omkeerbaar, zolang de elasticiteitsgrens van de gevormde wandjes niet wordt overschreden.

Volgens Zsigmondy is dus slechts een klein deel van het water aan de vaste stof van het gel geadsorbeerd, het meeste is kapillair gebonden in de nauwe poriën van het gel: men spreekt hier van kapillaire condensatie van de vloeistof in de poriën. Uit de bij de omslag heersende relatieve druk kan men de kromtestraal r van de meniscus berekenen, de straal der poriën is dan $r + \delta$, waarin δ de dikte van de geadsorbeerde vloeistoflaag voorstelt.

Te zamen met zijn leerlingen ontwierp Zsigmondy een vacuum-apparaat¹⁾ (sneller werken, uitsluiten van eventuele invloed van lucht en waterdamp bij het werken met verschillende vloeistoffen) en in een reeks fraaie onderzoekingen werd zijn theorie overtuigend bevestigd: laat men eenzelfde stuk gel achtereenvolgens verschillende vloeistoffen opnemen en weer afgeven, dan blijkt niet alleen het totale volumen opgenomen vloeistof konstant te zijn (het „totale poriënvolumen” van het gel)²⁾, maar de verschillende waarnemingsreeksen leveren ook juist éénzelfde waarde op voor de straal der poriën³⁾. Het alkogel en het benzogel van gelatine⁴⁾ vertoonden analoge krommen, al waren er hier afwijkingen door de „taaiheid” der gelatinewanden; kokoskool, gebracht in waterdamp⁴⁾, gaf zelfs een isotherm met 2 trappen, wat moest wijzen op 2 groepen poriën,

¹⁾ Zsigmondy, Bachmann, Stevenson, Z. anorg. Chem. **75**, 189, 1912.

²⁾ Bachmann, Z. anorg. Chem. **79**, 202, 1912.

³⁾ Anderson, Diss. Göttingen, 1914. Ook: Z. phys. Chem. **88**, 191, 1914.

⁴⁾ Bachmann, Z. anorg. Chem. **100**, 1, 1917.

ieder van een zeer bepaalde (gemiddelde) wijdte ¹⁾. Hydrophaan ²⁾ gaf krommen zonder trappen en zonder hysteresis, zoals Van Bemelen ze ook voor zeer oud kiezelzuurgel vond; Bachmann trok hieruit de konklusie, dat hydrophaan aanzienlijk grovere poriën heeft (zie blz. 50).

De hystereseverklaring scheen bevestigd te worden doordat ³⁾ bij een zelfde stuk gel de dampspanningskromme, opgenomen bij aanwezigheid van lucht (in een exsiccator), een iets bredere hysteresislus vertoonde dan die, opgenomen in het vacuumapparaat (fig. 3). Echter zou men volgens deze redenering verwachten, dat de drogingskrommen in deze beide gevallen identiek zouden zijn (immers dan was er volledige bevochtiging) en dat slechts de bevochtigingskrommen zouden verschillen. Beide schelen echter zo-

wat even veel (langs de drogingskromme zou men volgens fig. 3 juist in vacuum van een „minder goede bevochtiging” kunnen spreken!): het lijkt niet onmogelijk, dat deze kleine verschillen aan andere oorzaken zijn toe te schrijven, bijv. aan het oplossen en verdringen der lucht, het insluiten van lucht in holten, het verouderen van het gel gedurende de langdurige exsiccator-proeven, enz. In de laatste tijd zijn er verscheidene stemmen opgegaan tegen Zsigmondy's hystereseverklaring (zie hierachter); toch is daar eigenlijk nog geen betere theorie voor in de plaats gesteld en men

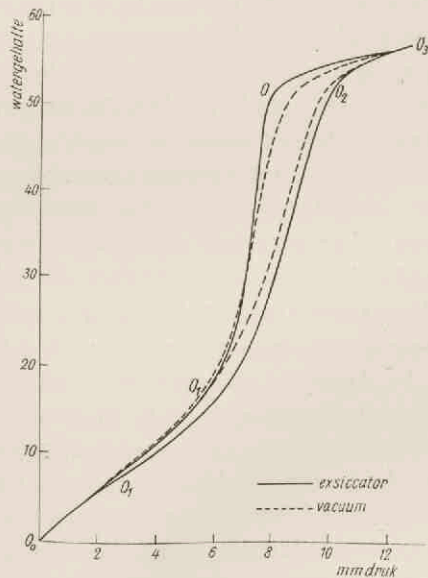


Fig. 3. Invloed van de meetmethode op de dampspanningsisotherm.

Naar Anderson, diss. Göttingen, 1914. Assen door mij verwisseld.

¹⁾ Katz (Versl. Akad. Amst. 32, 681, 1923) meent aan het bestaan van 2 stelsels poriën bij Bachmann te moeten twifelen; bij aandachtige beschouwing zal men echter ook in Katz' eigen kromme 2 trappen kunnen ontdekken.

²⁾ Zie noot 4 op blz. 6 onderaan.

³⁾ Zie noot 3 op blz. 6 onderaan.

vindt dan ook nog vrij algemeen deze verklaring aanvaard. (Zie bijv. Freundlich's Kapillarchemie, 4e druk, 1932).

Patrick, één van Zsigmondy's leerlingen, stond aanvankelijk geheel op Zsigmondy's standpunt. In zijn dissertatie ¹⁾ beschrijft hij de verschijnselen bij opneming van gassen door kiezelzuurgel, speciaal van CO_2 , SO_2 en NH_3 . De meeste van zijn krommen zijn echte adsorptieisothermen; bij CO_2 en SO_2 vindt hij echter bij lagere temperaturen een s-vormige bocht in de kromme, die zou kunnen wijzen op kapillaire condensatie ²⁾. Probeert hij echter hieruit r te berekenen, dan vindt hij uit zijn SO_2 -waarnemingen bij 0° : $r = 0,56 m\mu$, daarentegen uit die bij 15° : $r = 0,08 m\mu$, terwijl Anderson aan een dergelijk gel vond: $r = 2,8$ tot $1,3 m\mu$. Hij tracht deze afwijkingen te verklaren uit verschillen in de dikte van het eigenlijk-geadsorbeerde laagje en acht zijn proeven dus niet in tegenstrijdigheid met Zsigmondy's theorie. We dienen er echter op te wijzen, dat reeds bij deze eerste proeven Patrick het gel een vóórbewerking had laten ondergaan, die hij „aktiveren” noemt, en die bestaat in het ontgassen van het gel bij hogere temperatuur: uit stelselmatige voorproeven bleek n.l., dat wel is waar gloeien de inwendige structuur van het gel verwoest, wat zich uit in een sterk gedaald opnemingsvermogen; dat echter 48 uur ontgassen bij 300° dit opnemingsvermogen zeer sterk verhoogt, wat samengaat met voortgezet waterverlies.

In Amerika teruggekomen zette hij zijn proeven voort, steeds met „geaktiveerd” gel ³⁾; hij kwam tot de konklusie dat het noodzakelijk is, door zeer goed ontgassen alle permanente gassen te verwijderen (volgens hem hebben Zsigmondy en zijn school dit niet voldoende gedaan), en hij vond nu voor CO_2 , SO_2 , NH_3 , butaan, en talrijke dampen, met uitzondering van waterdamp, dampspanningsisothermen zonder trappen en zonder hysteresis: zijn krommen hebben geheel de vorm van adsorptieisothermen. Toch houdt hij vast aan de kapillaire condensatie, maar in plaats van cilindervormige poriën stelt hij zich openingen voor tussen op

¹⁾ W. A. Patrick, diss. Göttingen, 1914.

²⁾ Van NH_3 wordt abnormaal veel opgenomen, wat hij toeschrijft aan een chemische binding of oplossing van het NH_3 in het gel.

³⁾ Zie voor een samenvatting: Patrick, Kapillare Adsorption, Koll. Z. 36, 272, 1925 (Zsigmondy Festschrift).

elkaar gestapelde bolvormige deeltjes: de straal verandert dan continu bij het leeglopen en vullen. Hij stelt een formule voor de vorm der kanaaltjes op, maar deze klopt niet kwantitatief wanneer hij verschillende vloeistoffen vergelijkt, wat hij wijt aan het optreden van abnormale waarden van dichtheid en oppervlaktespanning in die nauwe kapillairtjes. Met dit al verklaart Patrick ons helaas niet hoe het komt, dat die kleine sporen permanente gassen (of water?) de krommen zo geheel van karakter kunnen doen veranderen; ja, de zaak wordt nog onbegrijpelijker wanneer hij opmerkt, dat die gassen niet hinderen, wanneer men een stroom van gas+damp om het gel heenvoert (om zo de relatieve dampspanning te regelen): de adsorptie is dan even groot als bij statische proeven en afwezigheid van permanente gassen (behalve bij water!).

K a t z (l.c.) mat de sorptie van water aan de zuiverste dierlijke kool van Merck en vond een kromme met hysteresis en met een trap. Daar anderen voor organische vloeistoffen bij kool geen trappen en geen hysteresis vonden, neemt hij aan dat het gedrag van water door slechte bevochtiging veroorzaakt wordt en dat men hier dus niet de straal der poriën volgens Zsigmondy mag bepalen. Doet hij dit echter toch, dan vindt hij 1,2 tot 2,6 $m\mu$; hij maakt de opmerking dat het wel zeer „vreemdsoortig en opvallend” is, dat altijd stralen van deze grootte-orde gevonden worden voor alle verschillende stoffen: we zullen later zien, dat deze overeenstemming inderdaad niet toevallig is (hoofdstuk IV).

K u b e l k a¹⁾ werkt volgens de door Patrick genoemde „dynamische” methode: hij leidt een luchtstroom door de gekozen vloeistof, mengt deze in bekende regelbare verhouding met een zuivere luchtstroom en voert dit mengsel door U-buisjes, waarin zich de te onderzoeken stof (aktieve kool) bevindt. Hij werkte met verschillende soorten actieve kool — helaas was de door Bachmann gebruikte kokoskool²⁾ niet hierbij. Benzol, ether en chloorpikrine vertonen geen hysteresis en geen trappen: de krommen hebben het karakter van een adsorptieisotherm; water geeft echter wél een trap, en ook hysteresis. Het maximaal opgenomen vloeistofvolumen is voor verschillende vloeistoffen slechts bij benadering

¹⁾ Kubelka, Koll. Z. 55, 129, 1931.

²⁾ Die met water immers een dampspanningskromme met 2 duidelijke trappen opleverde!

gelijk, toch houdt ook hij vast aan de gedachte van de kapillaire condensatie, maar hij is daardoor gedwongen tot de volgende, ten dele onwaarschijnlijke veronderstellingen:

1. Er heerst een positieve ¹⁾ druk van enkele honderden atmosferen in de vloeistof die de poriën vult, ten gevolge van het grote specifieke oppervlak: daardoor is de dichtheid ρ van de vloeistof groter dan de normale, waardoor we een kleine fout in de berekende vloeistofvolumina maken. Ook σ is hierdoor groter dan normaal.
2. Doordat σ en ρ nu niet meer bekend zijn (de druk in de vloeistof is niet voldoende bekend, bovendien zou σ te groot zijn doordat de meniscus van de orde is van de werkingssfeer) moet hij een empirische konstante B invoeren, in plaats van de breuk $\frac{M\sigma}{\rho} \times$ konst., die in de formule voor r voorkomt. Hij neemt nu aan, dat voor benzol de afwijkingen in σ en ρ klein zijn, berekent hieruit een „struktuurkromme” van zijn kool ²⁾ en uit de eis dat deze struktuurkromme ook in overeenstemming moet zijn met de waarnemingen aan andere vloeistoffen, berekent hij voor die vloeistoffen zijn empirische konstante B , die hij vergelijkt met de theoretische waarde $\frac{M\sigma}{\rho} \cdot 7,16 \cdot 10^{-4}$:

	B empirisch	B theoretisch
chloorpikrine	2,40	2,58
benzol	1,87	1,87
ether	1,87	1,27
CO ₂	1,20	0,045
water	0,262	0,94
„	} (verschillende soorten kool)	0,258
„		0,207
„		0,308
		0,94

¹⁾ Kubelka zegt de theorie van Zsigmondy aan te hangen. Zsigmondy konkludeert echter tot een trek (negatieve druk) in de vloeistof, terwijl Kubelka tot een positieve druk van dezelfde orde komt. Patrick daarentegen spreekt eerst van een trek en veronderstelt daarna een te grote kapillariteitskonstante, die juist op een druk zou wijzen!

²⁾ Die het verband aangeeft tussen r en het totaal volumen van alle poriën met straal tussen r en $r + dr$.

Het is inderdaad merkwaardig, dat het Kubelka gelukt, met één waarde voor B voor iedere vloeistof uit te komen, onafhankelijk van de soort kool — behalve dan voor water (zie onder 3). De afwijkingen in B zijn in hoofdzaak toe te schrijven aan een abnormale kapillariteitskonstante, immers ρ verandert maar weinig en dan nog in dezelfde zin als σ . Vooral voor CO_2 is σ wel zeer groot: $27 \times$ de normale waarde! Kubelka besluit hieruit, dat de kritische temperatuur van CO_2 onder deze omstandigheden = 190° is, in plaats van 31° normaal ¹⁾: kapillaire condensatie zou dus in het algemeen ook mogelijk zijn boven het (normale) kritische punt!

3. Voor water hangt B enigszins van de soort kool af en is aanzienlijk kleiner dan de theoretische waarde. Kubelka neemt daarom aan dat bij water de randhoek $\varphi \neq 0$ is en afhangt van de soort kool (bij de andere vloeistoffen stelt hij $\varphi = 0$). Hij komt zo dus tot een vrij grote waarde voor φ ($\cos \varphi \sim 0,28$).
4. Slechts de bevochtigingsskromme van water kan min of meer in overeenstemming worden gebracht met de „struktuurkromme” van de kool: de drogingskromme vertoont al te duidelijk de s-vorm. Hij neemt daarom aan, dat slechts de bevochtigingskromme betrekking heeft op een werkelijke evenwichtstoestand tussen gel en damp: de drogingskromme moet door kookvertraging ontstaan, wat hij verder niet kan verklaren. Zsigmondy's hystereseverklaring is volgens Kubelka dus fout; als deze opvatting juist was, zouden echter de uitkomsten van Anderson geheel onverklaarbaar lijken (blz. 6), immers die berekende r uit de drogingskrommen van water, alcohol en benzol en vond zeer fraaie overeenstemming.

Zocht Patrick de trap-loze dampspanningsisoterm te verklaren door aan te nemen, dat ieder kanaaltje continu leegloopt (doordat het niet cilindrisch is), Kubelka veronderstelt wél een plotseling leeglopen van ieder kanaaltje, maar neemt een aanzienlijke spreiding in de poriënwijdte aan. Het lijkt niet zonder meer mogelijk een uitspraak te doen tussen deze beide opvattingen; de vraag, waarom water zich zo geheel anders dan de andere vloeistoffen gedraagt, wordt door geen van beide onderzoekers opgelost.

Met Müller samen publiceerde Kubelka later nog een voortzetting

¹⁾ σ neemt n.l. vrijwel lineair af met toenemende T en is = 0 in het kritisch punt.

van deze proeven, die echter geen nieuwe gezichtspunten opleverde.¹⁾

Lambert en zijn medewerkers²⁾ publiceerden tussen 1928 en 1936 een reeks uitvoerige onderzoeken aan geactiveerd silicagel en ijzeroxydgel. We merken op dat Lambert c.s. met *aktief* werken, evenals Patrick, terwijl Kubelka *aktieve* kool gebruikte. Het is opvallend, hoeveel de krommen van deze onderzoekers op elkaar gelijken, terwijl ze sterk verschillen van de oudere krommen, die aan niet-geactiveerd gel zijn opgenomen. Lambert werkt in vacuüm: voor silicagel vindt hij bij benzol en alcohol geen hysteresis en geen trappen³⁾, bij water daarentegen wel hysteresis en wel een trap⁴⁾, dus juist zoals Kubelka. Ijzeroxydgel echter leverde zowel voor alcohol als voor benzol een kromme met hysteresis en met een trap⁵⁾, terwijl dit gel toch ook geactiveerd was! Wel klagen Lambert en Foster, dat zij er hier niet in slagen de permanente gassen geheel te doen verdwijnen, maar zij eindigen toch: „Noch de theorieën over adsorptie, noch die over condensatie in fijne kapillairtjes kunnen alleen de oplossing geven: het lijkt waarschijnlijk dat gezocht moet worden naar een combinatie van adsorptie+kondensatie, met inachtneming van de diameters der dampmolekulen en van die der kapillairtjes.”

Met deze opvatting nu kunnen wij het geheel eens zijn: wel is waar is hiermee niets nieuws gezegd, maar wij menen de verklaring van de zo verschillende resultaten van de resp. onderzoekers te moeten zoeken in verschillen in afmeting van de poriën in de door hen gebruikte gels, waardoor bepaald wordt wanneer het ene, wanneer het andere verschijnsel de hoofdrol gaat spelen. We komen op deze kwestie nader terug in hoofdstuk IV en willen hier slechts nog eenmaal de door de beide groepen onderzoekers ingenomen standpunten tegenover elkaar plaatsen en diè vragen stellen, die naar onze mening nog niet zijn opgelost:

Zsigmondy en zijn school vonden, evenals Van Bemmelen,

1) Kubelka und Müller, Koll. Z. **88**, 189, 1932.

2) Lambert and Clark, Proc. Roy. Soc. Lond. **117**, 183, 1928; **122**, 497, 1929; Lambert and Foster, Proc. Roy. Soc. Lond. **134**, 246, 1932; **136**, 363, 1932; Lambert and Peel, Proc. Roy. Soc. Lond. **144**, 205, 1934; Lambert and Heaven, Proc. Roy. Soc. Lond. **153**, 584, 1936.

3) Bij alcohol misschien een aanduiding van een trap.

4) De kromme van water was bovendien niet geheel reproduceerbaar.

5) De watermetingen aan ijzeroxydgel waren zo slecht reproduceerbaar, dat ze niet verder werden voortgezet.

dampspanningsisothermen met duidelijke trappen en met hysteresis in het middengedeelte van de kromme (juist in het gebied van de trap), en dit zowel voor water als voor enkele organische vloeistoffen. De metingen met verschillende vloeistoffen aan eenzelfde stuk gel gedaan leverden éénzelfde totaal poriënvolumen voor het gel op, en éénzelfde (gemiddelde) poriënwijdte: dit laatste bij gebruik van de drogingskromme.

Latere onderzoekers (Patrick, Kubelka, Lambert c.s. en anderen) die met „geactiveerd” gel werken vinden slechts bij water trappen en hysteresis ¹⁾; voor andere vloeistoffen gelijken de krommen sterk op echte adsorptieisothermen — en toch weigeren zij ze aan eigenlijke adsorptie toe te schrijven: allen houden vast aan de gedachte van kapillaire condensatie ²⁾. — Volgens Kubelka is Zsigmondy's hystereseverklaring fout en is de bevochtigingskromme de juiste: de drogingskromme is gestoord — volgens Patrick en Lambert c.s. echter bestaat er eenvoudig geen hysteresis, mits men maar zorgvuldig genoeg werkt, d.w.z. voldoende ontgast.

De volgende vragen blijven echter te beantwoorden:

1. Hoe kon Anderson zulke fraai-kloppende poriënwijdten vinden:
 - a. indien hij ten onrechte de drogingskrommen in plaats van de bevochtigingskrommen vergeleek?
 - b. indien de gehele hysteresis en de trappen slechts „Schmutz-effekt” zijn?
2. Hoe komt het, dat bij Bachmann alle vloeistoffen hetzelfde poriënvolumen opleveren en bij Kubelka niet?
3. Waaraan is de zeer bijzondere rol toe te schrijven, die water bij de latere onderzoekers speelt?
4. Wat gebeurt er met het gel bij het „aktiveren” en hoe komt het, dat dit zo'n fundamentele verandering in het gedrag van het gel teweegbrengt?
5. Is de druk in de in het gel aanwezige vloeistof positief of negatief?

In hoofdstuk IV zullen we trachten een antwoord op deze vragen te vinden.

¹⁾ Davis en Barclay kregen zelfs ook voor water krommen zonder trappen en zonder hysteresis aan kiezelzuurgel. (Patrick, Coll. Symp. Monogr. 7, 129. 1930). Men merke op, hoe hysteresis en trappen altijd samengaan!

²⁾ Slechts Lambert neemt een tussenstandpunt in.

HOOFDSTUK II

VERWANTSCHAP TUSSEN VERWEERD GLAS EN NIET-ZWELLEND GEL

De aanleiding tot het in dit proefschrift beschreven onderzoek was een bij toeval ontdekte fles, die waarschijnlijk ten gevolge van verwerking, van binnen bedekt was met een mooi gelijkmatig laagje van een voorlopig onbekende stof. Van deze fles is de voorgeschiedenis niet bekend; hij was voor een geheel ander doel zorgvuldig gereinigd met heet chroomzuur, daarna uitgestoomd en ten dele gevuld met alcohol 94%. Het niet gevulde bovenste gedeelte van de wand bedekte zich nu met een laagje alcohol, dat schitterende interferentiekleuren vertoonde. Al spoedig werd waarschijnlijk gemaakt, dat deze alcohol kapillair gebonden was in het bovengenoemde gelachtige laagje, dat niettegenstaande het schoonmaken nog altijd de gehele binnenwand van de fles bedekte; het gehele verschijnsel geleek sterk op de in het vorig hoofdstuk beschreven vloeistofopneming en -afgifte door gels.

Het leek ons interessant het verschijnsel aan dit zeer dunne laagje nader te bestuderen, daar het laagje homogener bleek te zijn dan men waarschijnlijk ooit grote gelstukken zal kunnen maken, wat van groot belang is voor het bepalen van de juiste vorm van de dampspannings-koncentratie-isoterm. Volgens de gebruikelijke methoden wordt deze isoterm bepaald door telkens nadat het gel in een ruimte van gegeven relatieve dampdruk in evenwicht is gekomen, de hoeveelheid in het gel aanwezige vloeistof vast te stellen, hetzij door wegen, hetzij door meten: men gebruikt hiervoor dus niet al te kleine, nog behoorlijk behandelbare en weegbare stukjes gel. In ons geval werd de kromme echter verkregen door als functie van de relatieve dampdruk de interferentiekleur waar te nemen, ontstaan door samenwerking van het op de voor- en op de achterzijde van het laagje gereflekteerde licht, en hieruit te besluiten tot de hoeveelheid aanwezige vloeistof. In plaats van met een stukje gel

van allicht enkele cm^3 kunnen we hier dus werken met een zeer dun laagje (ongeveer $0,25 \mu$), waarvan we dan nog de dampspanningskromme van plaats tot plaats kunnen vaststellen. Het zal blijken dat deze nieuwe methode naast bepaalde nadelen ook eigenaardige voordelen heeft, waardoor hij de op andere wijze verkregen resultaten kan aanvullen.

Daar namaken van het zo mooi gelijkmatig verweerde laagje op moeilijkheden stuitte, werden de meeste proeven met deze ene fles gedaan: deze zal in het vervolg kortweg „de fles” genoemd worden. Later werden nog ongeveer 30 andere verweerde flessen verzameld¹⁾; deze vertoonden alle in principe hetzelfde verschijnsel, hoewel in de meeste gevallen niet zo mooi gelijkmatig als bij de eerste fles; dit wijst er wel op, dat we ook in het eerste geval met een verweringsprodukt van het glas te doen hadden en niet met een stof, die zich eenvoudig uit een vloeistof op het glas zou hebben afgezet: we hebben hier blijkbaar te maken met een bij verweerd glas zeer algemeen voorkomende eigenschap.

Prof. Dr. N. Schoorl was zo vriendelijk, enkele schilfertjes van het laagje, die met een platina-spateltje waren afgekrabd, mikrochemisch te onderzoeken, waarvoor ik hem nog gaarne op deze plaats dank zeg. Hij slaagde erin, SiO_2 in het afkrabsel aan te tonen — voor een volledige mikrochemische analyse was helaas niet voldoende stof ter beschikking, zodat de juiste samenstelling van de stof niet aangegeven kan worden.

Aard van het optische verschijnsel.

Dat de fraaie kleuren op de wand van de fles werkelijk aan interferentie zijn toe te schrijven, moge uit het volgende blijken:

1. Bij waarneming in gereflekteerd licht hangt de kleur van het huidje af van de waarnemingshoek op de wijze, zoals men dat bij kleuren van dunne huidjes moet verwachten: neemt men waar onder toenemende hoek met de normaal op de wand, dan

¹⁾ Aan allen, die mij verweerde flessen voor mijn verzameling afstonden, mijn hartelijke dank. Naast Prof. Schoorl, van wie ik enkele zeer fraaie exemplaren mocht ontvangen, en vele werkers van het Fysisch Laboratorium, mogen hier in de eerste plaats genoemd worden de „Amsterdamsche Chininefabriek” te Amsterdam, en de „Onderlinge Pharmaceutische Groothandel” te Utrecht.

verandert de kleur in de richting van kleinere faseverschillen, terwijl de intensiteit toeneemt.

2. In doorvallend licht zijn geen kleuren te zien, wat er ook op wijst, dat er van selectieve absorptie van het licht geen sprake is. Daar de intensiteit van het doorgelaten licht zeer veel groter is dan van het daarmee interfererende tweemaal gereflekteerde licht, kan men bij interferentie nauwelijks verwachten in doorgaand licht kleuren te zien.
3. Wanneer we waarnemen in gereflekteerd licht, ongeveer in de richting van de normaal, blijkt een gegeven stuk van de fles soms oranje, soms verzadigd purper, soms bleek lila, soms wit te zijn. Overgangen tussen de eerste 3 kleuren ontbreken dikwijls geheel, maar tussen lila en wit kan men de volledige reeks kleuren van enkele orden onderscheiden. Met behulp van een zakspektroskoopje kan men in deze hogere orden bij de overgang naar wit duidelijk maxima en minima in het spektrum zien opschuiven en hun aantal zien toenemen, zoals men dit ook bij dunne huidjes van toenemende optische dikte ziet. De eerstgenoemde kleuren vertonen slechts één minimum in het zichtbare deel van het spektrum, daar zij tot een lagere orde behoren (fig. 4).

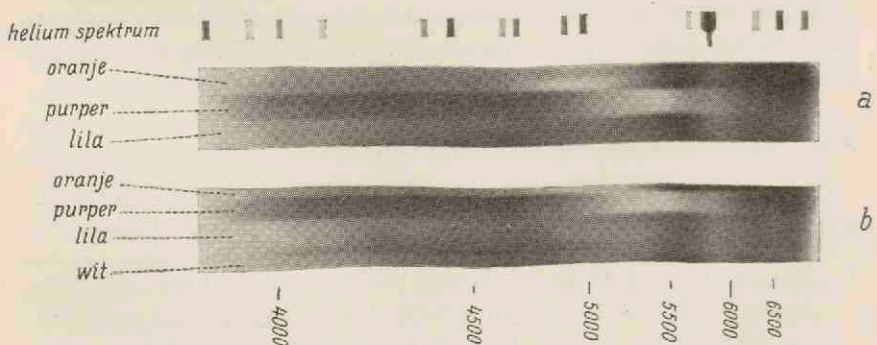


Fig. 4. Interferentievervalsingen aan verveerd glas.
Spektra van de verschillend gekleurde, scherp gescheiden gordels.

Invloed van temperatuursverschillen.

Door verwarmen kan men een gegeven plaats van de fles van kleur doen veranderen. Dat we hier niet met een eigenlijke temperatuursinvloed te maken hebben, maar met een invloed van de tempera-

tuurs verschillen, die er tussen de verschillende gedeelten van de fles bestaan, blijkt uit de volgende proeven:

1. Laat de fles, die nog steeds gedeeltelijk gevuld is met alcohol, een nacht rustig staan en bekijk hem de volgende dag. 's Nachts is de kamertemperatuur het laagst, fles en alcohol koelen af. 's Morgens en in de loop van de dag loopt de kamertemperatuur op: de wand volgt deze temperatuurstijging sneller dan de alcohol: hij wordt lila, wat later purper, ten slotte soms oranje. Dit alles speelt zich af onafhankelijk van de gemiddelde kamertemperatuur.
2. Ga uit van een toestand waarin de fles lila is. Laat over de linker kant van buiten warm water stromen: deze kant wordt eerst purper, dan oranje, dan geleidelijk groenbruin: het zal blijken dat dit laatste de kleur van het droge gellaagje is. De rechter kant doorloopt de continue reeks kleuren: lila, blauw, groen, geel, enz. tot wit van hogere orde toe, en ten slotte lopen de druppels gekondenseerde alcohol langs de wand naar beneden. De alcohol is dus overgegaan van links naar rechts. - Laat de wand weer lila worden en laat nu over de rechter kant van de fles koud water stromen. Het resultaat is precies hetzelfde als wanneer warm water stroomde over de linker kant.
3. Ga weer uit van lila. Verwarm de fles plaatselijk door de vinger erop te leggen. Op de plaats van de vinger ontstaat een purperen vlek, die zich steeds uitbreidt en die door een scherpe grens van het lila gescheiden is. Na enkele ogenblikken verschijnt midden in het purper een oranje vlekje, scherp gescheiden van het purper en dat zich op zijn beurt uitbreidt, zodat er van het purper slechts een zoom overblijft. Binnen het oranje volgen, onscherp in elkaar overgaand: roestbruin, licht groengeel en ten slotte groenbruin. Ook deze proef verloopt onafhankelijk van de gemiddelde temperatuur: zodra er een temperatuurverschil is, treden de kleuren op.

In het algemeen kunnen we vaststellen:

Is een plaats A het koudste punt van de fles, dan is het laagje (gel+alcohol) daar zeer dik (wit van hogere orde). Wordt A warmer dan zijn omgeving, dan wordt telkens bij zeer bepaalde temperatuurverschillen het laagje dunner, eerst sprongsgewijs, daarna geleidelijk, totdat ten slotte de kleur (groenbruin) bij verdere verwarming niet

meer verandert: het gellaagje is blijkbaar droog. Bij latere metingen¹⁾ werd bevestigd, dat de hierbovengenoemde temperatuursverschillen in vrij hoge mate onafhankelijk van de gemiddelde waarnemings-temperatuur zijn en hiervan werd bij de metingen (hoofdstuk III) dan verder gebruik gemaakt. Daar deze temperatuursverschillen tevens de relatieve dampdruk in de buurt van het punt *A* bepalen onafhankelijk van de waarnemingstemperatuur²⁾, betekent het hier gevondene tevens: de kleur van het laagje hangt af van de op die plaats heersende relatieve dampdruk.

De scherpe grenzen. De dampspanningskromme.

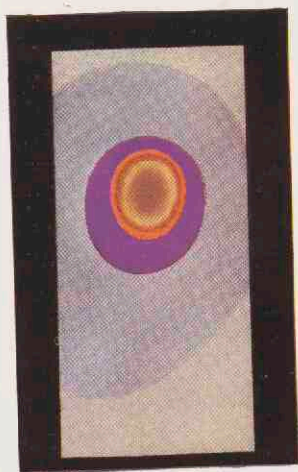
De bij de vorige proef beschreven scherpe grenzen lila-purper en purper-oranje, die bij het droog worden ontstaan, werden onder het mikroskoop bekeken met een vergroting 100 en ook toen bleven ze volmaakt scherp. Om een indruk van het verschijnsel te geven, worden hier enige foto's gereproduceerd van gekleurde vlekken, die ontstaan zijn door plaatselijke verwarming van de wand. Voor de afbeelding was de optisch zeer slechte wand van de fles een groot bezwaar, daarom werden opname 3 en 4 door de hals heen gefotografeerd met behulp van een reflekerend prisma'tje en een stelsel kleine lensjes.

Op de hierbij gevoegde plaat ziet men enerzijds de directe foto's van het verschijnsel, anderzijds de naar deze foto's gemaakte tekeningen, welke zo natuurgetrouw mogelijk zijn gekleurd.

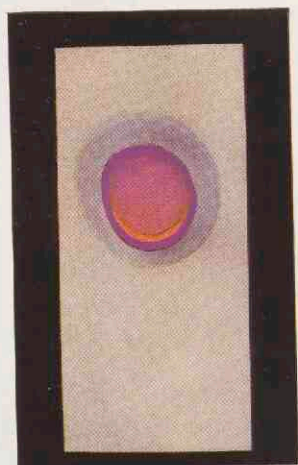
In een dergelijke gekleurde vlek kan men de dampspanningskromme al aanschouwelijk voor zich zien: de temperatuur neemt geleidelijk af van binnen naar buiten en daar de absolute dampdruk overal gelijk is, neemt de relatieve dampdruk toe met de afstand van het midden van de vlek. Daar het ons hier op het ogenblik slechts om het karakter van de kromme te doen is, kunnen we hier met een kwalitatieve beschouwing volstaan, en als éne coördinaat in plaats van de relatieve dampdruk voorlopig de afstand van het midden van de vlek nemen. De verschillende kleuren geven ons verschillende optische dikten van het laagje, ontstaan doordat verschillende hoe-

¹⁾ Tabel 2.

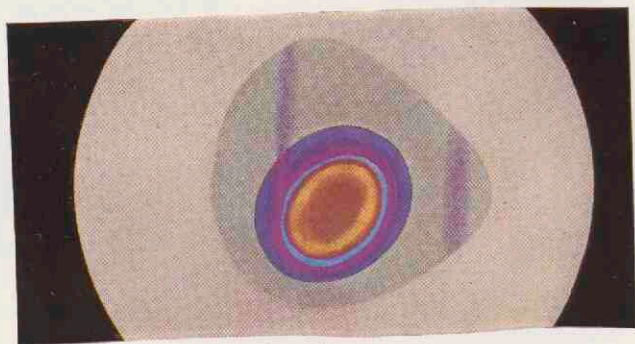
²⁾ De maximale dampdruk is bij benadering een exponentiële functie van de temperatuur; daardoor is de relatieve dampdruk een functie van het temperatuursverschil.



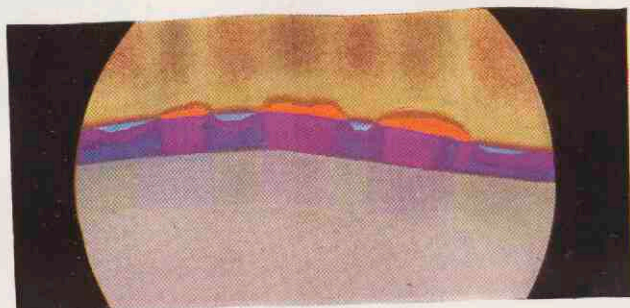
1



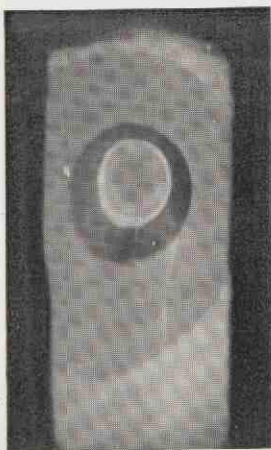
2



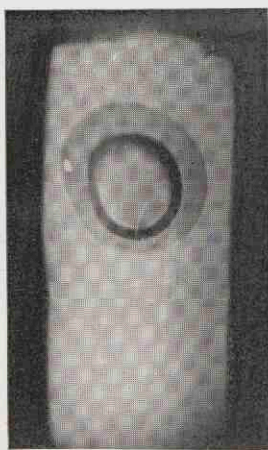
3



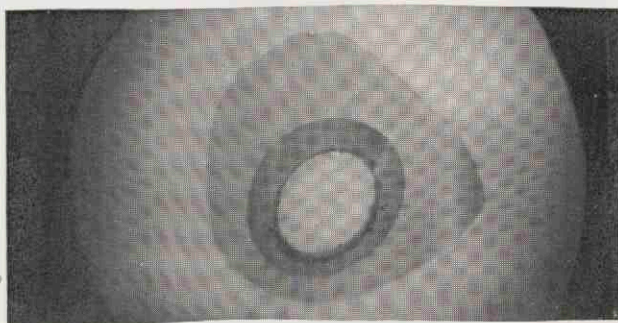
4



1. Zojuist door plaatselijke verwarming ontstane vlek. Verdamping met scherpe trappen („purpergebied”).



2. Dergelijke, van binnen uit weer verdwijnende vlek. Kondensatie zonder scherpe trappen: hysteresis.



3. Zojuist door plaatselijke verwarming ontstane vlek in een „blauw gebied” (zie biz. 73)



4. De korrespondentie tussen de kleuren in een blauw- en in een purpergebied. Vertikale temperatuurgradiënt; men ziet de blauw- en de purpergebieden als vertikale banden (biz. 73; vgl. biz. 28).

veelheden alcohol aanwezig zijn. Of hierbij ook de geometrische dikte van het laagje verandert, of dat de brekingsindex groter wordt wanneer de poriën van het gel zich met alcohol vullen, kunnen we hier voorlopig in het midden laten: hoofdzaak is dat de waargenomen optische dikte een maat is voor de hoeveelheid gesorbeerde alcohol, zodat deze optische dikte onze andere coördinaat kan zijn.

Men kan dus kwalitatief de dampspanningskromme tekenen door de uit de kleur afgeleide optische dikte uit te zetten als functie van de afstand van het midden van de vlek.

Bij droog-worden van het laagje springt de kleur diskontinu van lila op purper en van purper op oranje (de grenzen zijn volmaakt scherp), terwijl van oranje naar groenbruin de kleur geleidelijk, beurtelings sneller en minder snel, verandert. De drogingskromme moet dus twee scherpe trappen vertonen en bovendien nog enkele afgeronde (fig. 5).

Laten we echter, na door plaatselijke verwarming een gekleurde vlek te hebben gemaakt, de wand weer afkoelen, dan zien we de scherpe grenzen verdwijnen (plaat, opn. 2): oranje gaat geleidelijk over in purper, dit weer geleidelijk in lila. Dit herinnert ons aan de door Van Bemmelen gevonden hysteresis: de bevochtigingskromme onderscheidt zich van de drogingskromme doordat bij de eerste de trappen meer afgerond zijn.

Is men in staat de hoeveelheid aanwezige alcohol uit de kleur, en de relatieve dampdruk uit het gemeten temperatuurverschil te berekenen, dan kan men de sorptiekromme ook kwantitatief tekenen.

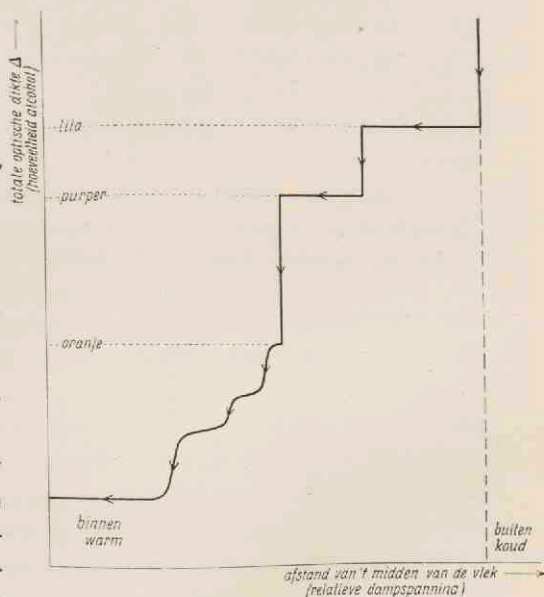


Fig. 5. Kwalitatieve voorstelling van de dampspanningskromme, bij droog-worden van verweerd glas.

HOOFDSTUK III

DE DAMSPANNINGSMETINGEN¹⁾

De opstelling.

Van de verschillende methoden die er zijn, om in een afgesloten ruimte een willekeurige konstante relatieve dampdruk te handhaven, werd het „principe van de koude wand” gekozen, als een zeer eenvoudige manier om deze dampdruk meteen meetbaar en continu regelbaar te maken. Als „koude wand” deed hierbij dienst het vloeistofoppervlak in de fles; er werd gezorgd dat deze vloeistof steeds ongeveer $0^{\circ},5$ tot $1^{\circ},0$ beneden kamertemperatuur was, zodat de vloeistof inderdaad de koudste begrenzing was van de gehele dampruimte in de fles.

Er werd gewerkt bij atmosferendruk; om te zorgen, dat de absolute dampdruk in de gehele dampruimte gelijk was (n.l. gelijk aan de verzadigingsspanning behorende bij de temperatuur van de vloeistof in de fles), werd een roerder door de hals van de fles gebracht; deze werd tijdens de metingen rustig gedraaid en roerde niet alleen in de damp, maar tegelijk ook in de vloeistof. De vleugeltjes waren aan het stangetje draaibaar bevestigd: bij het inbrengen in de fles werden ze naar beneden gericht, zodat ze gemakkelijk door de hals konden, daarna werden ze met behulp van een stukje koperdraad in de horizontale stand geplaatst.

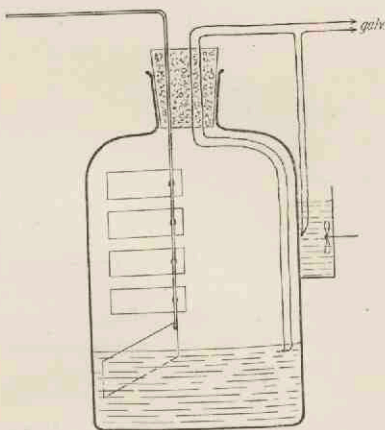


Fig. 6. De opstelling voor het meten der kenmerkende temperatuursverschillen (schematisch).

¹⁾ Dit onderzoek is verricht in het Fysisch Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht, waarvan ik de directeur, Prof. Dr. L. S. Ornstein, dank zeg voor de genoten gastvrijheid.

stant te kunnen houden, werd er hier aan de buitenkant een messing bakje van ongeveer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ en 3 cm dik tegen de fles gekit, dat met water werd gevuld (zie fig. 6 en 7). Het temperatuursverschil tussen het water in het bakje en de vloeistof in de fles werd met behulp van een thermo-element en een galvanometer gemeten; de uitslag was 4 cm per graad temperatuursverschil en kon zo nodig op 2 cm per graad worden teruggebracht.

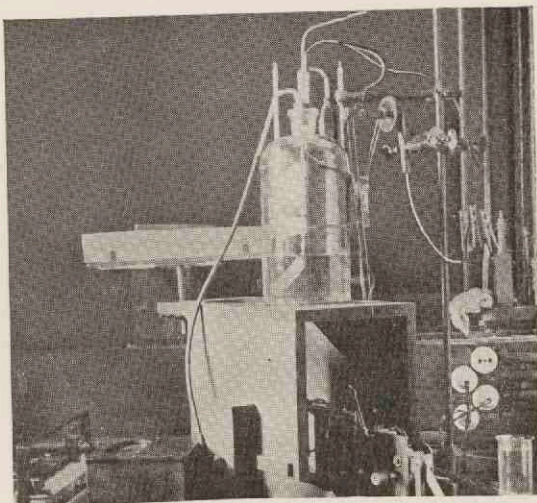


Fig. 7. De gebruikte opstelling.

De temperatuur van het water kon met een termometer ook nog ruw gemeten worden. Het water kon verwarmd worden door een elektrische stroom te sturen door een verwarmingsspiraaltje, dat op de bodem van het bakje lag; een roerdertje, gedreven door een elektromotor, zorgde dat de temperatuur van het water op alle plaatsen in het bakje gelijk was, mits natuurlijk het water niet al te snel opgewarmd werd. Bij niet te snel opwarmen nam de wand van de fles (die direkt met het water in aanraking was) binnen de meetnauwkeurigheid de temperatuur van het water aan (zie volgende paragraaf).

De meetmethode. Nauwkeurigheid.

Om de dampspannings-koncentratiekromme, die in het vorig hoofdstuk reeds kwalitatief besproken werd en die analoog bleek te zijn aan de door Van Bemmelen en anderen gemeten dampspanningskrommen aan gels, kwantitatief vast te leggen zijn nodig kwantitatieve metingen van de per gram vaste stof in het laagje aanwezige hoeveelheid vloeistof (de kleur van het laagje) als functie van de relatieve dampdruk (het temperatuursverschil wand-vloeistofoppervlak).

We maken nu gebruik van de scherpe sprongen, die bij verdamping ¹⁾ in de dampspanningskromme voorkomen en meten afzonderlijk:

- a. de temperatuursverschillen waarbij een sprong plaats heeft van de ene kleur naar de andere;
- b. voor ieder van de optredende kleuren de hoeveelheid aanwezige vloeistof.

In dit hoofdstuk bespreken we de meting van de kenmerkende temperatuursverschillen en het daaruit berekenen van de relatieve dampspanning.

Werkten de meeste andere onderzoekers isotherm, in ons geval was het veel eenvoudiger de temperatuur van het waargenomen stuk wand te variëren: de vrij grote hoeveelheid vloeistof onder in de fles bleef vanzelf zowat op konstante temperatuur, terwijl de temperatuur van de kleinere hoeveelheid water in het bakje gemakkelijk elektrisch te regelen was ²⁾. Zoals we in het vorig hoofdstuk reeds meedeelden, waren de kenmerkende temperatuursverschillen vrijwel onafhankelijk van de waarnemingstemperatuur: de door ons bij niet geheel konstante temperatuur verkregen krommen zullen dus praktisch met de eigenlijke dampspanningsisothermen samenvallen.

Om na te gaan, of het waargenomen stuk wand werkelijk de temperatuur van het water in het bakje had aangenomen, werd het water langzaam opgewarmd totdat plotseling de kleuromslag plaats had. In de buurt van dit punt werd achtereenvolgens met een reeks verschillende snelheden opgewarmd en telkens werd het temperatuursverschil op het ogenblik van de omslag gemeten. Het bleek, dat wanneer een snelheid van ongeveer $0^{\circ},1$ per minuut niet overschreden werd, het gemeten temperatuursverschil van deze opwarmingssnelheid niet meer afhankelijk was, zodat de wand dan

¹⁾ Al zijn bij de bevochtigingskromme de trappen niet scherp, toch kon de methode ook daar, hoewel in iets gewijzigde vorm, worden toegepast.

²⁾ Trachtte men omgekeerd de vloeistof in de fles van buiten uit af te koelen, dan duurde dit zo lang, dat intussen het water in het bakje de kamertemperatuur gevolgd had, terwijl we dat juist op konstante temperatuur hadden willen houden. In beginsel was het natuurlijk mogelijk geweest, de gehele fles in een termostaat te plaatsen en dan op de een of andere wijze de temperatuur van de vloeistof in de fles te regelen; dit had echter het bezwaar, dat de fles veel minder gemakkelijk bereikbaar zou worden, wat hinderlijk zou zijn bij de toch al zeer minutieuze kleurwaarnemingen.

blijkbaar de temperatuursstijging van het water voldoende kon volgen. Veiligheidshalve werd later steeds opgewarmd of afgekoeld met snelheden, die in de buurt van de te meten punten niet groter waren dan $0^{\circ},02$ à $0^{\circ},05$ per minuut. Een volledige dampspanningskromme kan op deze wijze worden opgenomen in enkele uren, wat een grote vooruitgang betekent tegenover de gebruikelijke methoden, die voor het bepalen van één punt van de kromme enige weken of zelfs maanden of in het gunstigste geval bij werken in vacuüm één à twee dagen vergen: deze lange insteltijden zijn nodig voor de diffusie van de damp tot binnen in het gel; het dunne huidje stelt zich echter momentaan in op iedere nieuwe relatieve dampspanning. Dat ook de warmteafvoer langs de wand van de fles niet hinderlijk was, werd bewezen doordat de kleuromslag vrijwel gelijktijdig over het gehele waargenomen gebied van de wand plaats had. Slechts een smalle strook langs de begrenzing van het bakje sloeg iets later om dan de rest: deze strook was door warmteafvoer op een iets te lage temperatuur en werd dus bij de waarnemingen niet meegerekend.

Bij het begin van iedere proef werd eerst het bakje afgekoeld tot iets onder de temperatuur van de vloeistof in de fles, zodat de wand op die plaats de functie van het vloeistofoppervlak als „koude wand” overnam ¹⁾. Nu werd daarbij nauwkeurig dat temperatuursverschil afgelezen, waarbij de condensatie op de wand begon, wat te zien was aan een kleurverandering van het laagje. Het bleek dat wanneer geen fouten of storende invloeden aanwezig waren, dit temperatuursverschil juist $0^{\circ},00$ was: hield men gedurende enige tijd ($t_{\text{bakje}} - t_{\text{alkohol}}$) op $-0^{\circ},01$, dan zag men langzaam het lila van de wand via bleekblauw, bleekgroen, enz. tot wit van hogere orde toe veranderen, terwijl men daarna door ($t_b - t_a$) tot $+0^{\circ},01$ op te voeren, de overtollige alcohol weer van de wand kon doen verdampen, zodat het wit weer in lila overging. Dit „nulpunt”, waar onder lila overging in wit en waar boven wit veranderde in lila, was gemakkelijk op $0^{\circ},01$ nauwkeurig vast te stellen. Bij wijze van kontrôle

¹⁾ Dit geschiedde door de roerder in het bakje te laten draaien, zonder de stroom voor de elektrische verwarming in te schakelen. Door verdamping aan het oppervlak koelde het water nu langzaam af, terwijl toch door het roeren de temperatuur overal voldoende gelijk bleef.

werd het vóór iedere proef bepaald, soms ook nog eens daarna: men controleerde daarmee n.l. of inderdaad de dampspanning in de fles gelijk aan diè was, die behoorde bij de vloeistoftemperatuur. Een lek in een doorvoer door de hals van de fles, een te hoge of te lage temperatuur van de vloeistof in de fles ten opzichte van de kamertemperatuur, een gebrek aan temperatuurevenwicht in de kamer waardoor sommige delen van de wand van de fles een te lage temperatuur kregen, een bij ongeluk buiten op de fles gemorste druppel water die de wand plaatselijk afkoelde; al deze en vele andere mogelijke foutenbronnen konden op deze wijze op tijd ontdekt en onschadelijk gemaakt worden, doordat zij een verschuiving van het nulpunt veroorzaakten. Indien het nulpunt verschoven was, werd nooit met de metingen begonnen eer de oorzaak was opgespoord: men kon er n.l. niet voldoende veilig op rekenen, dat een fout, die het gevolg was van een onbekende oorzaak, in de loop van de metingen konstant zou blijven of regelmatig zou verlopen. Zo konden bij bepaalde weersomstandigheden (storm of harde wind, of soms ook zon die in de kamer scheen) geen definitieve metingen worden gedaan, doordat de kamer dan niet in temperatuurevenwicht was te krijgen.

Lag echter het nulpunt op zijn plaats, dan bleken ook verder de metingen reproduceerbaar te zijn: als dan een mooi gelijkmatig stuk van de wand als waarnemingsgebied werd uitgekozen, konden de temperatuursverschillen, waarbij de kleur omsloeg, op $0^{\circ},01$ à $0^{\circ},02$ nauwkeurig worden gemeten, welke nauwkeurigheid ten slotte werd begrensd door het meten zonder termostaat en door de kleine nog overblijvende onregelmatigheden in het laagje. Binnen de waarnemingsfout waren de metingen reproduceerbaar en slechts weinig afhankelijk van de temperatuur van de vloeistof in de fles. ¹⁾ Dit is dan ook de reden, waarom het temperatuursverschil wand-vloeistof zo nauwkeurig mogelijk gemeten werd, terwijl de temperatuur zelf slechts grof werd gemeten om daarvoor nog een korrektie te kunnen aanbrengen.

Hoewel tijdens de eerste reeksen metingen het gehele verschijnsel volmaakt onveranderlijk was in de loop van de tijd, trad er daarna als gevolg van inwerking van water op het laagje een verandering

¹⁾ Zie tabel 2, 3 en 4.

in structuur en in optische dikte op. Als gevolg hiervan had op die plaatsen, die in aanraking met de waterdamp waren geweest, een kleurverandering plaats, terwijl daar waar het laagje geheel onder water had gestaan, niet alleen de kleur veranderd maar tegelijk ook een trap in de dampspanningskromme verdwenen was! Bovendien waren overal de kenmerkende temperatuursverschillen veranderd. Het volgende tabelletje geeft een overzicht over de verandering in de kleuren:

TABEL I.

oude kleuren	na aantasting door waterdamp		na aantasting door vloeibaar water
	plaatsen A	plaatsen B	
bleek lila	bleek vuiloranje	bleek vuiloranje	bleekblauw
verzadigd purper	verz. goudgeel	zeer helderblauw	verz. donkerbl.
verzadigd oranje	zeer helder geel	zeer helder geel	" "
⋮	⋮	⋮	⋮
droog:	droog:	droog:	droog: zeer
groenbruin	bleekgroen	bleekgroen	donker violet

Aan al deze verschillende kleuren werden dampspanningsmetingen verricht.

De drogingskromme.

Na de nulpuntskontrôle en het aflezen van de begintemperatuur t_0 van vloeistof en bakje wordt het water in het bakje onder voortdurend roeren langzaam verwarmd, terwijl ook in de damp en in de vloeistof in de fles geroerd wordt. De temperatuursverschillen bakje—vloeistof: $(t_1 - t_v)$ waarbij het lila purper wordt en $(t_2 - t_v)$ waarbij purper overgaat in oranje (of waarbij de resp. overeenkomstige kleuren omslaan na de aantasting door het water), worden op de galvanometerschaal afgelezen. Bij nog verder verwarmen volgen na het oranje nog roestbruin, licht groengeel en groenbruin, deze kleuren gaan echter geleidelijk in elkaar over en daardoor is dit laatste stuk van de drogingskromme op deze wijze niet heel nauwkeurig te meten. Voorlopige metingen gaven de indruk, dat weliswaar het verschijnsel als zodanig ook in dit gebied reproduceerbaar was, maar dat het slechts goed te meten zou zijn door gelijktijdige

waarneming van het spektrum als functie van $(t-t_v)$. Daar dit laatste stuk van de kromme waarschijnlijk vertroebeld werd door de „eigenlijke adsorptie” aan de stof van het laagje, en bovendien zijn ligging nog afhing van de plaats op de wand, werd van nauwkeurige meting hiervan afgezien. Belangrijker was de waarneming van (t_1-t_v) en (t_2-t_v) bij de sprongen in de hoeveelheid aanwezige alcohol: de meting van deze temperatuursverschillen stelt ons immers in staat de wijdte van de in het verweerde laagje aanwezige kapillairtjes uit de in hoofdstuk I afgeleide formule te berekenen (blz. 5).

Hoewel de homogeniteit van het laagje zeer fraai was, bleek deze toch niet volmaakt te zijn: op sommige plaatsen sloeg de kleur iets eerder om dan op andere, maar deze plaatsen lagen vast op de fles: het waren steeds dezelfde plekje, die van lila het eerst in purper omsloegen, of van purper het eerst in oranje. Op sommige plaatsen vertoonde de nieuw optredende kleur zich het eerst langs in het laagje aanwezige krassen, op andere plaatsen ontstonden plotseling purperen (oranje) spikkels te midden van het lila (purper), die zich bij verder opwarmen langzaam uitbreidden totdat het hele waargenomen gebied van kleur veranderd was; maar die ook, door het temperatuursverschil maar voldoende konstant te houden, willekeurig lang bewaard konden worden zonder te groeien. De tijd speelde dus bij dit zich-uitbreiden geen rol: de grootte van de reeds omgeslagen gebiedjes hing op ieder ogenblik slechts van het temperatuursverschil af. De verschillende punten van het waargenomen gebied hadden dus niet alle precies dezelfde verdampingskromme; het is een voordeel van onze methode, dat we zo gemakkelijk de kromme van punt tot punt op het oppervlak kunnen bepalen, daar bij methoden, die slechts een gemiddelde van een aantal iets verschillende krommen geven, de scherpte van de trappen noodzakelijk verloren moet gaan. We maten steeds het temperatuursverschil $(t-t_v)'$ dat bestond bij het eerste optreden van de nieuwe kleur en dat, $(t-t_v)''$, hetwelk nodig was om de oude kleur geheel te doen verdwijnen: op deze wijze krijgt men een indruk, hoe groot de onregelmatigheden in de structuur van het laagje nog zijn.

Eerst werd een vrij groot aantal oriënterende metingen aan alcohol 94% gedaan, ten slotte werd voor de definitieve metingen absolute alcohol gebruikt, wat nog enig verschil in de kenmerkende temperatuursverschillen veroorzaakte (blz. 46).

Hoewel de getallen iets anders uitvallen al naar de begintemperatuur t_0 van de vloeistof in de fles, en al naar de toestand van het laagje (al of niet aangetast door water), toch blijft steeds het karakter van de drogingskromme gelijk: eerst twee scherpe sprongen (een enkele maal één) en daarna een geleidelijke daling.

TABEL 2

Vóór de inwerking van waterdamp. Beginkleur lila.

$t_0=$	22,0	22,0	20,0	18,0	23,5	9,0	10,0	10,0
purp. spikk. $(t_1-t_v)'$	1,61	1,62 ¹⁾	1,60	1,61	1,60	1,63	1,63	1,62
geheel purp. $(t_1-t_v)''$	1,65	1,67 ¹⁾	1,65	1,66	1,65	1,70	1,69	1,70
or. spikk. $(t_2-t_v)'$	2,71	2,70 ²⁾	2,72	2,73	2,72	2,72	2,74	2,73
geheel or. $(t_2-t_v)''$	2,75	2,75 ²⁾	2,77	2,78	2,75	2,79	2,80	2,77

TABEL 3

Nà de inwerking van waterdamp. Zelfde stuk van de wand. Beginkleur vuiloranje.

$t_0=$	16,0	19,0	24,0	19,5	17,5	
goudgele spikkels $(t_1-t_v)'$	2,43	2,45	2,48	2,46	2,45	Plaatsen A
geheel goudgeel $(t_1-t_v)''$	2,45	2,48	2,50	2,49	2,47	
helgele spikkels $(t_2-t_v)'$						
geheel helgeel $(t_2-t_v)''$	2,48	2,50	2,53	2,52	2,50	
lichtblauwe spikkels $(t_2-t_v)'$	2,45	2,48	2,50	2,49	2,47	Plaatsen B
geheel lichtblauw $(t_2-t_v)''$	2,48	2,50	2,53	2,52	2,50	
helgele spikkels $(t_1-t_v)'$						
geheel helgeel $(t_1-t_v)''$	2,53	2,55	2,57	2,54	2,54	

Door de inwerking van waterdamp is t_1-t_v toe-, en t_2-t_v afgenomen. De afnemering van t_1-t_v is gering en overal vrijwel gelijk; de toeneming van t_2-t_v is daarentegen aanzienlijk en enigszins (kontinu) afhankelijk van de plaats op de fles. We onderscheiden die plaatsen, waar nog juist $t_1-t_v < t_2-t_v$ is (de A-gebieden) van de plaatsen waar al $t_1-t_v > t_2-t_v$ geworden is (de B-gebieden): in de A-gebieden

¹⁾ Te hoge waarde doordat te snel werd opgewarmd.

²⁾ Te lage waarde door condensatie op de wand van de fles, ten gevolge van daling van de kamertemperatuur.

loopt eerst de ene groep poriën leeg, daarna de andere, in de B-gebieden juist andersom (zie hoofdstuk I en IV) ¹⁾.

Ten slotte werden nog metingen gedaan aan een ander stuk van de wand, vlak boven en vlak onder de plaats waar zich de waterspiegel bevond bij de inwerking van het water op het laagje:

TABEL 4
Ander stuk van de wand.

$t_0 =$	20,0	24,7	23,5	
purp. spikk. $(t_1 - t_2)'$	1,63	1,67	1,67	gebied C, slechts weinig aangetast door waterdamp. Beginkleur lila.
geheel purp. $(t_1 - t_2)''$	1,95	1,95	1,95	
geh. goudgeel $(t_2 - t_1)''$	2,80	2,78	2,80	
goudgele spikk. $(t_1 - t_2)'$	2,0	2,0	2,0	gebied D, sterker aangetast door waterdamp. Beginkleur vuiloranje.
geh. goudgeel $(t_1 - t_2)''$	2,20	2,25	2,25	
geh. helgeel $(t_2 - t_1)$	2,53	2,55	2,55	
donkerblauwe sp. $(t_1 - t_2)'$		1,35	1,3	gebied E, aangetast door vloeibaar water. Beginkleur lichtgrijsblauw.
geh. donkerblauw $(t_1 - t_2)''$	1,77	1,80	1,80	
(tweede trap ontbreekt)				

Gebied C is weinig veranderd tegenover de vroegere toestand,

¹⁾ Dat inderdaad het enige verschil tussen A- en B-gebieden bestaat in de omgekeerde volgorde bij het leeglopen der beide poriëngroepen volgt:

1. daaruit, dat zowel bevochtigingskrommen, alsook drogingskrommen vanuit

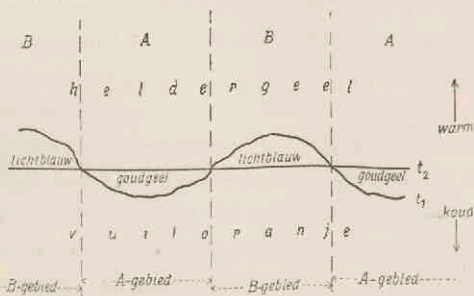


Fig. 8. Kleuren, ontstaan door het aanbrengen van een verticale temperatuurgadiënt. Het verband tussen de grenzen in het A- en die in het B-gebied.

een punt van de bevochtigingskromme, voor beide gebieden volmaakt gelijk zijn (blz. 32 en 39);

2. uit wat men ziet, wanneer men een kleine temperatuurgadiënt over een groot gebied van de wand aanbrengt, bijv. in verticale richting. Men ziet dan (fig. 8), hoe de kromme t_2 een lijn van konstante temperatuur volgt, terwijl de kromme t_1 daaromheen slingert.

waarin de gebieden *C*, *D* en *E* ongeveer gelijk waren aan het eerst-waargenomen stuk van de wand. De structuur van het laagje is op de meeste plaatsen onregelmatiger geworden: het verschil tussen begin en eind van de kleurovergangen is groter dan vroeger. Juist door deze ongelijkmatigheid in de structuur zijn deze waarnemingen iets minder nauwkeurig dan de vorige: de plaatselijke verschillen waren hinderlijk groot. Slechts één overgang was zeer scherp te meten: de tweede overgang in het *D*-gebied. Hier vielen begin en eind vrijwel samen, zodat er maar één temperatuursverschil te meten overbleef: $(t_2 - t_v)$. In gebied *E* waren de onregelmatigheden zo sterk, dat daar bij plaatselijke verwarming de grens licht-grijsblauw-donkerblauw niet geheel scherp meer leek. Bovendien werd daar tussen $0^{\circ},7$ en $1^{\circ},5$ het grijsblauw langzaam donkerder en nog minder verzadigd. In het *E*-gebied ontbreekt een tweede trap: uit de overgang van *C*- en *D*-gebied in *E*-gebied nabij de vroegere plaats van de waterspiegel blijkt, dat beide trappen hier samenvallen.

De bevochtigingskromme. Hysterese.

Wanneer we, nadat het laagje door verwarming droog geworden is, de temperatuur van de wand weer laten dalen, dan neemt het laagje weer vloeistof uit de damp op en de hoeveelheid van deze vloeistof hangt af van het temperatuursverschil wand-vloeistof volgens een functie, voorgesteld door de „bevochtigingskromme”. Deze bevochtigingskromme onderscheidt zich van de drogingskromme doordat er geen diskontinuiteiten in voorkomen: alle trappen zijn afgerond; bovendien zijn ze alle verschoven. Bij het doorlopen van de volledige dampspanningskromme (drogings- + bevochtigingskromme) wordt een „hysteresislus” beschreven.

Fig. 9 heeft betrekking op de meting bij 20° aan het nog niet door waterdamp aangetaste laagje. De pijltjes geven de richting aan waarin de kromme doorlopen wordt. De kromme *abcdef* is de drogingskromme; hij werd getekend volgens de 3e kolom uit tabel 2 (gebruikt werd $(t - t_v)$ ”, waarbij de nieuwe kleur de oude geheel had verdreven); het stuk *ef* is echter niet heel nauwkeurig bekend en de tekening hiervan beruist veeleer op schatting dan op meting, het is bovendien zeer verschillend voor verschillende plaatsen op de wand. Bij de metingen voor de bevochtigingskromme doen zich soortgelijke moeilijkheden voor als bij het meten van het stuk *ef* van de dro-

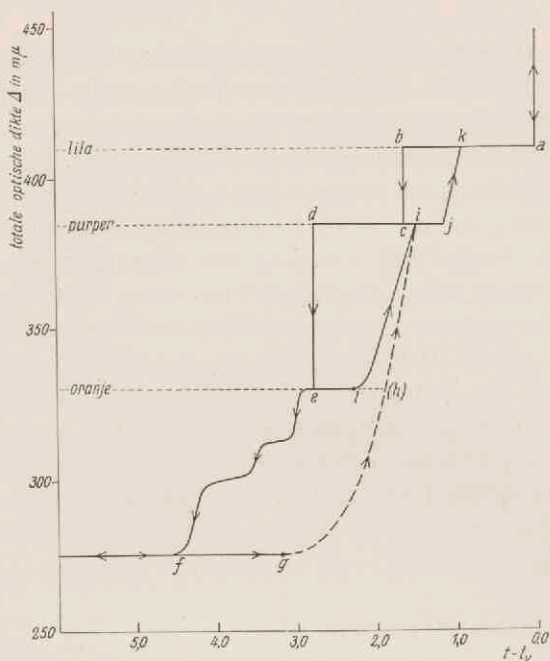


Fig. 9. Hysterese. Drogings- en bevochtigingskromme van het verweerde laagje. Gesorbeerde vloeistof: alcohol.

gingskromme: ook daar verloopt de kleur continu als functie van het temperatuursverschil. Echter is het bij de bevochtigingskromme toch mogelijk gebleken, althans enkele belangrijke punten nauwkeurig te meten.

Gaan we uit van het punt f , waarin dus het laagje geheel droog is, en trachten het punt g te meten, waar het begint weer vocht op te nemen. We schakelen de elektrische verwarming van het water

in het bakje geheel of grotendeels uit en laten zo de temperatuur van de wand langzaam dalen. Van tijd tot tijd verwarmen we nu een klein stukje van het waargenomen stuk wand plaatselijk, het eenvoudigst door een vinger in het water te steken en deze tegen de wand te drukken. Zolang het punt g nog niet bereikt is, zien we hierbij niets bijzonders met de kleur van het laagje gebeuren; zodra we echter g zijn gepasseerd, en het laagje dus begonnen is zich te bevochtigen, droogt het op de door de vingers verwarmde plaats weer op en we zien nu duidelijk een klein verschil in kleur tussen de droge „vingerafdruk” en de niet meer geheel droge omgeving. Daar bij g de kromme nog bijna horizontaal loopt, is g niet heel nauwkeurig te meten (tabel 5), echter toch nauwkeurig genoeg om met zekerheid te kunnen zeggen dat drogings- en bevochtigingskromme hier niet samenvallen, terwijl andere onderzoekers geen hysterese vonden in het gebied van de eigenlijke adsorptie. We hebben hier blijkbaar met een iets ingewikkelder verschijnsel te doen.

Volgen we de bevochtigingskromme verder. We koelen de wand nog meer af en komen tot de verrassende ontdekking, dat het laagje nooit diè schitterende verzadigde kleur oranje vertoont, die bij het opdrogen zo zeer de aandacht trok. Wel worden allerlei geel-oranje-rood-achtige tinten doorlopen eer de kleur weer purper wordt, maar deze overgangstinten zijn lang niet zo verzadigd als het oranje uit de drogingskromme. Het wordt nu zeer moeilijk het punt h te bepalen, waar het laagje een gelijke hoeveelheid vloeistof bevat als na overgang van purper naar oranje, daarom is dit stuk van de bevochtigingskromme in fig. 9 gestippeld.

Het punt i bepalen we als volgt: Volg, van $t_{\text{bakje}} = t_{\text{vloeistof}}$ uitgaande, de drogingskromme tot ongeveer midden tussen c en d : het laagje is nu dus purper. Verwarm met de vinger een stukje van het waargenomen gebied tot dit geheel droog is: we zien een groen-bruine vlek met verzadigd oranje zoom te midden van de purperen omgeving. Verwijder nu de vinger en houd de temperatuur van het bakje enige tijd konstant, tot de wand ook op de zojuist extra verwarmde plaats weer de temperatuur van het water heeft aangenomen. Laat daarna de temperatuur van het bakje langzaam dalen, totdat het laagje overal weer geheel purper geworden is en de zojuist gevormde vlek niet meer is te onderscheiden: op dit ogenblik lezen we op de galvanometerschaal ($t-t_v$) af: punt i is bereikt en is op deze wijze zeer nauwkeurig te meten. Het valt hierbij op, dat juist bij het bereiken van i ook geen verschil meer te zien is tussen dat stukje van de wand, dat bij het verwarmen met de vinger geheel droog was geworden, en de oranje zoom die zich hieromheen had gevormd. Terwijl het midden de kromme $defghi$ had doorlopen, had de oranje zoom de lijn $deli$ gevolgd; deze beide krommen ontmoeten elkaar dus juist in i .

Punt l (resp. j) wordt bepaald op dezelfde wijze als g , nu echter uitgaande van een punt links van e (resp. een punt op cd) in plaats van vanuit f . Punt l is moeilijk te bepalen, doordat de drogingskromme links van e maar een zo kort horizontaal stukje heeft: zodra we iets te ver verwarmen, droogt het laagje verder op en wordt dan bij afkoelen niet weer echt oranje. Bovendien loopt ook de bevochtigingskromme vanuit e in het begin slechts zeer langzaam op, wat ook de waarneming onnauwkeurig maakt.

Bij het bepalen van k analoog aan i blijkt, dat ook hier de bevoch-

tigingskrommen uitgaande van f , e en c nauwkeurig samenvallen: men zou geneigd zijn aan te nemen dat, welke kromme men ook gevolgd heeft, in k (in i) altijd het laagje weer geheel in dezelfde toestand terug is als waarin het zich bevond vlak vóór (na) de kleuromslag bc . Dat hier echter nog enig voorbehoud gemaakt moet worden zal blijken in de volgende paragraaf onder „Verdampingskiemen”.

TABEL 5

Vóór de inwerking van waterdamp. $t_c = 20^\circ$.

<i>g.</i>	niet meer geheel droog	$(t_g - t_v) =$	3,2	3,1	3,2	
<i>l.</i>	niet meer geheel oranje	$(t_l - t_v) =$	2,3	2,3	2,4	
<i>i.</i>	weer geheel purper	$(t_i - t_v) =$	1,51	1,50	1,50	1,51
<i>j.</i>	niet meer geheel purper	$(t_j - t_v) =$	1,14	1,15	1,16	1,16
<i>k.</i>	weer geheel lila	$(t_k - t_v) =$	0,93	0,94	0,94	0,94

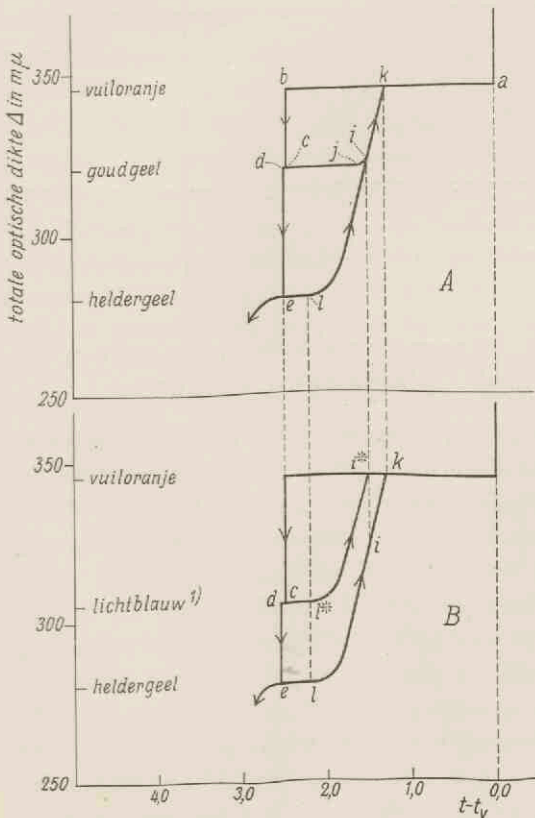
Interessant is het waarnemen van de bevochtiging van het laagje na de inwerking van de waterdamp. Bij het droog worden onderscheiden we daar gebieden A en B , waarvan de kleur (vuiloranje) resp. in goudgeel en in lichtblauw omsloeg, om bij de tweede kleurovergang in beide gebieden heldergeel te worden. Hoe gedraagt zich nu dit heldergeel als het laagje weer vocht op gaat nemen? Het wordt eerst donkerder, dan meer goudgeelachtig — hoewel niet zo verzadigd als het goudgeel uit de drogingskromme —, ten slotte steeds minder verzadigd, terwijl de kleur steeds meer naar het oranje verschuift: eindelijk is het geheel vuiloranje, zoals ook de beginkleur was. Merkwaardig genoeg is er bij de bevochtiging van het heldergele laagje geen verschil meer tussen A - en B -gebieden te zien: op beide plaatsen gaat de kleur terug via goudgeel, het lichtblauw vertoont zich niet meer. Er moet dus wel een zeer innige verwantschap tussen beide gebieden bestaan, zoals we reeds eerder vermeldden (blz. 28).

Het goudgele laagje in een A -gebied wordt bij bevochtiging steeds minder verzadigd en meer oranjeachtig, tot het weer geheel vuiloranje is; het lichtblauwe laagje in een B -gebied wordt geleidelijk donkerder en minder verzadigd en nadert het vuiloranje via grijs.

TABEL 6

Na de inwerking van waterdamp $t_0=24,0$.

A	<i>l.</i> niet meer geheel heldergeel	2,2
	<i>j.</i> niet meer geheel goudgeel	1,6
	<i>i.</i> helgeel=onverzadigd goudgeel	1,5
	<i>k.</i> alles weer geheel vuiloranje	1,3
B	<i>l.</i> niet meer geheel helgeel	} 2,2
	<i>l*</i> . niet meer geheel lichtblauw	
	<i>i.</i> helgeel=onverzadigd goudgeel uit A	} 1,5
	<i>i*</i> . lichtblauw weer geheel vuiloranje	
	<i>k.</i> helgeel weer geheel vuiloranje	1,3



De letters *l, j*, enz. zijn zoveel mogelijk in overeenstemming met tabel 5 gekozen; *i* is in hoofdzaak analoog aan onze vroegere *i*,

Fig. 10. Drogings- en bevochtigingskromme van het laagje, nadat hierop water heeft ingewerkt. Men lette op het verband tussen A- en B-gebieden.

Door vergelijking met fig. 9 ziet men, hoe door de inwerking van het water de afstand *cd* tussen beide sprongen aanzienlijk kleiner geworden is.

1) Hoe dit lichtblauw hier in de schaal van Newton'se kleuren past is voorlopig onbegrijpelijk. Zie hiervoor onder „Merkwaardige bijzonderheden van het optische verschijnsel”. (Aanhangsel).

slechts is nu bij *j* de bevochtiging van het goudgeel al begonnen eer nog in *i* het heldergeel geheel gelijk aan het goudgeel geworden is.

De *C*- en *D*-gebieden gedragen zich bij bevochtiging ongeveer als de *A*-gebieden, voor de *E*-gebieden is de zaak eenvoudiger doordat daar maar één trap bestaat.

TABEL 7

$$t_0 = 23,5$$

<i>l.</i> niet meer geheel goudgeel	2,2	<i>C</i> -geb. na inwerking van waterdamp.
<i>i.</i> goudgeel weer gelijk aan purper	1,5	
<i>j.</i> niet meer geheel purper	1,5	
<i>k.</i> weer geheel lila	1,0	
<i>l.</i> niet meer geheel helgeel	1,9	<i>D</i> -geb. na inwerking van waterdamp.
<i>i.</i> helgeel weer gelijk aan goudgeel	1,4	
<i>j.</i> niet meer geheel goudgeel	1,4	
<i>k.</i> weer geheel vuiloranje	1,0	
<i>j.</i> niet meer geheel donkerblauw	1,5	<i>E</i> -geb. na inwerking van water.
<i>k.</i> weer geheel lichtgrijsblauw	0,85	

Drogingskrommen, die uitgaan van verschillende punten van de bevochtigingskromme. „Verdampingskiemen”.

Doorloop de kromme *abcdelm*, verwarm nu de wand weer zodat er van *m* uit een nieuwe drogingskromme doorlopen wordt. Hoe meten we *n* en *o*? Hiertoe gaan we als volgt te werk:

Nadat we eerst als gewoonlijk het nulpunt *a* hebben bepaald, verwarmen we langzaam het water in het bakje totdat het waargenomen stuk wand de kromme *abc* doorlopen heeft: dit stuk is nu dus purper (we denken aan de toestand van vóór de inwerking van het water). Nu zorgen we dat de temperatuur van het bakje voortdurend op een vaste waarde t_m tussen $t_l (= 2,30)$ en $t_i (= 1,50)$ blijft. We verwarmen een klein stukje van het waargenomen gebied met de vinger, totdat er een oranje „vingerafdruk” verschijnt, en laten het daarna weer op de temperatuur t_m van het bakje komen:

het heeft nu de kromme $c' d e l m$ doorlopen, terwijl overigens het gehele gebied in het punt c' , vlak bij c gebleven is: we hebben een oranje- of karmijnachtige vlek op purperen grond overgehouden. Nu verwarmen we het gehele bakje langzaam en nemen waar, wanneer het contrast tussen de vlek en de omgeving begint toe te nemen (n) en wanneer de vlek weer geheel oranje geworden is (o). Punt n is niet zo heel nauwkeurig te meten, daar het er hier niet

om gaat, gelijkheid of ongelijkheid van kleur van twee aan elkaar grenzende velden vast te stellen; we zijn hier gedwongen met behulp van ons geheugen te zeggen of het contrast tussen twee kleuren (de veranderlijke in de vlek en de onveranderlijke daaromheen) nu sterker is dan enkele ogenblikken geleden. Toch valt de meting nog mee, wanneer we niet al te langzaam werken: vooral als we van punten m uitgaan, die dicht bij i liggen, begint de verandering bij n vrij plotseling op te treden. Het punt o is vrij goed te bepalen: zodra het temperatuursverschil boven de $2^{\circ},30$ gekomen is, maken we een tweede oranje vlek naast de eerste: deze tweede vlek blijft oranje, daar zijn toestand wordt weergegeven door een punt op $e l$; we kunnen door vergelijking van de eerste en de tweede vlek gemakkelijk uitmaken, op welk ogenblik de eerste vlek weer geheel oranje geworden is (o).

Op dezelfde wijze als de kromme $m n o$ kan men ook de kromme $p q r$ bepalen (zie fig. 11).

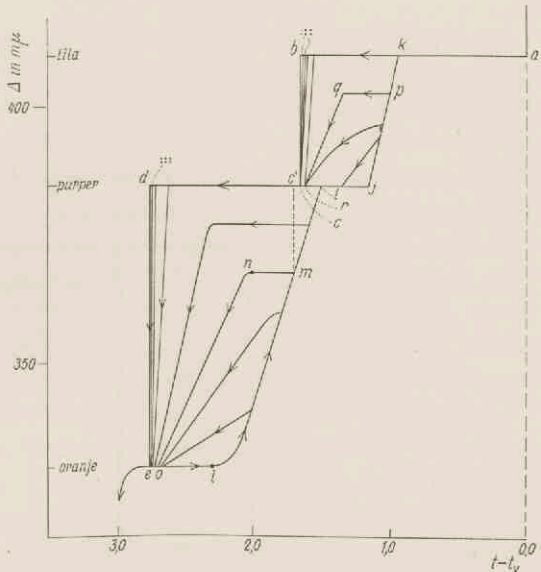


Fig. 11. Drogingskrommen, uitgaande van verschillende punten der bevochtigingskromme: „tussenkrommen”. De stippels geven aan, in welke gevallen de nieuwe kleur weer met zichtbare spikkels verschijnt.

Zo werden dan de volgende waarden gevonden, waarbij telkens werd uitgegaan van andere punten m en p :

TABEL 8

Vóór de inwerking van waterdamp. $t = 20^\circ$.

::: betekent: de vlek is bij het weer-verschijnen gespikkeld.

m	n	o	p	q	r
1,15	2,75 :::	2,76	0,80	1,64 :::	1,65
1,20	2,72	2,75	0,86	1,62 :::	1,65
(i) 1,50	2,62	2,74	0,88	1,60	1,65
1,59	2,3	2,72	(k) 0,94	1,55	1,62
1,70	2,0	2,70	1,00	1,35	1,62
1,79	1,8	2,68	1,05	1,05	1,62
2,01	2,0	2,65	1,07	1,07	1,35
(l) 2,30	2,30	2,30	(j) 1,15	1,15	1,15

Oorspronkelijk hadden we ons m tussen l en i gedacht; in de tabel komt m echter ook rechts van i voor, en juist een eindje voorbij i treedt een interessant verschijnsel op. Kiezen we eerst m in i , bij een temperatuursverschil van $1^\circ,50$. We maken een vingerafdruk, deze verdwijnt juist geheel wanneer we de wand weer op temperatuur laten komen. Nu verwarmen we het gehele bakje, er gebeurt niets totdat bij $2^\circ,62$ de reeds verdwenen vlek weer zichtbaar wordt; eerst is hij nog maar moeilijk van zijn omgeving te onderscheiden, de grens tussen beide is wel geheel scherp, maar het kleurverschil is gering. Bij verder verwarmen wordt het kleurverschil groter en groter en bij $2^\circ,74$ is het oranje weer geheel bereikt, vlak nadat in de omgeving de eerste spikkels van die kleur verschenen zijn. Kiezen we m bij $1^\circ,20$, dan herhaalt zich deze gang van zaken, met dit verschil, dat de verdwenen vlek pas bij $2^\circ,72$, tegelijk met de eerste spikkels in de omgeving, verschijnt en tussen $2^\circ,72$ en $2^\circ,75$ snel maar toch continu verandert van purper in oranje. Kiezen we m bij $1^\circ,15$, dan verschijnt de vlek weer bij $2^\circ,75$; koelen we nog lager af, dan is eindelijk de oude toestand weer geheel bereikt: de vlek keert niet weer terug. Het schuine stuk li van de bevochtigingskromme moeten we dus blijikbaar, zij het ook zeer weinig hellend, doortrekken tot $(t-t_v)=1^\circ,15$: pas iets onder deze temperatuur is dit deel van de bevochtiging geheel voltooid, zodat

het laagje weer ten volle in de uitgangstoestand c terug is. Het merkwaardige is nu, dat de bij $1^{\circ},15$ verdwenen en bij $2^{\circ},75$ teruggekomen vlek niet egaal van kleur is, en niet zoals de andere vlekken alle tinten tussen purper en oranje doorloopt — hij bestaat uit een zeer groot aantal zeer kleine oranje spikkeltjes op purperen grond, die zich bij toenemen van de temperatuur snel uitbreiden en aan elkaar groeien: reeds bij $2^{\circ},76$ is de gehele vlek oranje, nog iets vóór zijn omgeving. Hoewel de gespikkelde vlek maar over een zeer klein $(t-t_v)$ -gebied voorkomt, is het bestaan hiervan vele malen waargenomen en boven elke twijfel verheven; het verband tussen deze gespikkelde vlek en de eerst beschreven egale vlekken kunnen we fraai zien uit de volgende proef:

Zorg dat $(t_{\text{kamer}}-t_v)=1^{\circ},1$ en $(t_{\text{bakje}}-t_v)=1^{\circ},2$ is: op de hoogte van het wateroppervlak in het bakje hebben we nu langs de wand een kleine temperatuurgradiënt, waarvan we gebruik willen maken. We blazen voorzichtig (bijv. met een gummibal) een weinig kamerlucht door de fles, waardoor de dampspanning tijdelijk afneemt en de wand geheel oranje wordt. Nu sluiten we de fles en roeren: het oranje verandert in purper. Door de aanwezigheid van de temperatuurgradiënt schrijdt echter de bevochtiging niet overal juist even ver voort, hoewel zich dat in dit stadium van de proef nog niet in een kleurverschil kan uiten. We blazen opnieuw, ditmaal zéér voorzichtig, kamerlucht in de fles: op het ogenblik, waarop het oranje zich het eerst vertoont, zien we het volgende tafereel (fig. 12):



Fig. 12. Het afnemen van het aantal verdampingskiemen door afkoelen van het laagje. Daar, waar het het sterkst afgekoeld was, verschijnt bij daaropvolgend droog-worden het kleinste aantal gekleurde spikkels.

Op de hoogte van het bakje, waar de bevochtiging door de iets hogere temperatuur het minst ver voortgeschreden was, is de kleur gelijkmatig en

houdt het midden tussen oranje en purper; boven het bakje is alles nog purper. Op de plaats waar deze beide gebieden in elkaar overgaan zien we een groot aantal oranje spikkeltjes op purperen grond, die van boven naar beneden sterk in dichtheid toenemen, en al gauw zo dicht bij elkaar staan, dat het oog ze niet meer afzonderlijk kan zien: we nemen daar een mengkleur waar tussen het oranje van de spikkels en het purper van de ondergrond.

Er blijkt dus geen principieel verschil te bestaan tussen de egale mengkleur beneden, de oranje spikkeltjes op purperen grond daarboven en de enkele verspreide oranje spikkels geheel bovenaan, waarmee de kleurverandering volgens de normale drogingskromme begint: slechts het aantal spikkels per cm^2 loopt in de verschillende gevallen sterk uiteen. Blazen we iets meer lucht door, dan verschuift de mengkleur beneden naar het oranje, de spikkeltjes groeien vlak boven het egale gebied snel aaneen; iets hoger kunnen ze van 0,1 mm tot 1 mm en bovenaan zelfs nog groter worden eer ze geheel aaneen gesmolten zijn. Zo komen we ertoe te begrijpen, dat de verdamping, het droog-worden van het laagje, steeds uitgaat van bepaalde spikkels, die als „verdampingskiemen” dienst doen. Gaan we uit van het punt c van de drogingskromme, dan zijn er maar zeer weinig kiemen aanwezig, we zien het drogingsproces zich vanuit enkele punten uitbreiden tot het gehele laagje van kleur veranderd is. Hebben we echter juist de bevochtigingskromme doorlopen en bevinden we ons in i , dan zijn er zeer veel kiemen; hun aantal neemt af naarmate we het laagje verder afkoelen en bij $1^\circ,15$ is het minimum aantal kiemen bereikt. Waarop precies de werking van de verdampingskiemen berust, is uit dit alles nog niet zonder meer duidelijk; het schijnt dat de spikkels zich niet uitbreiden eenvoudig als een functie van de verstreken tijd: een gespikkeld-purperen vlek op lila grond kon b.v. gedurende een half uur geheel konstant bewaard worden door gedurende die tijd de temperatuur zeer goed konstant te houden — daar hier temperatuursvariëaties van $0^\circ,01$ al een grote invloed hebben was het echter niet mogelijk bij deze proeven volmaakte zekerheid te verkrijgen. Ik kreeg de indruk, dat de kiemen echte individuen zijn, aan vaste plaatsen op de fles gebonden: na afkoelen tot $0^\circ,80$ bijv. traden bij daaropvolgend verwarmen de spikkels altijd op dezelfde plaatsen op. Dus toch onregelmatigheden in de structuur van het laagje? In het volgende hoofdstuk komen we op deze kwestie nog nader terug.

De overgangskleuren tussen purper en oranje, die optreden in een eerst verdwenen en daarna weer teruggekomen vlek, hebben we leren opvatten als mengkleuren van purper + oranje en het is verleidelijk ook de kleuren in de bevochtigingskromme tussen l en i , die er juist zo uitzien, als zulke mengkleuren te beschouwen. Toch

moeten we opmerken dat dit laatste, hoewel waarschijnlijk, toch niet bewezen is: het zouden ook enkelvoudige interferentiekleuren kunnen zijn, behorende bij een laagdikte, die tussen die van oranje en die van purper is gelegen. Daar de interferentiekleuren in de tweede orde, waar het hier om gaat, zeer brede maxima en minima hebben, die een groot deel van het zichtbare spectrum in beslag nemen, is het niet mogelijk door een eenvoudige spektroskopische waarneming uit te maken, met welk geval we te doen hebben: slechts nauwkeurige spektrale metingen zouden — althans in theorie — aanwijzingen kunnen geven. Praktisch heeft een dergelijk onderzoek weinig zin, daar beide soorten kleuren continu in elkaar overgaan zodra spikkels en spikkelafstanden kleiner worden dan de golflengte van het gebruikte licht.

Na de inwerking van water en waterdamp op het laagje waren weliswaar de kleuren en de kenmerkende temperatuursverschillen verschoven, maar overigens was er, ook wat deze verschillende drogingskrommen betreft, niets wezenlijks veranderd. Heldergeel, dat geheel verdwenen is maar niet afgekoeld onder $1^{\circ},00$ komt geleidelijk terug over goudgeel, niet over lichtblauw, ook niet in de *B*-gebieden. We zien hier dus nog eens weer het verband tussen *A*- en *B*-gebieden bevestigd. Lichtblauw komt, mits niet afgekoeld onder $1^{\circ},05$, geleidelijk terug over grijs.

We maken naast elkaar:

- een goudgele vlek I in een *A*-gebied,
- een heldergele vlek II op de grens van een *A*- en een *B*-gebied, en
- een lichtblauwe vlek III in een *B*-gebied.

We koelen ze af tot dezelfde temperatuur, bijvoorbeeld $1^{\circ},10$, warmen dan het bakje langzaam op. Het eerste stuk *pqr* van de drogingskromme valt nu voor vlek I en vlek II geheel samen, terwijl vlek III dan nog niet te zien is. De rest van de drogingskromme is voor vlek I gelijk aan die van zijn omgeving; vlek III verandert nu echter parallel aan vlek II in dit tweede stuk *mno*; we zullen deze krommen voor vlek III daarom ook *mno* noemen en niet *pqr*. In vlek II is van de grens tussen het *A*- en het *B*-gebied niets meer te zien, hij gedraagt zich in beide gebieden volmaakt gelijk.

TABEL 9

Na inwerking van waterdamp. Gebieden *A* en *B*. $t_0 = 19^\circ$.

Vlek II en III			Vlek I en II		
<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>
			0,98	2,47 ...	2,48
1,00	2,48 ...	2,50	1,00	2,4	2,48
1,10	2,4	2,50	1,10	1,9	2,35

In de gebieden *C*, *D* en *E* liepen de drogingskrommen vanuit punten van de bevochtigingskromme analoog aan die in de andere gebieden.

Bepaling van de straal der kapillairtjes. Metingen met verschillende vloeistoffen.

Reeds in het begin van het tweede hoofdstuk hebben we beweerd, dat het sorptieverschijnsel aan ons verweerde laagje geheel te vergelijken was met de sorptie aan niet-zwellende gels, en uit de metingen van de vorige paragrafen is wel gebleken, dat inderdaad de dampspanningskrommen in beide gevallen geheel hetzelfde karakter hebben. We moeten dus aannemen, dat ook in ons geval een sprong in de drogingskromme veroorzaakt wordt door het plotseling verdampen van de vloeistof uit een groep kapillairtjes, op het ogenblik waarop de damp ook ten aanzien van de holle meniscus van de vloeistof in die buisjes niet langer verzadigd is. Uit de kapillariteitstheorie (hoofdstuk I) volgde, dat de maximale dampspanning p_r boven een buisje met straal r ($=r+\delta$)¹⁾, dat gevuld is met een vloeistof van soortelijk gewicht ρ en kapillariteitskonstante σ dyne/cm, gegeven

$$\text{werd door } p_r = p_\infty e^{-\frac{M}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r\rho}}$$

Hierin was M het molekulairgewicht van de damp, T de absolute temperatuur, R de gaskonstante $= 8,31 \times 10^7$, terwijl p_∞ de maximale dampspanning zou zijn boven een vlak oppervlak van dezelfde temperatuur. Evenals Zsigmondy dat deed bij kiezelzuurgel, kunnen we dus de formule $r = \frac{2M\sigma}{\rho RT} \cdot \frac{1}{-\ln \frac{p_r}{p_\infty}}$ toepassen om r te be-

¹⁾ r was de straal van het buisje, r de kromtestraal van de vloeistofmeniscus in het buisje, δ de dikte van de geadsorbeerde vloeistoflaag; r wordt uit de waarnemingen berekend, r kunnen we hieruit slechts afleiden, indien δ bekend is.

rekenen, en we zien dadelijk dat uit de grote scherpste van de beide sprongen in de drogingskromme volgt, dat de kapillairtjes die tot één groep behoren alle nauwkeurig even breed en cilindrisch moeten zijn, en dat er twee zulke groepen, ieder met een eigen r , bestaan.

Om deze beide voorkomende stralen r_1 en r_2 te berekenen is het voldoende $\frac{p_r}{p_\infty}$ bij gegeven T te meten, daar M , σ en ρ dan bekende konstanten van de vloeistof zijn.

p_r is de absolute dampspanning, die in de dampruimte heerst op het ogenblik van het leeglopen van de kapillairtjes van één groep: deze wordt bepaald door de temperatuur t_v van de „koude wand” op dat ogenblik, en p_r is dus gelijk aan de maximale dampspanning $p(t_v)$ boven een vlak vloeistofoppervlak van temperatuur t_v ; p_∞ is de maximale dampspanning boven een vlak vloeistofoppervlak van de temperatuur van de buisjes, dit is in ons geval de temperatuur van de wand: voor de eerste sprong t_1 en voor de tweede sprong t_2 . De dampspanningen $p(t_v)$, $p(t_1)$ en $p(t_2)$ kunnen met voldoende nauwkeurigheid worden geïnterpoleerd, bijvoorbeeld uit de Physikalisch-Chemische Tabellen van Landolt-Börnstein. Daar de metingen weinig afhankelijk van de vloeistoftemperatuur bleken te zijn, namen we steeds $t_v =$ de begintemperatuur t_0 aan, en stelden $t_1 = t_0 + (t_1 - t_v)$ en $t_2 = t_0 + (t_2 - t_v)$, om dan de hierbij behorende p uit de tabel af te lezen. Voor σ , ρ en T werden de waarden bij t_1 resp. t_2 genomen. Op deze wijze vonden we uit de gegevens van tabel 2, 3 en 4 de volgende waarden voor r :

TABEL 10.
Kapillairstralen in $m \mu$.

	Vóór inwerking van water(damp)	Na inwerking van waterdamp				Na inw. v. water <i>E</i>
		plaatsen <i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	
r_1'	10,9	7,11	6,94	10,6	8,75	13,4 9,74
r_1''	10,6	7,01	6,86	9,00	7,88	
r_2'	6,44	7,01	7,01	—	} 6,90	
r_2''	6,34	6,94	6,94	6,23		

Hierbij dient te worden opgemerkt, dat r_1 wel is waar schommelt tussen r_1' en r_1'' , maar dat dat geenszins betekent dat r_1 in de onmid-

dellijke nabijheid van ieder punt van het laagje alle waarden tussen r_1' en r_1'' aanneemt, integendeel: voor ieder oppervlakte-element is de schommeling van r_1 en ook van r_2 zeer klein (denk aan de scherpe grenzen); als functie van de plaats op het oppervlak veranderen r_1 en r_2 continu en bereiken in het waargenomen gebied als uiterste waarden r_1' en r_1'' en r_2' en r_2'' .

Bij de grens tussen een A - en een B -gebied ligt ook r_1 , evenals r_2 , tussen 7,01 en 6,94 $m\mu$: in deze grensstrook breken daar, waar $r_1 < r_2$ is lichtblauwe, en daar waar $r_1 > r_2$ is goudgele spikkels door, terwijl langs sommige lijnen waar $r_1 = r_2$ is, het vuiloranje meteen in de eindtoestand heldergeel verandert.

De aanwezigheid van deze twee groepen poriën, met hun scherp bepaalde diameter, zou ons kunnen doen denken aan een direkte samenhang met de kristalstructuur van het glas, ware het niet, dat de hier gevonden afmetingen van 6 tot 12 $m\mu$ daarvoor wel zeer groot zijn; deze afmetingen zouden ons eerder doen denken aan interkristallaire korrosie — maar dan is de gevonden sterke regelmaat weer minder goed te begrijpen. In ieder geval leek het wenselijk dit merkwaardige resultaat te controleren, door de dampspanningsmetingen te herhalen nadat de alcohol in de fles achtereenvolgens door een aantal andere vloeistoffen vervangen was, en telkens met behulp van de boven gebruikte formule opnieuw r_1 en r_2 te bepalen. M , σ en ρ zijn in deze formule de drie vloeistofkonstanten, die bij een gegeven vaste r de waarde van $\frac{p_r}{p_\infty}$ bepalen; door de keuze van verschillende vloeistoffen kunnen we gelijktijdig deze drie konstanten variëren en zien of de afhankelijkheid die de formule geeft, de juiste is.

Water. Als vloeistof met een zeer groote σ en een zeer kleine M werd om te beginnen water gekozen — wat een geheel onverwachte en katastrofale uitwerking op het laagje bleek te hebben (zie blz. 25). De eerste metingen, vlak na het inbrengen van het gedistilleerde water in de fles, waren helaas vrij onnauwkeurig; het water dat 's nachts door afkoeling op de wand kondenseerde trok zich bij het opdrogen samen in dikke druppels, die slechts zeer langzaam verdampen. Later bleek dat één druppel die bij het begin van de metingen nog niet geheel was verdwenen, door zijn voortdurend verdam-

pen de dampspanning in de fles steeds iets te hoog maakte, waardoor het nulpunt verschoven was en de meting onbetrouwbaar. Daarom werd later veel zorg besteed aan het geheel droog maken van de wand en toen konden de metingen met bijna even grote nauwkeurigheid worden gedaan als in het geval van alcohol.

De kleuren, die het laagje aannam bij sorptie van water, waren zoals te verwachten was vrijwel geheel dezelfde als bij opneming van alcohol; slechts wanneer op het lila laagje (waarbij dus de buisjes alle geheel met vloeistof gevuld worden gedacht) nóg meer water ging kondenseren, vormde dit niet zoals bij alcohol een aaneengesloten huidje, dat de optische dikte van het geheel langzaam en geleidelijk deed toenemen tot wit van hogere orde toe, maar trok zich dit meteen samen in druppeltjes, die eerst zeer klein waren en slechts bemerkbaar aan een geringe verstrooiing van het opvallende licht, om daarna steeds meer tot grotere druppels aaneen te groeien en ten slotte het gehele oppervlak toch met een aaneengesloten laag vloeistof te bedekken. Het vormen van die druppeltjes bij het begin van de gewone condensatie bemoeilijkte het juiste vastleggen van het nulpunt; het zou kunnen wijzen op een minder goede bevochtiging van het laagje door water, in welk geval we zouden kunnen verwachten voor water te grote kapillairwijdten te vinden: uit tabel 10 blijkt echter juist het tegendeel het geval te zijn. Op onvolkomen bevochtiging als eventuele oorzaak van de hysteresis komen we nog nader terug.

Daar tijdens de aanwezigheid van water in de fles, en naar later bleek ook nog de eerste tijd daarna, het laagje voortdurend veranderde, is in de volgende tabellen de chronologische volgorde in aanmerking genomen.

TABEL 11

$$t_0 = 19^\circ$$

	Eerste watermetingen	Laatste watermetingen		Eerste alcoholmet. na inw. v. waterd.	
		A-geb.	B-geb.	A-geb.	B-geb.
$(t_1 - t_v)'$	1,7	2,52	2,64	2,46	2,58
$(t_1 - t_v)''$	1,9	2,57	2,70	2,51	2,65
$(t_2 - t_v)'$	2,65	2,57	2,57	2,51	2,51
$(t_2 - t_v)''$	2,75	2,64	2,64	2,58	2,58

TABEL 12

Kapillairstr. in $m\mu$, berekend uit metingen met alcohol en met water, van links naar rechts chronologisch gerangschikt.

		Alcohol	Water	Water	Alcohol	Alcohol
A-gebieden	r_1' =	10,9	10	6,86	7,11	7,11
	r_1'' =	10,6	9	} 6,73	6,98	7,01
	r_2' =	6,44	6,5		6,80	6,94
	r_2'' =	6,34	6,2	6,54		
B-gebieden	r_1' =	10,9	10	6,54	6,80	6,94
	r_1'' =	10,6	9	6,40	6,62	6,86
	r_2' =	6,44	6,5	6,73	6,98	7,01
	r_2'' =	6,34	6,2	6,54	6,80	6,94

Ondanks de betrekkelijke onnauwkeurigheid van de eerste metingen met water mag men zeggen dat, bij kort na elkaar uitgevoerde metingen, voor water de waarden van r_1 en r_2 steeds iets kleiner zijn dan voor alcohol. Men zou dit kunnen verklaren door aan te nemen, dat het verweerde laagje niet geheel star is, zodat de wanden der buisjes iets meegeven onder de daarop uitgeoefende kapillaire krachten, die vooral bij water met zijn grote kapillariteitsconstante zeer groot zijn en die de buisjes nauwer trachten te maken: r_1 en r_2 zouden dus werkelijk bij water kleiner zijn dan bij alcohol. Een bevestiging hiervan zou men kunnen zien in het volgende: bij het bepalen van het nulpunt viel het op, dat het lila laagje bij afkoeling reeds vóórdat het nulpunt bereikt is geleidelijk iets meer blauwachtig wordt en wel onafhankelijk van de afkoelsnelheid; de kleur is dus een éénwaardige functie van het temperatuursverschil en niet geheel, zoals we eerst ter vereenvoudiging aangaven, een konstante. Direkt na het bereiken van het nulpunt verandert de kleur verder vrij snel en houdt op onafhankelijk van de afkoelsnelheid te zijn, doordat er veel alcohol moet kondenseren eer de eindtoestand (wit van hogere orde) bereikt is. Die geringe kleurverandering vóór het bereiken van het nulpunt zullen we waarschijnlijk zo moeten begrijpen: bij toenemen van de relatieve dampdruk wordt de meniscus van de vloeistof in de buisjes zoveel minder hol als bij die dampdruktoeneming past, de kapillaire druk langs de wanden en de trek

loodrecht daarop worden kleiner, de elastische vervorming neemt af; de buisjes worden dus langzaam-aan weer iets wijder, kunnen meer vloeistof bevatten die daarin dan ook tegelijk kondenseert, de optische dikte van het laagje wordt langzaam groter ¹⁾. Juist bij het nulpunt zijn de meniscussen vlak geworden, de kapillaire krachten op de wanden der buisjes zijn nul, in het geval van alcohol hebben deze nu hun oorspronkelijke vorm teruggekregen. Bij afnemen van de relatieve dampdruk spelen zich dezelfde gebeurtenissen in omgekeerde volgorde af, het laagje wordt minder blauwachtig. In het geval van water is de kleurverandering veel sterker uitgesproken dan in dat van alcohol, de vervormingen moeten dus ook veel groter zijn: op het ogenblik van het leeglopen zijn de buisjes bij water nauwer dan bij alcohol. Zelfs blijkt bij water de elasticiteitsgrens overschreden te zijn, de buisjes zijn gedeeltelijk blijvend vervormd. Overigens blijkt het water ook nog chemisch op het laagje in te werken en bepaalde bestanddelen uit het laagje op te lossen, waardoor de buisjes wijder worden. Dit effect is bij de nauwe buisjes iets sterker dan het vorige, en onder de waterspiegel, in het *E*-gebied, hebben we zelfs alleen met deze verwijding te maken doordat hier de kapillaire krachten niet werkzaam kunnen zijn (tabel 8). De verwijding ging nog enige tijd door nadat het water in de fles weer door absolute alcohol vervangen was, slechts langzamerhand hielden de veranderingen op, de metingen werden weer reproduceerbaar en deze laatste metingen werden gebruikt voor de tabellen 3, 4, 6, 7.

A n d e r e v l o e i s t o f f e n . Nu werden de metingen met andere vloeistoffen verder voortgezet voor de gebieden *C*, *D* en *E*. Daar bij de gebruikte opstelling de vloeistof in de fles 's nachts voortdurend overdistilleerde naar de wand en van hier weer terugvloede naar beneden, werd de wand steeds opnieuw gereinigd. Eventueel in de gebruikte vloeistof opgeloste verontreinigingen konden, indien zij maar niet zelf mee verdampen, dus vrijwel geen fouten in de metingen veroorzaken: slechts bij vrij sterke verontreiniging kon de hierdoor bewerkte dampdrukverlaging merkbaar worden. Het was daarom niet nodig in alle gevallen met de allerzuiverste stoffen te werken, wèl werden verontreinigingen met een eigen dampspanning zoveel mogelijk ver-

¹⁾ De kromme is dus analoog aan de krommen *ZY* van Van Bemmelen (Hoofdstuk I).

meden; onder deze was water wel de belangrijkste. Voor het water-vrij houden van vloeistof en damp was het niet voldoende, van water-vrije vloeistof uit te gaan: wanneer deze bij hoge vochtigheidsgraad van de kamerlucht in de fles geschonken werd, bevatte de damp-ruimte boven in de fles zoveel waterdamp, dat daardoor fouten tot ongeveer $0^{\circ},07$ in de metingen ontstonden. Uit een reeks metingen o.a. aan alcohol en aceton werd de volgende regel afgeleid: Als de damp-ruimte waterdamp bevat en de vloeistof zelf geen water, worden de temperatuursverschillen te hoog gemeten, bij aanwezigheid van water in de vloeistof en overeenkomstig veel waterdamp in de damp-ruimte zijn ze daarentegen te laag: de metingen aan alcohol 94% waren alle ongeveer $0^{\circ},18$ lager dan die aan absolute alcohol. Om deze effecten te verklaren moet men aannemen, dat relatief iets meer alcohol dan water geadsorbeerd wordt: in het eerste geval is dan de alcohol-koncentratie in het laagje kleiner dan onder in de fles, in het tweede geval juist andersom. De kleine veranderingen in de kapillariteitskonstante spelen hier een ondergeschikte rol.

Eerst werd een reeks metingen gedaan met achtereenvolgens: absolute alcohol, thiopheenvrije benzol, tetrachloorkoolstof en tenslotte toch weer water. De reden waarom toch weer met water werd gewerkt is dat Kubelka en Müller en ook Patrick en Lambert en zijn medewerkers steeds grote verschillen vonden tussen het gedrag van water en dat van andere vloeistoffen (zie hoofdstuk I). Deze maal waren de metingen aan water binnen de zes uur voltooid en zo spoedig mogelijk werd het water daarna uit de fles verwijderd. Daarna werd ter kontrôle weer gemeten met absolute alcohol, vervolgens met ether (over natrium gedistilleerd), met aceton (puriss. ex aceton natrium bisulfurosum) en eindelijk nog eens met benzol. Daar ook deze maal het water toch nog enige invloed heeft gehad, zijn de metingen weer chronologisch gerangschikt:

TABEL 13.

			Alko- hol	Benzol	Tetrachl. koolstof	Water	Alko- hol	Ether	Ace- ton	Benzol
konstanten bij 20°		$\sigma =$	22,03	28,81	26,0	72,53	22,03	17,1	22,95	28,81
		$M =$	46,05	78,05	153,8	18,00	46,05	74,08	58,05	78,05
		$\rho =$	0,789	0,879	1,594	0,998	0,789	0,714	0,792	0,879
		$\frac{M\sigma}{\rho} =$	1285	2560	2510	1310	1285	1770	1680	2560
drogen	C	$(t_1 - t_v)'' =$	1,95	4,78	4,90	2,1	2,05	4,25	3,61	5,05
		$(t_2 - t_v)'' =$	2,80	6,91	6,95	2,75	2,92	6,18	5,30	7,10
	D	$(t_1 - t_v)'' =$	2,25	5,40	5,50	2,33	2,30	4,87	4,10	5,67
		$(t_2 - t_v)'' =$	2,53	6,19	6,25	2,51	2,63	5,50	4,75	6,40
	E	$(t_1 - t_v)'' =$	1,77	4,40	4,53	2,1	1,92	4,01	3,39	4,70
	bevocht- igen	C	$(t_2^* - t_v) =$	1,5	3,65	3,75	1,48	1,55	3,25	2,75
D		$(t_2^* - t_v) =$	1,4	3,45	3,45	1,35	1,45	3,0	2,6	3,5

Ter vergelijking zijn hierbij twee van de best meetbare punten uit de bevochtigingskromme opgenomen: de punten i in het C- en in het D-gebied. Uit al deze metingen van $(t - t_v)$ werden de volgende waarden voor r berekend:

TABEL 14

Kapillairstralen in $m\mu$, berekend uit metingen met verschillende vloeistoffen.

			Alko- hol	Benzol	Tetrachl. koolstof	Water	Alko- hol	Ether	Ace- ton	Benzol
drogen	C	$r_1 =$	9,04	9,0	9,0	8,15	8,56	8,6	8,6	8,5
		$r_2 =$	6,18	6,2	6,3	6,22	5,99	5,9	5,9	6,0
	D	$r_1 =$	7,88	7,9	8,0	7,35	7,48	7,5	7,4	7,5
		$r_2 =$	6,93	6,9	7,1	6,81	6,68	6,7	6,6	6,7
	E	$r_1 =$	9,74	9,8	9,7	8,15	9,15	9,1	9,1	9,2
	bevocht- igen	C	$r_2^* =$	11,7	11,7	11,7	11,5	11,4	11,3	11,3
D		$r_2^* =$	12,5	12,5	12,5	12,6	12,2	12,2	12,0	12,2

Zolang het laagje maar niet met water in aanraking komt, kloppen de waarden voor r berekend uit de metingen aan verschillende vloeistoffen onderling binnen de meetnauwkeurigheid en ook daarna is

de overeenstemming goed. De kleine onderlinge verschillen in r moeten niet alleen worden toegeschreven aan meetfouten in $(t-t_v)$: slechts bij alcohol en bij water wordt de nauwkeurigheid van r door deze meetfouten bepaald, bij de andere vloeistoffen wordt de te bereiken nauwkeurigheid beperkt door de minder betrouwbare en minder uitvoerige gegevens, die ons betreffende de verzadigingsspanning als functie van de temperatuur ter beschikking staan.

Voor water zijn er weer aanzienlijke afwijkingen. Speciaal het E -gebied heeft sterk te lijden onder de grote kapillaire krachten, wat behalve uit de afwijking in r ook blijkt uit de sterke en voortdurende kleurverandering vóór het eigenlijke leeglopen der kapillairtjes: de wanden der buisjes moeten wel zeer verzwakt zijn door het uitlogingsproces, dat hier vroeger zo ver is voortgeschreden, doordat bij de eerste inwerking van water het E -gebied geheel onder de waterspiegel lag. De „sprong” in de drogingskromme van water is in dit gebied bovendien merkbaar onscherp.

Het meest opvallende in tabel 12 is wel, dat de metingen aan verschillende vloeistoffen niet alleen alle dezelfde r_1 en r_2 opleveren, maar ook dezelfde r_2^* ! Nu werden r_1 en r_2 berekend uit de drogingskromme, terwijl r_2^* uit het punt i van de bevochtigingskromme werd afgeleid; ieder van deze twee krommen is blijkbaar, mits op de juiste wijze uitgezet, voor alle vloeistoffen identiek. Het lijkt daarom niet verantwoord, één der beide krommen als „de juiste”, en de andere als door (min of meer toevallige) fouten vervormd te beschouwen; uit een goede hystereseverklaring zal het samenvallen van de gehele dampspanningskromme voor de verschillende vloeistoffen ongedwongen moeten volgen. Geen van de beide bestaande hypothesen voldoen aan deze eis; we zullen daarom in het volgende hoofdstuk een nieuwe verklaring voor de hysteres trachten te vinden.

HOOFDSTUK IV

DISCUSSIE VAN EIGEN EN ANDERER RESULTATEN

De dampspanningsmetingen uit het vorige hoofdstuk, die ten doel hadden het vastleggen van de dampspanningsisothermen bij sorptie van vloeistoffen aan verweerd glas, kunnen in hoofdzaak als volgt worden samengevat:

1. Alle isothermen, zowel voor water als voor organische vloeistoffen, vertonen hysteresis: we moeten dus drogings- en bevochtigingskrommen onderscheiden.
2. Alle drogingskrommen vertonen twee volmaakt scherpe trappen (plus nog enkele afgeronde), de bevochtigingskrommen verlopen vloeiender.
3. Alle drogingskrommen (onafhankelijk van de vloeistof) leveren

met behulp van $r = \frac{2 M \sigma}{\rho R T \ln \frac{p_{\infty}}{p_r}}$ dezelfde waarde voor r ;

de bevochtigingskrommen geven ook onderling gelijke waarden, die echter ongeveer twee maal zo groot zijn als wat uit de drogingskrommen wordt afgeleid.

4. De verdampingskiemen vormen een nieuw gegeven.

Verdeling van de poreuze stoffen in vier groepen.

Wanneer we de proefresultaten en de opvattingen van de diverse onderzoekers vergelijken, dan vallen wel het meest op de verschillen betreffende de hysteresis. Is er hysteresis? Of liever: is de hysteresis een verschijnsel, dat de moeite waard is bestudeerd te worden, of is het slechts een „Schmutzeffekt”, dat men moet trachten te vermijden? Verder ook: „behoren” er trappen in de drogingskromme te zijn, of moet men de proefomstandigheden zo kiezen, dat trappen vermeden worden? Deze beide vragen hangen ten nauwste samen, daar gebleken is, dat hysteresis en trappen altijd samen gaan.

Groep 2. Beschouwen we eens nader de gevallen, waarin er hysteresis en trappen zijn bij alle vloeistoffen. Dan blijken alle drogingskrommen zó fraai en overtuigend dezelfde r op te leveren (Anderson, Coelingh), dat men er niet aan twifelen mag of we hebben hier werkelijk te doen met kapillaire condensatie (voor bevochtigingskromme zie onder hysteresis).

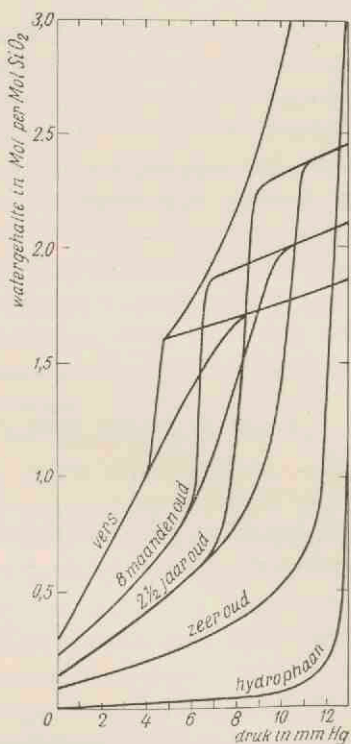


Fig. 13. Het „verouderen” van kiezelzuurgel volgens Van Bemmelen, met daarbij ter vergelijking de kromme van hydrophaan volgens Bachmann. (Zsigmondy, Kolloïdchemie, blz. 231. Assen verwisseld).

Groep 1. Een overgang van krommen met hysteresis en trappen naar krommen zonder hysteresis en zonder trappen is uitvoerig bestudeerd door Van Bemmelen. Het betrof hier het „verouderen” van kiezelzuurgel, een proces dat in hoofdzaak verloopt in het eerste en tweede jaar na het bereiden van het gel. Het bleek dat de omslag in de loop van de tijd steeds bij hogere relatieve dampspanning plaats had, dat wil dus zeggen dat de poriën door het verouderen voortdurend wijder werden. Ten slotte had de omslag plaats zo dicht bij de verzadiging van de damp, dat hij niet meer waargenomen kon worden: er bleef een kromme over zonder hysteresis en zonder trap (fig. 13); het sorptievermogen werd gedurende dit proces steeds kleiner. Bachmann toonde aan, dat de kromme van hydrophaan (mineraal kiezelzuurgel) als de limiet van de krommen van zeer oud kiezelzuurgel beschouwd kan worden. Conclusie: de poriën van hydrophaan zijn zeer wijd, wijder dan 30 $m \mu$.

Groep 4. Sommige zeolieten, o.a. chabasiet, vertonen ook 50

krommen zonder hysteresis en zonder trap ¹⁾, hier zijn de poriën echter aanzienlijk fijner: het kristalrooster is door Röntgenonderzoek bekend, het blijkt dat de kanalen hier passen in het kristalrooster en een diameter hebben van 3 à 4 Å. Proeven aan verschillende vloeistoffen bevestigen dit: vloeistoffen met te grote molekulen worden door chabasiet niet opgenomen, ook hier ligt de grens bij 3,5 Å. Dus ook zeer fijne poriën kunnen dampspanningsisothermen veroorzaken zonder trappen en zonder hysteresis; fijne poriën geven in het algemeen door hun grote aantal een groot specifiek oppervlak van de poreuze stof en daardoor een groot sorptievermogen.

G r o e p 3. Maar nu de laatste groep waarnemingen: de metingen aan actief kiezelzuurgel en actieve kool. Deze leveren in het algemeen voor water trappen en hysteresis, voor organische vloeistoffen geen van beide. Wat kan hiervan de oorzaak zijn, hebben we hier ook te doen met kapillaire condensatie of niet? Nemen we eens aan, dat de trap in het geval van water werkelijk door kapillaire condensatie ontstaat, dan kunnen we uit de waterkrommen r berekenen, voorlopig onder alle voorbehoud. We geven hierbij een lijstje van alle tot onze beschikking staande waarden van r en voegen nog eens ter vergelijking de r 's van de andere groepen erbij:

TABEL 15

Indeling der poreuze stoffen in groepen; stralen der poriën in $m\mu$.

Groep 1	Groep 2	Groep 3	Groep 4
Hydrophaan, oud kiezelzuurgel	Vers bereid kiezelzuurgel	Aktieve kool, actief kiezelzuurgel	Zeolieten, gel v. Davis + Barclay
v. Bemm. } Bachmann } $r > 40$	Anderson $r =$ 1,3—2,8 Coelingh $r =$ 6,0—13,4	Lambert+ } $r =$ Foster } 0,8—1,0 ²⁾ Kubelka $r =$ 0,9—1,8 ²⁾ Patrick $r =$ 0,1—0,6(?)	chabasiet $r =$ 0,18
Geen trappen, geen hysteresis.	Trappen, hysteresis.	Trappen en hysteresis alleen bij water (SO ₂ , CO ₂).	Geen trappen, geen hysteresis.

¹⁾ Zie voor deze noot blz. 52.

²⁾ De waarden van Lambert en Foster en die van Kubelka werden door mij uit hun drogingskrommen berekend.

Blijven nog te noemen de waarden van Katz: 1,2—2,6 $m \mu$, en van Bachmann: 5,2—5,8 $m \mu$, beide gemeten aan kool, waarvan we echter niet zeker weten of ze in groep 2 of in groep 3 gerangschikt moeten worden, daar deze koolsoorten slechts met water werden onderzocht, evenals de kiezelzuurgels van Van Bemmelen.

Welnu, de konklusie is duidelijk:

die stoffen, die poriën hebben van ongeveer 1 $m \mu$ straal, gedragen zich wat water betreft als de tweede, wat de andere vloeistoffen aangaat als de vierde groep; anders gezegd: voor water kunnen we bij groep 3 het verschijnsel opvatten als kapillaire condensatie, ten aanzien van de andere vloeistoffen is de straal der poriën hiervoor al te klein.

We moeten dus het aktiveren zien als een proces, dat de straal der poriën in het gel kleiner maakt of, wat waarschijnlijker lijkt gezien de sterke toeneming van het sorptievermogen door het aktiveren: het aktiveringsproces ontsluit een groot aantal zeer fijne poriën voor de sorptie, die te voren niet voor de damp toegankelijk waren, en die na het aktiveren de sorptie in hoofdzaak bepalen.

Kapillaire condensatie en adsorptie.

De verdeling der poreuze stoffen in vier groepen naar de wijdte der poriën, die we hiervóór direkt uit de waarnemingen hebben afgeleid, klopt goed met een eenvoudig model, dat we ons van de sorptie kunnen maken.

1) Andere zeolieten vertonen echter ingewikkelder krommen: zo heeft natroliet een trap (Hey, Min. Mag. 23, 243, 1932), terwijl sommige andere een flauwe s-vormige bocht vertonen. De hystereseverchijnselen zijn hier echter geheel anders dan bij de kapillaire condensatie, er zijn hier waarschijnlijk geheel andere factoren in het spel, waarover de meningen nog uiteen lopen: het is duidelijk dat in dergelijke zeer nauwe kapillairtjes allerlei specifieke moleculaire en chemische eigenschappen meer op de voorgrond zullen treden (zie bijv. Hey, Min. Mag. 22, 422, 1931; Wyart, Bull. Soc. franc. Min. 56, 81, 1933; Ketelaar, Chem. Weekbl. 32, 262, 1935; Ubbelohde and Egerton, Proc. Roy. Soc. A 134, 512, 1931; Allmand and Burrage, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 130, 610, 1931). Uit de beide laatste publikaties blijkt, dat bij aktieve kool en bij aktief kiezelzuurgel ook de echte adsorptie nog zeer ingewikkeld is.

We denken ons een kapillairtje geheel met vloeistofmolekulen gevuld; elk daarvan ondergaat aantrekkende krachten ¹⁾:

- a. uitgeoefend door de wandmolekulen (adsorptiekrachten), en
- b. uitgeoefend door de andere vloeistofmolekulen (kondensatiekrachten).

Het zal nu afhangen van de afstand van het molekuul tot de wand, welke van deze beide krachten de belangrijkste is: binnen een afstand δ overweegt de aantrekking door de wand, we beschouwen het molekuul als geadsorbeerd; voor afstanden $> \delta$ overwegen de krachten tussen de vloeistofmolekulen onderling, en we moeten het molekuul als gekondenseerd beschouwen. We nemen nu aan:

1. voor zeer wijde kapillairen $r \gg \delta$, zodat de kapillaire condensatie te dicht bij de verzadiging plaats heeft om gemeten te kunnen worden. Bij lage en gemiddelde drukken nemen we dus slechts de adsorptie waar, het verticale stuk van de kromme duidt op condensatie.
2. voor nauwere kapillairen $r > \delta$, bij lage druk is er slechts adsorptie (omkeerbaar), bij gemiddelde drukken treedt kapillaire condensatie op (hysterese). De overgang tussen de groepen 1 en 2 is geleidelijk, de grens ligt bij 30—40 $m \mu$, afhankelijk van de waarnemingsmethode en van de gelijkmatigheid van het objekt.
4. voor zeer nauwe kapillairen $r < \delta$, er is slechts adsorptie mogelijk.
3. Een overgang tussen de groepen 2 en 4 wordt gevormd door groep 3: we zijn hier aan de grens tussen kapillaire condensatie en adsorptie; deze valt volgens tabel 15 tussen ongeveer 0,5 en 1,5 $m \mu$ (+ δ_{water}).

Dit nu is in overeenstemming met wat we op dit ogenblik weten over de werkingssfeer der London-van der Waals-krachten: wel zal onze δ niet geheel dezelfde zijn als de dikte van geadsorbeerde laagjes op een vlakke wand, daar bij ons ieder vloeistofmolekuul vrijwel alzijdig omringd is door vloeistof- en ook door wandmolekulen, we mogen echter verwachten, dat dit geen verschil in de grootteorde maakt.

Helaas is de dikte δ op dit ogenblik nog niet met grote zekerheid bekend:

¹⁾ Chemische (valentie)krachten onderstellen we bij deze redeneringen niet aanwezig te zijn.

Bakker¹⁾ berekende de dikte van de overgangslaag vloeistof-damp, waarbij hij de vloeistofmolekulen vervangen dacht door een homogeen agens. Hij vond voor water 1,6 $m\mu$, voor ether 2,6 $m\mu$; hoewel de overgangslaag nog iets anders is dan een door vaste stof geadsorbeerde laag, zullen beide allicht wel van dezelfde grootte-orde zijn.

Betreffende grenslagen op vaste stoffen kunnen voor ons experimenten over „minimale laagdikten” van belang zijn. Hierbij wordt een vaste stof *A* bedekt met een toenemende laagdikte van een stof *B*, vast of vloeibaar. Voor diè dikte δ van stof *B*, waarbij bepaalde fysische eigenschappen van het oppervlak van *B* geheel gelijk geworden zijn aan die van *B* onder normale omstandigheden, worden door verschillende onderzoekers aan verschillende stoffen waarden gevonden tussen 1 en 50 $m\mu$.²⁾ Dit is gemiddeld wel is waar groter dan wat we uit tabel 15 zouden verwachten, we vinden hier echter ook slechts een bovenste grens voor δ : bij deze dikte heeft de stof *B* geheel de eigenschappen van een dikke laag *B* teruggekregen.

Een derde schatting voor δ kunnen ons de dampspanningskrommen van kiezelzuurgel leveren, bijv. die van Van Bemmelen en van Anderson: het laatste, omkeerbare,

stuk van de drogingskromme heeft immers betrekking op aan de wanden der buisjes geadsorbeerde vloeistof. Stelt men zich de buisjes als cirkelcilindertjes voor, met straal $r = r + \delta$, dan is het volumen der kapillair gekondenseerde vloeistof = πr^2 , dat der geadsorbeerde vloeistof = $\pi[(r+\delta)^2 - r^2]$, zodat men uit de verhouding

$$v = \frac{\text{geadsorbeerde vloeistof}}{\text{kapill. gekondens. vloeistof}}$$

TABEL 16

	r in $m\mu$	$\frac{\delta}{r}$	δ in $m\mu$
Van Bemmelen water	1,2	0,39	0,47
	1,1	0,63	0,69
vers	1,05	0,33	0,35
	1,6	0,24	0,38
	2,8	0,15	0,42
oud	11	0,08	0,88
	1,8	0,27	0,49
vers gegloeid	1,4	0,14	0,20
Anderson water	2,75	0,16	0,45
alkohol	2,6	0,23	0,6
benzol	3,0	0,2	0,6

¹⁾ Bakker, Z. phys. Chem. **86**, 129, 1914.

²⁾ Zie Freundlich, Kapillarchemie I.

de waarde van $\frac{\delta}{r} = \sqrt{v+1}-1$ kan berekenen, waardoor bij bekende r ook δ bekend is ¹⁾). Tabel 16 geeft de waarden van $\frac{\delta}{r}$ en δ , op deze

wijze door mij uit krommen van Van Bemmelen en Anderson verkregen; die van Van Bemmelen geven, ondanks grote verschillen in r , slechts geringe spreiding in δ : δ schijnt iets toe te nemen met r , wat wellicht is toe te schrijven aan het feit, dat bij het intreden der kapillaire condensatie de adsorptie nog niet geheel is voltooid, daar de damp dan immers nog niet verzadigd is. Ook is het denkbaar, dat de enkele iets grotere waarden van δ het gevolg zijn van fouten door de in die gevallen aanwezige iets grotere spreiding in de kapillairwijdte van het gel.

Zeer bevredigend is de overeenstemming der waarden voor water van Anderson en Van Bemmelen; voor alcohol en benzol vinden we δ slechts weinig groter dan voor water (zie volgende paragraaf), de waarden van δ uit de krommen van Anderson zijn echter wellicht vrij onnauwkeurig, daar zijn gel een vrij grote spreiding in de kapillairwijdte vertoonde.

Deze derde schatting van δ komt waarschijnlijk de door ons gezochte waarde het meest nabij, immers ook deze δ heeft betrekking op een cilindrische wand, waarvan de kromtestraal slechts weinig groter is dan bij de stoffen van onze groep 3, terwijl ook overigens de definitie van δ in beide gevallen vrijwel gelijk is.

Water.

Uit de verschijnselen aan de stoffen van groep 3 schijnt te volgen, dat δ voor water een kleinere waarde heeft dan voor de andere gebruikte vloeistoffen, immers voor water is daar nog $r > \delta$, voor de andere vloeistoffen is reeds $r < \delta$ geworden. Ook bij de berekening uit de krommen van Anderson valt δ voor water het kleinste uit, hoewel het verschil niet zo groot is als tabel 15 zou doen verwachten; men mag bij deze berekeningen echter geen al te hoge eisen aan de nauwkeurigheid stellen, zoals we reeds eerder opmerkten: integendeel, de overeenstemming in grootte-orde moet bevredigend geacht worden.

¹⁾ Bij de berekening van $\frac{\delta}{r}$ is geen rekening gehouden met de samendrukking van de vloeistof dicht bij de wand, ten gevolge van de adsorptiedruk.

Inderdaad heeft nu Rabinowitsch ¹⁾ erop gewezen, dat δ voor water kleiner moet zijn dan voor vloeistoffen zonder dipoolmoment. Stelt men de arbeid Q , nodig om twee molekulen van verschillende soort van elkaar te scheiden, ($\therefore V \sqrt{\lambda_1 \cdot \lambda_2}$ ²⁾), dan geldt bij adsorptie van verschillende vloeistoffen aan één en dezelfde vaste wand: $Q (\therefore) V \sqrt{\lambda_{\text{damp}}}$, zodat dan bij druk = 0 de adsorptiewarmte ($\therefore) V \lambda$ moet zijn. Dit bleek voor chabasiet voor een aantal geadsorbeerde stoffen inderdaad het geval; slechts voor water was de adsorptiewarmte kleiner dan men uit deze betrekking zou verwachten, hetgeen volgens R. te wijten is aan het feit, dat bij water λ abnormaal groot is tengevolge van dipoolkrachten tussen de watermolekulen, terwijl bij de London-van der Waals-krachten deze dipolen geen rol spelen. Rabinowitsch merkt op, hoe daardoor bij water δ kleiner zal zijn dan bij dipoolvrije stoffen, immers reeds veel dichter bij de wand zullen de aantrekkingskrachten der watermolekulen onderling het winnen van de London-van der Waals-krachten, door de wand op de watermolekulen uitgeoefend ³⁾.

De extra grote krachten tussen de watermolekulen ten gevolge van hun dipoolnaatuur, en de daarmee samengaannde kleine waarde van δ , geven ons een ongedwongen verklaring van de uitzonderingsplaats, die water bij alle proeven van onze groep 3 altijd weer inneemt: voor water is daar juist nog $r > \delta$, zodat bij water juist nog kapillaire condensatie kan plaats hebben. Wel zal hier de condensatie door de aantrekkingskracht van de wand gestoord worden, daar deze op die afstand nog niet nul geworden is: we mogen dan ook niet verwachten, uit de relatieve dampspanning de juiste waarde van r te vinden, terwijl het verschil tussen r en r hier belangrijk wordt. Voor het bepalen van de grootte-orde van δ en van r kunnen echter proeven aan stoffen van groep 3 zeer nuttig zijn.

1) Rabinowitsch, Z. phys. Chem. B 16, 43, 1932.

2) Als λ_1 en λ_2 de verdampingswarmten der beide stoffen bij hun kookpunt zijn. Zie ook Eucken, Ber. d.d. phys. Ges. 16, 345, 1914 en Schmidt, Z. phys. Chem. B 16, 43, 1932.

3) Een dergelijke opmerking maken Allmand and Burrage, l.c.

De druk in de vloeistof.

Dat in geadsorbeerde laagjes zeer hoge positieve drukken voorkomen, is welbekend: voor de gemiddelde adsorptiedruk vindt men bij adsorptie aan kool opgegeven 10 000—20 000 atmosferen ¹⁾. Deze hoge drukken worden veroorzaakt door de adsorptiekrachten wand-vloeistofmolekuul, die veel groter zijn dan de krachten tussen vloeistofmolekulen onderling, zoals ook blijkt uit het feit, dat de adsorptiewarmte in het algemeen veel groter is dan de verdampingswarmte van de vloeistof. De hoge druk uit zich in een geringe verhoging van de dichtheid ρ van de vloeistof in geadsorbeerde laagjes, en zo zullen we in zeer nauwe kapillairtjes werkelijk dichtheden kunnen verwachten, die merkbaar hoger zijn dan de normale. Anders staan de zaken echter in een wijder buisje. Ook daar zal in de onmiddellijke nabijheid van de wand de hoge adsorptiedruk bestaan, naar het centrum toe neemt de druk echter snel af, en nabij de as heerst daar de negatieve druk, door de holle meniskus op de vloeistof uitgeoefend. Van de wijidte van het buisje zal het nu afhangen, of de „gemiddelde” druk in de vloeistof positief of negatief uitvalt, dat wil zeggen, of men afwijkingen in de gemiddelde vloeistofdichtheid mag verwachten en in welke zin. De door Kubelka geconstateerde schijnbare afwijkingen in het totale poriënvolumen zijn zeker wel toe te schrijven aan een positieve gemiddelde druk, het vergroot echter de verwarring wanneer Kubelka opmerkt, dat zijn druk van + enige honderden atmosferen aardig klopt met de door Zsigmondy berekende (immers negatieve!) druk. Hij had hier een bewijs te meer in moeten zien, dat hij in hoofdzaak met adsorptie, niet met kapillaire condensatie te doen had: de door hem berekende „struktuurkrommen” van zijn kool hebben geen physische betekenis, en zijn konklusies betreffende de hoge kapillariteitskonstante van CO_2 hebben weinig zin. Het nauwkeuriger kloppen van de poriënvolumens bij Bachmann is geheel in overeenstemming met de grotere poriënstraal van de door hem gebruikte gels.

¹⁾ Freundlich, Kapillarchemie I. Volgens Harkins en Ewing komen nog veel grotere drukken voor, overeenkomend met volumenkontrakties van 25—40%, n.l. in de fijnste poriën van aktieve kool (J. Am. chem. Soc. 43, 1787, 1921).

De hysteresis. De bevochtigingskromme.

We eindigden ons vorige hoofdstuk met aan een goede hystereseverklaring de eis te stellen, dat hieruit ongedwongen het overeenstemmen zowel van drogings- als van bevochtigingskrommen voor alle vloeistoffen moest volgen. Hoe staat het met de beide reeds bestaande hypothesen, van uit dit standpunt bezien?

De opvatting van Zsigmondy van slechte bevochtiging lijkt niet goed houdbaar: dan zou bij alle vloeistoffen langs de bevochtigingskromme dezelfde van nul verschillende randhoek moeten bestaan, en deze zou bovendien goed reproduceerbaar moeten zijn. Voor water, waar we de meeste reden zouden hebben aan een volkomen bevochtiging te twijfelen, is de bevochtigingskromme zeker niet minder goed in overeenstemming met die van de andere vloeistoffen dan de drogingskromme. Zsigmondy's opvatting is voor ons dus niet aanvaardbaar.

Maar de kookvertraging van Kubelka lijkt al evenmin aannemelijk: ten eerste omdat daarvoor alle drogingskrommen te goed onderling kloppen, ten tweede omdat we hier niet met koken te maken hebben: het is althans bij mijn eigen zeer dunne laagje niet nodig dat zich te midden van de vloeistof belletjes vormen, het gaat hier eenvoudig om verdampen aan het vloeistoffoppervlak.

Nieuwe hystereseverklaring. We bekijken nog eens tabel 14, en merken op, dat zowel in het *C*- als in het *D*-gebied r^* (bevochtigingskromme) iets minder dan $= 2 \times r$ (drogingskromme) is. r^* is berekend uit punt *i* (resp. \bar{k}) van de bevochtigingskromme, later bleek echter dat in *i* (\bar{k}) de bevochtiging nog niet geheel afgelopen was, wat we zagen uit het nog bestaan van verdampingskiemen rechts daarvan. We schrijven nu diè temperatuursverschillen op, waarbij de verdampingskiemen juist geheel verdwenen, berekenen daaruit r^* , en zetten daarnaast de daarbij behorende *r* berekend uit de drogingskromme.

Het is opvallend, zo fraai als nu $r^* = 2r$ is ¹⁾. We moeten dus aannemen, dat bij het bevochtigen de kromming van de meniscus juist-half zo groot was als bij het droog worden ²⁾, wat te verklaren zou

¹⁾ Wel is waar schijnen er kleine afwijkingen te zijn; deze treden echter juist in diè gevallen op, waarin de spreiding van de poriënwijdte het grootst was, zodat daar *r* zeker iets te klein genomen is.

²⁾ Ten minste voor diè buisjes, die het laatste vol liepen.

TABEL 17.

r^* uit bevochtigingskromme	r uit drogingskromme
22,0 $m\mu$	11,0 $m\mu$
21,4	10,6
17,7	7,1
16,6	7,0
15,6	7,0
13,2	6,7
12,5	6,7

zijn door de hypothese, dat bij het bevochtigen de meniscus cilindervormig is in plaats van halve-bol-vormig, ten gevolge van bodemloosheid der kapillairtjes. Inderdaad hebben we bij ons laagje reden aan te nemen dat de bodem der kanaaltjes ontbreekt: vele verweerde laagjes vertonen n.l. de neiging, bij blazen of lichte aanraking los te laten, „af te bladderen”: blijkbaar zitten ze nog slechts op enkele punten vast aan het glas, terwijl ze overigens daarvan los zijn gekomen, wellicht door krimpen onder invloed van herhaalde sterke kapillaire krachten. — Bij grote stukken gel is r in het midden dikwijls groter dan aan de rand van het stuk, en daar de poriën daar alle onderling in verbinding staan, kan men ook daar moeilijk van een bodem van de kanaaltjes spreken.

Ter verklaring van de hysteresis nemen we dus aan, dat de kanaaltjes geen bodem hebben. Vlak voor het leeglopen zijn de buisjes vol, de meniscus is bij benadering halve-bol-vormig; zijn ze eenmaal leeg, dan kan slechts condensatie plaats hebben op de cilindrische wand, de kromming van de meniscus is daarvoor maar half zo groot.

Waren alle buisjes zuivere cirkelcilindertjes van één en dezelfde straal r , dan zou ook de bevochtigingskromme een volmaakt scherpe trap vertonen (fig. 14), die alleen verschoven zou zijn ten opzichte van de drogingskromme. De afronding in de trappen in de bevochtigingskromme wijst er op, dat de vorm van de kanaaltjes anders moet zijn; we kunnen ze bijv. benaderd denken door cilindertjes met als loodrechte doorsnee een ellips. In een dergelijk cilindertje

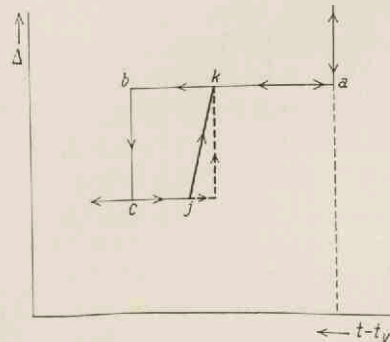


Fig. 14. Hypothetische bevochtigingskromme voor het geval van nauwkeurig cirkel-cilindrische poriën (gestreep), vergeleken met de waargenomen kromme.

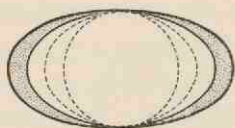


Fig. 15. Beginnende condensatie in een buisje met elliptische doorsnee.

(fig. 15) zal de condensatie beginnen op de plaatsen van de sterkste kromming, d.w.z. aan de uiteinden van de lange as van de ellips; bij toenemen van de dampdruk schrijft de condensatie van daaruit steeds verder voort, tot tenslotte slechts een cirkelvormige doorsnee met straal = de korte as van de ellips is leeg gebleven: bij nog verdere stijging van de dampdruk loopt ineens het hele buisje verder

vol. Wanneer we nu aannemen, dat er in de excentriciteiten een vrij flinke spreiding bestaat ¹⁾, dan verklaren we de bevochtigingskromme aldus (fig. 11):

- c.* alle poriën van de beschouwde groep zijn leeg op het geadsorbeerde laagje na.
- j.* in de buisjes met de grootste excentriciteit begint de condensatie op de plaatsen van grootste kromming.
- jk.* de buisjes vullen zich geleidelijk van buiten naar binnen, en in de volgorde van afnemende excentriciteit.
- k.* de laatste, cirkelvormige cilindertjes zijn juist gevuld.

Op deze wijze begrijpen we, waarom we juist voor de punten *k* en *i* vonden $r^* = 2r$: de faktor 2 geldt slechts voor cirkelcilindertjes, en deze lopen het laatste vol. Natuurlijk is ook de elliptische cilinder slechts een benadering voor de ware vorm der poriën, het aannemen van andere vormen levert echter geen principieel nieuwe gezichtspunten op.

We zien nu ook in, waarom de echte kapillaire condensatie altijd met hysteresis moet samengaan en omgekeerd: bij adsorptie hebben we zowel bij droging als bij bevochtiging met de cilindrische wand der buisjes te maken; in het geval van kapillaire condensatie bij droging met een halve bol-vormige, bij bevochtiging met een cilindrische meniscus. (Zie voor een uitzondering blz. 76).

1) Maar zo, dat $1/a + 1/b$ steeds $= 2/r$ is, immers langs de drogingskromme lopen alle buisjes tegelijk leeg.

Overblijvende moeilijkheden en details.

De temperatuursinvloed. In tabel 2 zagen we, dat de temperatuursinvloed klein was, wat we al verwacht hadden: $(t-t_v)$ neemt maar weinig af bij toenemende t_0 . Nadere berekening leert echter, dat de gemeten invloed kleiner is dan de formule eist, en tabel 3 levert zelfs een geringe stijging van $(t-t_v)$ met t_0 op, terwijl volgens de formule $(t-t_v)$ moet afnemen met bijna 0° , 1 voor 10° stijging van t_0 . De fout in de gemeten temperatuursinvloed is waarschijnlijk in hoofdzaak echt, en niet een gevolg van waarnemingsfouten; het was moeilijk uitvoeriger en betrouwbaarder metingen hierover te doen, daar het niet mogelijk was de kamertemperatuur over grote gebieden te variëren, terwijl werken ver van de kamertemperatuur aanzienlijke meetfouten veroorzaakte. Ook bij Brown ¹⁾ klopte de temperatuursinvloed niet voldoende, hoewel Hüchel ²⁾ meent, dat de fouten nog zo groot niet zijn, en wellicht aan slechte bevochtiging zijn toe te schrijven. Brown werkte echter met kool, met vrij fijne kapillairtjes (1 à 3 $m\mu$), die wellicht in onze groep 3 thuis behoort.

De „verdampingskiemen”. Voor de bevochtigingskromme hebben we in het bovenstaande een verklaring voorgesteld; hoe staat het echter met de „drogingskrommen, uitgaande van een punt van de bevochtigingskromme”, zoals we die in het vorige hoofdstuk hebben beschreven, en waarop berust de werking van de verdampingskiemen? Vóór ons heeft slechts Van Bemmelen dergelijke „tussenkrommen”, die door het binnenste van de hysteresislopen, enigszins stelselmatig gemeten: het geleek tot nu toe vanzelf sprekend, dat ze zó ongeveer moesten lopen en een preciese verklaring is er daarom nog nooit voor gegeven ³⁾.

Beschouwen we een punt p op jk (fig. 16). Indien onze hystereseverklaring juist is, bevat het laagje in de toestand p drie soorten kanaaltjes:

¹⁾ Brown, Phys. Rev. (2) **17**, 700, 1921.

²⁾ Hüchel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig, 1928.

³⁾ Van Bemmelen mat ook nog bevochtigingskrommen, uitgaande van een willekeurig punt van de drogingskromme; daar in het eenvoudigste geval de drogingskromme volmaakt scherpe trappen heeft, hebben deze krommen weinig fysische betekenis.

- I. kanaaltjes die reeds geheel gevuld zijn (die met grote excentriciteit),
- II. kanaaltjes waarin de condensatie juist begonnen is op de plaatsen met de sterkste kromming (gemiddelde excentriciteit),
- III. kanaaltjes waarin de condensatie nog niet begonnen is (cirkelvormige en bijna cirkelvormige kanaaltjes).

Wanneer nu de dampdruk afneemt, zou men verwachten dat de buisjes:

- I. vol blijven totdat de normale drogingskromme is bereikt, en dan — zoals normaal — plotseling leeglopen;
- II. geheel omkeerbaar langs hun bevochtigingskromme terug gaan, immers de meniscus is hier nog cilindervormig gebleven;
- III. eenvoudig leeg blijven zoals ze al zijn.

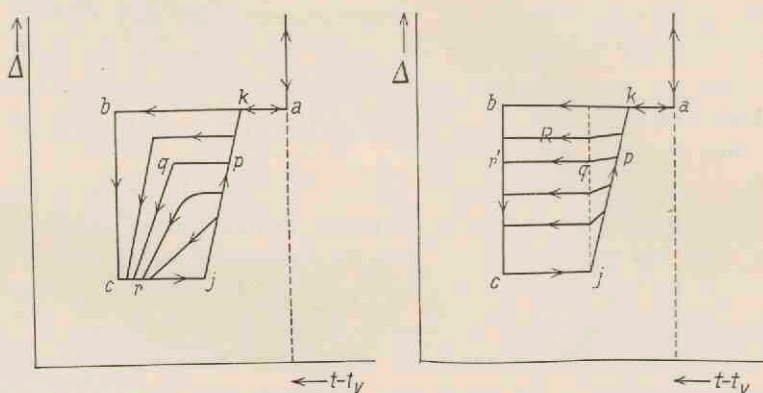


Fig. 16. „Tussenkrommen”: links waargenomen, rechts volgens de eenvoudigste theorie.

Als resultante van de krommen, door de kanaaltjes I en II beschreven, zouden we een kromme van de soort R verwachten, deze is van een geheel ander type dan de waargenomen krommen pqr (fig. 11 en 16): de beginstukken pq liggen wel is waar min of meer volgens de verwachting, daarna valt echter in werkelijkheid de kromme vrij steil af langs qr , terwijl we een horizontaal stuk qr' hadden voorspeld. We kunnen deze afwijking niet anders verklaren dan door een wisselwerking tussen de buisjes onderling aan te nemen in dien zin, dat een buisje x gemakkelijker leegloopt wanneer zijn buurman y reeds ledig, dan wanneer y vol is. Het lege buisje y dient

zo als verdampingskiem, van waaruit eerst zijn buurman x , dan weer diens buurman kan leeglopen, enz. Dit zou in overeenstemming zijn met wat we waarnemen, indien een reeds verdwenen „vingerafdruk” bij temperatuurtoeneming weer verschijnt als een gespikkelde vlek: we zien dan, hoe ieder spikkeltje zich uitbreidt, tot het met die in zijn omgeving is samengegroeid: het droog- worden geschiedt dan werkelijk van bepaalde centra uit. Deze zich uitbreidende droge spikkeltjes herinneren sterk aan de door Bütschli waargenomen „structuren”, die de troebelheid van gels bij de omslag veroorzaken, en die volgens Zsigmondy ook bestaan uit kleine, reeds droge gebiedjes, temidden van een nog met vloeistof doordrenkte omgeving. Waarin de werking van de verdampingskiemen bestaat is moeilijk te zeggen: een elastische vervorming van de wandjes door de daarop werkende kapillaire krachten zou bijvoorbeeld juist in tegengestelde richting werken. — Men zou kunnen onderstellen, dat de London-van der Waals-krachten, uitgeoefend door de vloeistof in het ene buisje op die in het buisje ernaast, niet geheel nul zijn ondanks de vrij grote afstand van 10 à 20 $m \mu$. Inderdaad zijn er aanwijzingen, dat in bepaalde gevallen deze krachten een veel grotere werkingssfeer hebben dan dikwijls aangenomen wordt ¹⁾: de werkingssfeer is n.l. groter, naarmate de aantrekkende deeltjes groter zijn ²⁾. Toch lijkt het niet waarschijnlijk dat de bijdrage tot de kapillariteitskonstante in het beschouwde punt, geleverd door de vloeistof op een afstand van 10 à 20 $m \mu$, nog zo belangrijk zou zijn, dat daardoor de waargenomen feiten zouden worden verklaard.

Men zou deze kwestie als een argument tegen onze hystereseverklaring kunnen opvatten; bij de verklaring van Zsigmondy door de van nul verschillende randhoek stuit men echter op dezelfde bezwaren: de verwachte kromme R loopt daar zelfs geheel horizontaal tot aan de normale drogingskromme. Ook de „kookvertraging” van Kubelka blijkt bij nadere beschouwing de zaak niet te verklaren, immers hiervoor zouden de verdampingskiemen klein moeten zijn t.o.v. de afmetingen der buisjes, terwijl de gespikkelde vlekken bewijzen, dat de lege buisjes zelf als verdampingskiem werkzaam zijn.

¹⁾ Bij de aantrekking tussen twee kolloïddeeltjes in een thixotroop sol konstateerde Freundlich afstanden van 0,1 tot 0,5 μ . (Freundlich, Thixotropy, Parijs 1935).

²⁾ Hamaker, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 57, 61, 1938.

Hoewel we dus de werking der verdampingskiemen niet hebben kunnen verklaren, staat hun bestaan onomstotelijk vast door de proeven uit hoofdstuk III: ze vormen een interessant nieuw gegeven, dat slechts door de waarnemingen aan dunne laagjes aan het licht kon komen, daar slechts deze methode in staat is het verschijnsel der kapillaire condensatie van plaats tot plaats in de poreuze stof te volgen.

AANHANGSEL

MERKWAARDIGE BIEZONDERHEDEN VAN HET OPTISCHE VERSCHIJNSEL, IN VERBAND MET DE STRUKTUUR VAN VERWEERD GLAS

Zo op het eerste gezicht zou men wellicht menen, dat de fraaie interferentiekleuren, die verweerde glaslaagjes vertonen, niets anders zijn dan een voorbeeld van de van ouds bekende „kleuren van dunne laagjes” van Newton. Reeds bij enkele voorlopige waarnemingen bleek echter, dat het verschijnsel zeker ingewikkelder moest zijn: er traden moeilijkheden op analoog aan die bij de kleuren van insektenvleugels. Deze kleuren werden uitvoerig bediscussieerd o.a. door Rayleigh ¹⁾ en zijn nog steeds niet afdoende verklaard; Rayleigh en ook Poulton ²⁾ achten ze analoog aan de kleuren van verweerd glas.

Evenmin als Rayleigh hebben we hieruit een nauwkeurig beeld van de structuur van verweerd glas kunnen afleiden, daarom hadden voorlopig exakte spektrofotometrische waarnemingen weinig zin; het scheen ons belangrijker, vooreerst uit half-kwantitatieve metingen met zekerheid aan te tonen, dat de dunne laag een ingewikkelde bouw moet hebben.

Het optische verschijnsel in het eenvoudigste geval.

Stellen we ons voorlopig het poreuze laagje voor volgens het eenvoudigst denkbare model, n.l. als één enkel laagje van een stof met brekingsindex n_0 , met overal gelijke dikte d , met aan beide kanten scherpe grenzen lucht-laagje en laagje-glas, terwijl de cilindrische poriën het laagje over de gehele dikte doorboren (fig. 17). In dat

¹⁾ Rayleigh, Phil. Mag. 37, 98, 1919; Papers VI, blz. 584.

²⁾ Poulton, Proc. Roy. Soc. 42, 94, 1887. Volgens P. zijn de verschijnselen in beide gevallen zelfs geheel identiek; zijn waarnemingen aan verweerd glas worden door de mijne echter niet bevestigd.

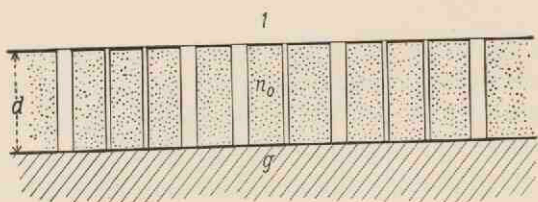


Fig. 17. De eenvoudigste voorstelling van het verweerde laagje.

eenvoudige geval is de optische dikte van het laagje ¹⁾: $\Delta = (pn_0 + qn_v + r)d = nd$, immers we mogen middelen over poriën en wanden, daar de structuur

fijn ten opzichte van de golflengte is. Uit de verschillende kleuren, die het laagje aanneemt bij volle en ledige poriën kunnen we de daarbij behorende waarden van Δ afleiden en hieruit de konstanten der formule berekenen.

Is de gemiddelde brekingsindex n eenmaal bekend, dan berekenen we de reflectiecoëfficiënt van vóór- en achterzijde van het laagje volgens Fresnel; deze zijn in het algemeen niet gelijk, zodat de intensiteit in het spectrale minimum $I_{\min.} \neq 0$ zal zijn. Zowel wanneer n dicht bij 1 als wanneer n dicht bij g ligt, blijft in het minimum een vrij aanzienlijke intensiteit over; de interferentiekleur is dan zeer onverzadigd; voor $n = \sqrt{g}$ wordt een maximale verzadiging bereikt: $I_{\min.}$ is daar = 0 (fig. 18).

Bij alle hieronder volgende optische waarnemingen werd de reflex op de buitenkant van de fles vrijwel = 0 gemaakt door deze buitenkant te bedekken met zwarte rubberverf. De zeer lichtzwakke reflex, die daar nu

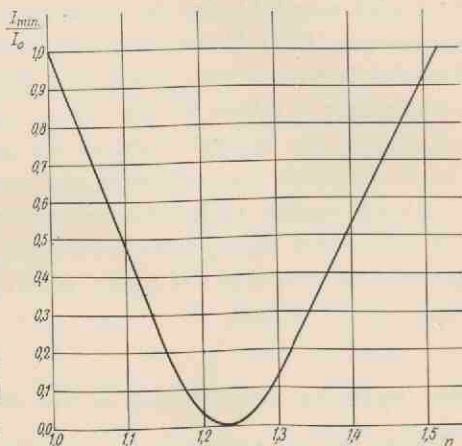


Fig. 18. De verzadiging van de interferentiekleur. De relatieve lichtintensiteit in het spectrale minimum, als functie van de brekingsindex van het dunne laagje.

¹⁾ n_0 = brek. ind. vaste stof; p = hoeveelheid vaste stof in cm^3/cm^3 laagje.
 n_v = brek. ind. vloeistof; q = vloeistof in poriën in cm^3/cm^3 laagje.
 g = brek. ind. glas; r = lucht in poriën in cm^3/cm^3 laagje.
 $q + r$ = totaal poriënvolumen in cm^3/cm^3 ; $p + q + r = 1$.

nog overbleef was gemakkelijk van die op de binnenkant te onderscheiden doordat beide steeds iets verschoven waren ten opzichte van elkaar. We zullen nu nagaan, hoe enkele der hier gebruikte konstanten bepaald kunnen worden, om daarna aan te tonen, dat dit eenvoudige geval niet het geheel der verschijnselen beschrijven kan.

De brekingsindex g van het glas van de fles (voor geel licht).

Deze werd op twee wijzen bepaald:

- a. door meting van de grenshoek van totale reflectie op de buitenkant van de fles,
- b. door de fles achtereenvolgens met vloeistoffen van verschillende brekingsindex te vullen tot de lichtbreking door de massieve bodem gelijk was aan die door de vloeistof vlak daarboven.

Beide methoden leverden in goede overeenstemming $g=1,52$ ($\pm 0,01$); voor het begrijpen van ons optische verschijnsel hebben we echter nodig de brekingsindex van het glas aan het b i n n e n o p p e r v l a k van de fles; uit de proeven in de volgende paragraaf schijnt te volgen, dat deze aanzienlijk kleiner is, n.l. = 1,47 à 1,50, wat zou moeten wijzen op de aanwezigheid van een oppervlakte-laagje van afwijkende samenstelling langs deze binnenwand, dat wellicht reeds ontstaan zal zijn bij het blazen.

De brekingsindex n_0 van de vaste stof, waaruit het laagje is opgebouwd.

- a. Bepaald volgens Schroeder van der Kolk ¹⁾:

Enige schilfertjes van het laagje werden met een spateltje afgekrabd en onder het mikroskoop gebracht; door achtereenvolgens inbedden in vloeistoffen van verschillende (bekende) brekingsindex werd de brekingsindex van verreweg de meeste stukjes bepaald op 1,46 ($\pm 0,01$); enkele korreltjes hadden echter 1,55, terwijl ook kleine kristalletjes aanwezig waren met nog aanmerkelijk grotere brekingsindex. — Deze bepalingen werden gedaan vóór de inwerking van water op het laagje ²⁾.

¹⁾ Schroeder van der Kolk, Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex, 2de druk, Wiesbaden, 1906. Zie bijv. ook: Handwörterbuch der Naturwiss. Band X, blz. 145.

²⁾ Vele schilfertjes bleken onder het polarisatiemikroskoop staafjesdubbelbreking te vertonen; deze was echter waarschijnlijk te wijten aan het krabben en is dus geen eigenschap van het ongeschonden laagje.

b. Bepaald aan het ongeschonden laagje:

Nadat het water op de fles had ingewerkt, werd een nieuwe methode bedacht om de brekingsindex n_0 te bepalen zonder genoodzaakt te zijn de laag te beschadigen, en zó dat het gehele oppervlak van de fles tegelijk wordt overzien, zowel op de plaatsen waar het water veel, als op die waar het weinig heeft ingewerkt.

Hiertoe werd de fles achtereenvolgens ten dele gevuld met een reeks vloeistoffen van toenemende brekingsindex n_v , en het laagje werd daarbij telkens op twee wijzen waargenomen:

1. ondergedompeld, en dwars door de vloeistof heen bekeken;
2. niet-ondergedompeld, maar wel de poriën met vloeistof gevuld, het laagje waargenomen door de lucht-dampruimte heen.

In beide gevallen moest de optische dikte Δ van het laagje dezelfde zijn, we konden verwachten in beide gevallen ófwel dezelfde kleur ¹⁾, ófwel twee onderling komplementaire kleuren te zien, al naar dat de fasesprongen van beide interfererende reflexen gelijk of ongelijk zijn.

We verwachten dus te zien:

TABEL 18. ²⁾.

De kleur van het laagje, waargenomen door lucht en door vloeistof (theoretisch).

K' betekent komplement van K , de kleur van het laagje voor kleine n_v .

$n_0 < g$				$n_0 > g$			
n_v	n	kleur door lucht	kleur door vloeistof	n_v	n	kleur door lucht	kleur door vloeistof
$< n_0$	$n_v < n < g$	K	K	$\leq g$	$n_v < n < g$	K	K
$= n_0$	$n_v = n < g$	K	wit *)		$n_v < n = g$	wit **)	wit **)
$> n_0, \leq g$	$n_v > n < g$	K	K'	$< n_0, > g$	$n_v < n > g$	K'	K'
	$n_v > n < g$	K	K'		$n_v < n > g$	K'	K'
$> g$	$n_v > n = g$	wit **)	wit **)	$= n_0$	$n_v = n > g$	K'	wit *)
	$n_v > n > g$	K'	K	$> n_0$	$n_v > n > g$	K'	K

*) reflex vloeistof-laagje vervalst; **) reflex laagje-glas vervalst.

¹⁾ Afgezien van de verzadiging.

²⁾ De veranderingen in kleur ten gevolge van veranderingen in Δ (Δ hangt immers af van n_v door middel van n) zijn hier voorlopig verwaarloosd.

Zowel voor $n_0 < g$ als voor $n_0 > g$ komen dus bij waarneming door lucht één, bij waarneming door de vloeistof twee witpunten voor ¹⁾;

uit de plaats hiervan kan n_0 bepaald en g geschat worden ²⁾.

TABEL 19

Klein proefflesje.

n_v	door lucht	door vloeistof
1,36	groenblauw	groenblauw
1,46	groenwit	zwak blauwgr.
1,50	wit	zwart
1,52	purperwit	zwak blauwgr.
1,54	purper	blauwgroen
1,59	purper	groen

Inderdaad gelukte de bepaling tamelijk fraai voor een klein verveerd proefflesje, waarvan beide witpunten bij $n_v = 1,50$ bleken samen te vallen; voor het glas was $g = 1,52$ bepaald, blijkbaar was het glas van binnen bedekt met een laagje van brekingsindex 1,50 (tabel 19).

Anders stonden de zaken echter bij de fles, waaraan de dampspanningsmetingen verricht waren: hieraan werd het volgende waargenomen (tabel 20).

TABEL 20

De kleur van het laagje, waargenomen door lucht en door vloeistof (experimenteel).

n_v	A-, B- en D-gebied		C-gebied		E-gebied	
	door lucht	door vloeistof	door lucht	door vloeistof	door lucht	door vloeistof
1,36	oranje	oranje	lila	purper	blauw	blauw
1,45	purper	wit	blauw	wit	blauwwit	blauwwit
1,46	purper	wit	blauw	wit	blauwwit	blauwwit
					wit	wit
1,50	violet	geelgroen	groen	purper	groengeel	zalm
						(witpunt)
1,52	violet	geelgroen	groen	purper	geel	donk.violet
1,56	violet	groengeel	geelgroen	karmijn	oranjegeel	do.viol.bl.
1,59	bl.violet	geel	geelgroen	karmijn	oranjegeel	hemelsbl.
1,63	violetbl.	oranjegeel	geelgroen	karmijn	oranje	hemelsbl.

Het E-gebied beantwoordt aan de verwachting: we zien door de

¹⁾ Die eventueel kunnen samenvallen als $n_0 = g$.

²⁾ Verschillen in dispersie tussen vaste stof en vloeistof kunnen kleurafwijkingen in de onmiddellijke nabijheid der witpunten veroorzaken, deze kunnen echter in rekening worden gebracht.

vloeistof heen twee witpunten, n.l. bij 1,47 en bij 1,51, welk laatste punt iets gestoord is door de dispersie. Dat bij 1,47 wordt ook door lucht heen waargenomen, we konkluderen in dit gebied dus: $n_o = 1,51$; $1,47 < g < 1,51$.

In de andere gebieden vinden we door lucht heen geen witpunt: de kleur verandert geleidelijk van K tot K' , de verzadiging van de kleur neemt zelfs niet merkbaar af: het lijkt onmogelijk de hier waargenomen, nog steeds vrij verzadigde, kleur toe te schrijven aan verschillen in dispersie: het laagje krijgt blijkbaar nooit in zijn geheel tegelijk de brekingsindex van het glas. — Door de vloeistof heen vinden we slechts één witpunt, in de buurt waarvan de kleur niet omslaat: men zou geneigd zijn hierin de beide samenvallende witpunten te zien, in overeenstemming met de waarde van g voor het E -gebied; maar dan moesten beide reflexen verdwijnen, en moesten we zwart waarnemen en geen wit. — In deze gebieden zou men dus onder alle voorbehoud $n_o = 1,46$ willen aannemen, g is echter niet vast te stellen, wat een grote onzekerheid aan de bepaling geeft.

Afgezien van de invloed der vloeistof op de fase sprong, zou ook de optische dikte van het laagje door de vloeistof gewijzigd moeten worden. Merkwaardig is echter, dat in alle gebieden Δ slechts zeer weinig afhankelijk van n_v schijnt te zijn: bij waarneming door lucht zijn de eerste en de laatste kleur komplementair, bij waarneming door de vloeistof zijn ze gelijk. Wanneer inderdaad in lucht één, en in de vloeistof twee witpunten gepasseerd zijn, moet dit wijzen op een zó geringe afhankelijkheid van n ten opzichte van n_v , dus op een zó klein poriënvolumen, dat dit in tegenspraak schijnt te zijn met de vrij aanzienlijke veranderingen in kleur bij vervanging van alcohol door lucht in de poriën. ¹⁾

Blijft nog te vermelden een strook vlak boven de gewezen waterspiegel, die kleuren vertoont die tussen het C - en het D -gebied in

¹⁾ Neemt men daarentegen aan, dat in lucht werkelijk geen witpunt gepasseerd wordt en in vloeistof slechts één, en dat de kleurveranderingen in lucht geheel aan veranderingen in Δ zijn toe te schrijven, dan zijn hiervoor weer zeer grote poriënvolumens nodig, waarschijnlijk zelfs groter dan 1. Bovendien zouden we in dit geval uit tabel 19 moeten konkluderen tot een brekingsindex van het glas $1,46 < g \lesssim 1,63$, en wel veel dichter bij 1,63 dan bij 1,46 (gezien het grote poriënvolumen), wat niet in overeenstemming is met de waarneming in het E -gebied.

liggen, maar die nooit wit wordt, ook niet bij waarneming dwars door de vloeistof: wèl vermindert de verzadiging van de kleur in de buurt van $n_v = 1,46$, de kleuren blijven echter steeds nog duidelijk waarneembaar.

Uit al deze waarnemingen kunnen we voorlopig slechts de konklusie trekken: het laagje is waarschijnlijk niet zo eenvoudig van bouw als we eerst ter vereenvoudiging aannamen; wellicht bestaat het uit twee of meer laagjes op elkaar, die onderling verschillen in poriënvolumen of in chemische samenstelling, of wel in beide. Slechts in het E-gebied, waar ook maar één poriënwijde voorkomt, zou het laagje enkelvoudig kunnen zijn.

Abnormaal grote helderheid van sommige interferentiekleuren

Wat het gehele interferentieverschijnsel zo opvallend maakt is de buitengewoon grote helderheid, dikwels gepaard gaande met hoge verzadiging, van sommige der optredende kleuren. Zo waren bijvoorbeeld het purper en het oranje van vóór de inwerking van water merkwaardig briljant; daarna hadden het heldergeel en het lichtblauw beide een zeer grote helderheid, zonder evenwel zeer verzadigd te lijken. Van deze laatste helderheden werd op de volgende wijze getracht iets te meten:

Door plaatselijke verwarming van het laagje werd een gekleurde vlek met zijn verschillend gekleurde gordels gemaakt; deze werd achtereenvolgens bekeken door een aantal kleurenfilters, die een zo scherp mogelijk begrensde golflengtegebied doorlieten. De verschillende gordels werden dan in de gegeven kleur door middel van geijkte platina-verzwakkers vergeleken met een (zeer dik) wit alcoholhuidje, dat plaatselijk het poreuze laagje bedekte. Noem steeds de helderheid van het dikke witte laagje $\equiv 1$, dan vonden we achtereenvolgens:

TABEL 21

Relatieve helderheid t.o.v. een dik wit alkohollaagje.

λ in $m\mu$	vuiloranje	goudgeel	heldergeel	droge laagje
$\lambda > 540$	2		5	2
$470 < \lambda < 520$	1	$\ll 1$	2,9	2
$430 < \lambda < 500$	1	$\ll 1$	3,3	2
$410 < \lambda < 440$	1	$\ll 1$	1,8	0,7

Het goudgeel en het lichtblauw waren niet met enige nauwkeurigheid op deze wijze te meten, doordat deze gordels daarvoor altijd veel te smal zijn, het lichtblauw heeft echter een helderheid van de orde van die van het heldergeel. Deze beide kleuren bereiken dus nabij hun maximum helderheden van 5 maal die van het dikke witte laagje; berekent men echter volgens Fresnel, hoe groot de helderheid in het maximum moet zijn, indien zich tussen de lucht en het glas slechts één laagje van brekingsindex n bevindt, dan blijkt deze voor verschillende waarden van $n < g$ maar zeer weinig van $1,7 \times$ het witte laagje af te wijken. Is dus inderdaad steeds $n < g$, en hieraan valt moeilijk te twifelen, dan kunnen deze hoge helderheden niet door de aanwezigheid van één enkelvoudig laagje op het glas verklaard worden, wèl eventueel door de tegenwoordigheid van verscheidene laagjes van afwisselend grotere en kleinere brekingsindex, dus door een lamellaire bouw van het laagje.

De optische dikte van het laagje.

De orde der interferentiekleuren: Trachten we eerst weer de kleuren te begrijpen vanuit het standpunt van het ene, enkelvoudige, laagje. Daar bij aanwezigheid van alcohol of lucht in de poriën zeker $n < g$ is, behoren alle kleuren tot de reeks, die bij Newton'se kleuren in doorgelaten licht verschijnt. ¹⁾ Purper, oranje en goudgeel komen in de waargenomen verzaadiging slechts in de tweede orde voor, donkerblauw en donkerviolet moeten van de eerste orde zijn; inderdaad komt in het spektrum van al deze kleuren slechts één breed minimum voor, dat zich in de laatste beide gevallen zelfs over het grootste deel van het zichtbare spektrum uitstrekt. Ook de minder verzaadigde kleuren behoren tot deze beide orden: dit blijkt uit de continue overgang verzaadigd \rightarrow onverzaadigd bij het bevochtigen (purper \rightarrow lila; goudgeel \rightarrow vuiloranje; donkerblauw \rightarrow grijsblauw) en uit de vrijwel gelijke breedte van het minimum in de spektra van opeenvolgende kleuren: slechts de diepte der minima is sterk verschillend, de verminderde verzaadiging is dus een gevolg van de ongelijke intensiteit der beide interfererende reflexen (zie fig. 18). We schatten dus:

¹⁾ Voor donkerblauw en donkerviolet wordt dit bevestigd door waarneming onder grote invalshoek: ze gaan dan over in bruin, zoals dat alleen in de eerste orde van deze ene reeks voorkomt.

TABEL 22

vóór inwerking van water		na inwerking van water		
		A-gebied	B-gebied	E-gebied
kleur	Δ	kleur Δ	kleur Δ	kleur Δ
lila	410 $m\mu$	vuiloranje 345 $m\mu$	vuiloranje 345 $m\mu$	grijsblauw 200 $m\mu$
purper	385	goudgeel 320	lichtblauw ?	donk.bl. 140
oranje	330	heldergeel 280	heldergeel 280	
groenbr.	275	bleekgr. 270	bleekgr. 270	do.viol. 130

Het C- en het D-gebied nemen plaatsen in tussen het A-gebied en de oude toestand van vóór de inwerking van water.

Het blijkt nu, dat deze kleuren vanuit het eenvoudige standpunt niet geheel zijn te verklaren, immers:

1. Bij het vervangen van alcohol door lucht in de poriën verandert volgens tabel 22 (vóór de inw. v. water) de brekingsindex van het laagje in een verhouding: $\frac{n_{\text{lila}}}{n_{\text{grbr}}} = \frac{\Delta_{\text{lila}}}{\Delta_{\text{grbr}}} = \frac{410}{275} = 1,50$; dit mocht ten hoogste zijn: $\frac{n_{\text{alcohol}}}{n_{\text{lucht}}} = 1,36$.
2. Het lichtblauw in het B-gebied past in het geheel niet in de kleurschaal: het zou moeten liggen tussen vuiloranje en heldergeel, en deze kleuren zijn beide van de tweede orde: bij bevochtiging gaan ze dan ook slechts via gele en oranje tussentinten in elkaar over ¹⁾).

¹⁾ Vóór de inwerking van water kwamen nog opvallender kleur-anomalieën voor: in sommige gebieden trad n.l. achtereenvolgens op: lichtblauw — diep hemelsblauw — purper — hemelsblauw — grijsblauw — purper — vuilgeel — purperbruin, waarbij de optische dikte dus afwisselend toe en af schijnt te nemen, zie plaat blz. 18. Bij bevochtiging werden ook hier de „abnormale” kleuren hemelsblauw en grijsblauw overgeslagen: het vuilgeel ging via purper continu over in diep hemelsblauw en lichtblauw.

Soms — één op de 10 à 20 keer op enkele plaatsen — vertoonden deze gebieden nog merkwaaardige labiliteitsverschijnselen, waarbij het lichtblauw via lilagrijs overging in diep blauwzwart, waarna oranje volgde: direkt daarop „sprongen” deze kleuren over het hele gebied tegelijk om in de hierboven genoemde; het hele verschijnsel duurde ten hoogste een sekunde.

Reeds bij de eerste proeven met water verdwenen deze „blauwgebieden” geheel en gingen over in „purpergebieden”, waarna ze zich niet meer van de oorspronkelijk reeds aanwezige purpergebieden onderscheidden; ook α -monobroomnaphthaline had op de blauwgebieden een dergelijke invloed.

Men kan nu trachten, een zodanige hypothese omtrent de structuur van het laagje in te voeren, dat daardoor de waargenomen kleuren, liefst met inbegrip van hun verzadiging en helderheid, verklaard worden. We zullen hier enkele niet àl te ingewikkelde hypothesen nader bespreken:

I. Oranje en blauwe eilandjes. Wanneer bij de grens van een *A*- en een *B*-gebied bij droging het goudgeel en het lichtblauw elkaar ontmoeten en dan samen heldergeel opleveren, krijgt men haast onweerstaanbaar de indruk, dat hier werkelijk heldergeel ontstaat uit goudgeel + lichtblauw, als een additieve mengkleur. Men komt zo tot de hypothese, dat de kanaaltjes met stralen r_1 en r_2 niet regelmatig over het hele oppervlak van het laagje verdeeld staan, maar in groepjes soort bij soort, welke groepjes te klein zijn om met het blote oog te worden onderscheiden, maar die toch groter dan de golflengte zijn. Inderdaad gelukt het vrij gemakkelijk, ook kwantitatief de optische dikten der eilandjes zo te kiezen, dat de waargenomen kleuren verklaard worden — maar wat te denken van de toestand van vóór de inwerking van water? Dezelfde poriëngroep, die nu goudgeel kan doen omslaan in heldergeel, of vuiloranje in lichtblauw, bewerkte toen de omslag purper → oranje, en het gelukt niet aan deze groep een zodanige optische dikte toe te schrijven, dat de kleur van deze eilandjes, opgeteld bij zeer verzadigd purper, evenzeer verzadigd oranje zou opleveren.

II. De fasesprong. Stel dat door de een of andere oorzaak in het geval van lichtblauw één der beide reflexen de tegengestelde fase heeft gekregen, zodat dit een kleur uit de andere reeks zou zijn. Inderdaad lijkt dit lichte blauw juist zowat komplementair aan het goudgeel, dat we verwachtten ¹⁾; dit zou kunnen:

a. indien tijdelijk $n > g$ werd; dit is zeer onwaarschijnlijk, immers $n_{li.bl.} < n_{v.o.}$ daar bij lichtblauw een deel van de alcohol vervangen is door lucht.

b. indien zich een luchtruimte tussen laagje en glas bevond met een dikte van de orde der golflengte, we hadden dan met interferentie van 3 reflexen te doen: beide kleuren waren echter niet geheel komplementair, bovendien was dan het ontstaan van heldergeel bij voort-

¹⁾ Bij de blauwgebieden vóór de inwerking van water waren de kleuren echter niet komplementair aan de verwachte (zie noot vorige blz.).

gezet vloeistofverlies niet te verklaren. Een luchtruimte \ll de golflengte, zoals die voor onze hystereseverklaring voldoende is, speelt optisch geen rol.

III. T w e e l a a g j e s. Stel dat er twee verweerde laagjes op elkaar liggen, ieder met hun eigen poriënwijdte. Neemt men aan, dat het a a n t a l poriën in beide laagjes (ten naaste bij) gelijk is, dan gedragen ze zich samen als één laagje zolang de poriën alle vol of alle leeg zijn, of slechts een geadsorbeerd huidje bevatten: uit de hierbij optredende kleuren kan men poriënvolumen, totale dikte, en brekingsindices berekenen. Zodra de poriën in het ene laagje vol zijn, in het andere niet, is $n_1 \neq n_2$: er interfereren 3 stralen, waarvan we de amplituden volgens Fresnel uit de relatieve brekingsindices kunnen berekenen: voor ieder stel waarden der geometrische dikten d_1 en d_2 vinden we zo een bepaalde interferentiekleur.

We kunnen nu nog naar keuze ieder der beide poriëngroepen aan de lucht- of aan de glaskant van het laagje gelegen denken: in het ene geval wordt werkelijk het *A*-gebied goudgeel, het *B*-gebied blauwachtig, waarbij echter het goudgeel verreweg de helderste der voorkomende kleuren zou moeten zijn, in strijd met de waarneming; in het andere geval worden *A*- en *B*-gebied verwisseld: de effectieve golflengten kloppen niet. Deze helderheidsverhoudingen kunnen n i e t verbeterd worden door een continue overgang aan te nemen tussen beide laagjes, of tussen één der laagjes en de lucht of het glas, waardoor de reflektiecoëfficiënten zouden veranderen; bovendien zou dit weer van invloed zijn op de te verwachten interferentiekleur.

Meer mogelijkheden verkrijgt men, door ongelijke poriënaantallen in beide laagjes aan te nemen; tegelijk wordt hiermee de willekeur bij het aannemen van de poriënvolumens helaas groot: a l l e kleuren zouden dan door interferentie van 3 reflexen ontstaan; de abnormaal-hoge helderheden van sommige kleuren worden hiermee bovendien niet voldoende verklaard.

IV. M e e r l a a g j e s. Een lamellaire bouw van het laagje schijnt wel de enige hypothese te zijn, die de hoge helderheid van sommige kleuren zou kunnen verklaren: wanneer deze lamellen afwisselend grotere en kleinere brekingsindex zouden hebben, zou daardoor inderdaad de helderheid willekeurig groot kunnen worden. Hoge verzadiging van de interferentiekleur zou kunnen optreden ingeval

van gelijkheid of eenvoudige wetmatigheid in de dikten der lamellen, die van de orde van de golflengte moeten zijn.

Een dergelijke bouw neemt men ook wel bij insektenvleugels aan (Rayleigh, l.c.) en zou volgens Rayleigh ook in paarlemoer aanwezig zijn.

Gezien de geringe snelheid waarmee het verweringsproces voortschrijdt, en de grote rol die de diffusie daar wellicht bij speelt, lijkt het niet onwaarschijnlijk dat deze periodieke structuur bij het verweren van glas ontstaat op een wijze, analoog aan de z.g. Liesegang'se ringen, zoals die in vele dergelijke gevallen voorkomen ¹⁾.

Waarnemingen aan andere verweerde flessen.

We willen ons nu afvragen, in hoeverre onze proeven, die in hoofdzaak slechts aan één verweerde fles zijn gedaan, ons iets kunnen leren omtrent de eigenschappen van verweerd glas in het algemeen. Hiertoe werden nog de andere tot onze beschikking staande flessen kwalitatief onderzocht, waarbij het volgende bleek:

1. Alle flessen vertoonden dampspanningskrommen van dezelfde gedaante als de door ons gemetene; slechts het aantal diskontinuiteiten was van fles tot fles verschillend: meestal bedroeg het één, veelal ook twee, enkele malen drie. De laatste trap werd steeds gevolgd door een continue kleurverandering tot droog toe, in enkele gevallen kwam ook tussen twee scherpe trappen een continu verloop voor.
2. Eén geval werd waargenomen, waarin ook de bevochtigingskromme een diskontinuiteit vertoonde ²⁾; door de kleine afmetingen van deze fles was het helaas niet mogelijk, hieraan metingen te doen; er scheen echter in dit geval geen hysteresis te zijn: blijkbaar zat hier het laagje nog vast aan de fles, zodat alle kapillairtjes een bodem hadden: drogings- en bevochtigingskromme vielen samen.
3. Sommige flessen waren geheel helder verweerd, zoals ook de door ons gebruikte fles, andere waren in verschillende mate troebel. Bij de laatste soort onderscheidden zich de gordels niet

1) Zie bijv. de samenvattende monografie: H e d g e s, Liesegang Rings and other Periodic Structures, London, 1932.

2) Aan een ammonia-fles van Kahlbaum. Andere dergelijke flessen gedragen zich echter normaal.

slechts in kleur, helderheid en verzadiging van het teruggekaatste licht, maar ook in de mate van troebelheid, d.w.z. in de helderheid van het verstrooide licht.

4. De grote verschillen in helderheid van de verschillende gordels zijn een algemeen verschijnsel. Steeds heeft de tweede gordel vrijwel dezelfde kleur als de eerste (wanneer de gebruikte vloeistof een niet te hoge brekingsindex heeft), echter een grotere verzadiging en gewoonlijk een hogere helderheid. Bij een bepaalde fles (aangetast door *KOH*) werden zelfs 3 gordels van vrijwel gelijke kleur, maar van zeer uiteenlopende helderheid en verzadiging waargenomen.

De structuur van verweerd glas.

Samenvattend, kunnen we konstateren:

1. Dat in verweerd glas in het algemeen poriën aanwezig zijn met een halve diameter tussen de 2 en de 20 $m\mu$ (zie tabel 15).
2. Dat deze poriën behoren tot één of meer groepen van onderling gelijke wijdte; deze wijdte kan met de plaats op het oppervlak geleidelijk iets variëren. Over de ligging van de poriëngroepen onderling is niet veel met zekerheid te zeggen.
3. De optische verschijnselen wijzen sterk in de richting van de aanwezigheid van verscheidene laagjes van afwisselend grotere en kleinere brekingsindex; wellicht zijn deze ontstaan gedurende het verweringsproces, analoog aan het verschijnsel van Liesegang.

SAMENVATTING

1. Een methode werd uitgewerkt tot het doen van waarnemingen en metingen betreffende vloeistofopneming en -afgifte door zeer dunne huidjes van een poreuze vaste stof.
2. Deze methode werd toegepast op verweerde laagjes op glas. Het bleek dat verweerd glas poreus is en dat daaraan kapillaire condensatie plaats heeft analoog aan de kapillaire condensatie aan gels.
3. Uit sprongen in de drogingskromme kan men de straal der in het laagje aanwezige poriën berekenen; het blijkt dat in het algemeen verweerd glas één of meer groepen bevat van onderling nauwkeurig even wijde poriën, met stralen tussen 2 en 20 $m\mu$.
4. Metingen aan verschillende vloeistoffen leveren dezelfde poriënwijdte op, waardoor bevestigd wordt, dat we hier met kapillaire condensatie te doen hebben.
5. Een nieuwe hystereseverklaring wordt voorgesteld, uitgaande van de overweging, dat de vloeistofmeniscus bij het drogen half-bolvormig, bij het bevochtigen daarentegen cilindrisch is.
6. Het droog worden van de poreuze stof blijkt uit te gaan van „verdampingskiemen”; de werking hiervan is nog niet verklaard, hun bestaan is echter met zekerheid aangetoond.
7. Verweerd glas bezit, althans in vele gevallen, een ingewikkelde bouw, zoals blijkt uit de ingewikkelde optische verschijnselen; wellicht bestaat het uit een aantal laagjes op elkaar van afwisselend grotere en kleinere brekingsindex.
8. In de literatuur heerst geen eenstemmigheid betreffende de kapillaire condensatie. Eén groep onderzoekers werkte met vers-bereid kiezelzuurgel en vond sorptiekrommen met sprongen en met hysteres, geheel analoog aan de hier gevonden krommen

voor verweerd glas; een andere groep werkte met actief gel en actieve kool en vond vloeiende sorptiekrommen zonder hysteresis, behalve bij sorptie van water. Deze schijnbare tegenstrijdigheid wordt verklaard door verschillen in poriënwiidte: de laatste groep verschijnselen vormt een overgang tussen kapillaire condensatie en adsorptie, ten gevolge van de grote fijnheid der kapillairen. De grens voor de kapillaire condensatie ligt bij ongeveer $2 m \mu$: bij poriën met straal $> 2 m \mu$ heeft nog duidelijke kapillaire condensatie plaats, bij nauwere poriën is slechts nog adsorptie mogelijk. Dat deze grens voor water bij kleinere waarden van r valt is een gevolg van de dipoolnatuur der watermolekulen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die dünne, poröse Schicht, welche sich an der Innenseite verwitterter Flaschen befindet, zeigt optische Erscheinungen, aus welchen sich folgern lässt, dass die Flüssigkeitsaufnahme bzw. Abgabe derselben in ähnlicher Weise wie bei Gelen vor sich geht. Obwohl diese Erscheinung allgemein bei verwittertem Glase vorkommt, eignen sich ganz gleichmässig verwitterte Flaschen am besten, um die kapillare Kondensation und Verdampfung mittels einer optischen Methode zu untersuchen.

In eine solche Flasche goss man ein wenig Alkohol und verschloss sodann. Der Alkohol verdampfte und kondensierte an der Wand; wurde ein Punkt derselben jetzt um einige Grade erwärmt, sodass um diesen Punkt herum ein Temperaturgefälle sich bildete, so erschienen scharf begrenzte Gürtel, jeder für sich durch eine vollkommen gleichmässige Farbe und Helligkeit gekennzeichnet. Diese optische Erscheinung entsteht durch Interferenz an der dünnen Schicht: die Sprünge in der optischen Dicke entsprechen solchen in der Dampfspannungskurve, welche anscheinend eine ähnliche Form hat wie die der klassischen Kurven van Bemmelen's, in Gegensatz zu diesen indes vollkommen scharfe Stufen aufweist.

2. Durch Messung der Temperaturunterschiede bei welchen die Interferenzfarbe sich ändert, und gleichzeitige Beobachtung der Farbe, konnten die kapillare Kondensation und Verdampfung genau studiert werden. Diese neue Methode hat folgende Vorzüge: a) Die Schicht ist so dünn, dass das Gleichgewicht sich momentan einstellt; eine vollständige Verdampfungs- und Kondensationskurve konnte innerhalb einer Stunde aufgenommen werden, während dies mittels der bisher bekannten Methoden Wochen oder Monate dauerte. b) Die Schicht ist äusserst homogen, was sich aus den gleichmässigen Farbtönen und den haarscharfen Grenzen ergibt. Die an einzelnen Stellen noch übrig bleibenden kleinen Störungen sind sofort bemerklich und verzerren die Kurve nicht.
3. Aus den Stufen der Verdampfungskurve liess sich der Radius der

amikroskopischen Kapillaren berechnen, welche die Schicht durchsetzen. Es stellte sich heraus, dass in verwittertem Glase im allgemeinen eine oder mehrere Gruppen Kapillaren vorkommen; innerhalb jeder Gruppe ist der Kapillardurchmesser genau derselbe, und zwar von der Ordnung 2 bis 20 $m \mu$.

4. Bei Messungen mit verschiedenen Flüssigkeiten findet man immer denselben Kapillardurchmesser; dies bestätigt, dass hier wirklich Kapillarkondensation vorliegt.
5. Die Kompliziertheit der optischen Erscheinung beweist, dass verwittertes Glas einen verwickelten Bau hat; vielleicht besteht es aus einer Anzahl Schichten von abwechselnd grösserem und kleinerem Brechungsindex.
6. Eine neue Erklärung für die Hysterese wurde vorgeschlagen, welche auf der Überlegung fusst, dass der Flüssigkeitsmeniskus beim Trocknen halb kugelförmig, beim Verdampfen dagegen zylindrisch ist.
7. Das Verdampfen aus der porösen Schicht setzt stets ein an gewissen „Verdampfungskeimen“. Deren Wirkung ist noch nicht ganz klar; es liess sich aber mit Sicherheit nachweisen, dass die Keime tatsächlich bestehen, und einige ihrer Eigenschaften liessen sich feststellen.
8. In der Litteratur sind die Meinungen über die Kapillarkondensation geteilt. Einige Autoren arbeiteten mit frisch dargestelltem Kieselsäuregel, und fanden Sorptionskurven mit Stufen und Hysterese, ganz ähnlich wie bei unseren Kurven an verwittertem Glase; andere Forscher arbeiteten mit aktivierten Gelen und aktivierter Kohle, und fanden glatte Sorptionskurven ohne Hysterese, ausgenommen bei der Sorption von Wasser. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich aus dem Unterschied der Porendurchmesser erklären: die letztgenannten Resultate sind anscheinend an feinen Kapillaren erhalten, und lassen sich als der Übergang zwischen Kapillarkondensation und Adsorption auffassen. Die Grenze der Kapillarkondensation liegt bei ungefähr 2 $m \mu$; bei weiteren Kapillaren lässt sich die Kapillarkondensation deutlich nachweisen, bei feineren ist nur Adsorption möglich. Dass diese Grenze für Wasser bei kleineren Werten von r liegt, muss der Dipolnatur der Wassermoleküle zugeschrieben werden.

STELLINGEN

1. Bij nephelometrische toestellen kan het waarnemen onder kleine hoeken in vele gevallen een aanzienlijke verhoging van de gevoeligheid geven.
2. Voor het objectief meten van zeer geringe troebelingen is een extinctiemeter principiëel te verkiezen boven een nephelometer.
3. Bij verstrooiing door een atmosfeer met weinig, onderling gelijke stofdeeltjes is het naar voren verstrooide licht blauwer dan het zijdelings verstrooide, welke ook de diameter der deeltjes moge zijn; zijn de stofjes ongelijk van grootte, dan kan het omgekeerde geval optreden.
4. Door variatie van de concentratie der te onderzoeken stof kan men verhoudingen van multipletkomponenten meten onafhankelijk van de zelfabsorptie.
5. Voor de juiste beoordeling van kleuren bij avond zijn de zogenaamde daglichtlampen minder goed geschikt dan de gewone gloeilampen.
6. De eenheid van drukking, de baar, wordt door de physici anders gedefinieerd dan door de meteorologen. Het is dringend gewenst, dat deze verwarring worde opgelost.

V. Bjerknes & J. W. Sandström, Beitr. z. Phys. d. freien Atm. **2**, 1, 1906;

F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 13de druk, blz. 117 en 656 (Berlijn, 1921).

7. In de Proc. Lond. math. Soc. **29**, 575, 1898, is door H. M. Macdonald een stelling afgeleid betreffende de nulpunten van holomorfe functies, met een aantal toepassingen en uitbreidingen. Ten onrechte stellen Whittaker en Watson het voor, alsof de derde dezer stellingen een gevolg was van de eerste (Modern Analysis, 3de druk, blz. 121). Deze derde stelling is bovendien fout.

D
Utr
19