



# Theorie der electrophorese : het relaxatie-effect

<https://hdl.handle.net/1874/358378>

Α. qu. 192, 1941

THEORIE  
DER  
ELECTROPHORESE  
HET RELAXATIE-EFFECT

J. TH. G. OVERBEEK







J Theorie der Electrophorese

HET RELAXATIE-EFFECT

RIKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2451 099 6

*A. qu 192, 1941*

# Theorie der Electrophorese

HET RELAXATIE-EFFECT

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR  
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-  
UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN  
DEN RECTOR MAGNIFICUS Dr H. R. KRUYT,  
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN  
NATUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DE  
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-  
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NA-  
TUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG  
19 MEI 1941, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN THEODOOR GERARD OVERBEEK

GEBOREN TE GRONINGEN

AMSTERDAM - H. J. PARIS - MCMXLI

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT





AAN MIJN OUDERS  
AAN MIJN SCHOONoudERS



Bij het voltooiën van dit proefschrift betuig ik U, Hooggeleerden, Oud-Hooggeleerden en Lectoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde te Utrecht mijn groote dank voor het vele, dat ik van U heb mogen leeren.

Hooggeleerde ERRERA, Hooggeleerde RUTGERS, Zeergeleerde SACK, de tijd in Brussel en Gent doorgebracht is voor mijn wetenschappelijke vorming van groot belang geweest. Ik denk steeds met vreugde terug aan de vele discussies, die ik met U gehad heb.

Het stemt mij tot groote dankbaarheid, dat ik vele jaren lang als assistent met U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeschatte Promotor, heb mogen samenwerken in de volste beteekenis, die dat woord kan hebben. Veel hebt Gij mij daardoor meegegeven; vooral het nimmer aflatend optimisme, waarmee Gij tegenover de zoo ingewikkelde problemen staat, die de kolloïdchemie nu eenmaal biedt, heeft een diepe indruk bij mij achtergelaten. De vriendschap, die Gij mij ook buiten het Laboratorium steeds betoond hebt, heb ik ten zeerste gewaardeerd.

Dat ik U van mijn onderzoek, waarin volgens de oorspronkelijke opzet experiment en theorie elkander zouden aanvullen, thans, mede als gevolg van de mobilisatie, slechts het wel is waar uitgebreide theoretische gedeelte kan aanbieden, betreur ik.

Hooggeleerde BIJVOET, U ben ik zeer dankbaar voor de vele besprekingen en Uw scherpe maar nooit deprimeerende critiek, die niet zonder invloed is gebleven op de vorm, waarin dit proefschrift verschijnt.

Zeergeleerde MOESVELD, ik ben U zeer erkentelijk voor de prettige wijze, waarop wij steeds de technische zijde van de onderzoekingen hebben besproken.

Mijn zuster betuig ik mijn groote dank voor de toewijding en nauwkeurigheid, waarmee zij de vele berekeningen gecontroleerd heeft.

Mag het aandeel, dat jij, Annie in mijn werk gehad hebt de buitenstaander niet groot lijken, zonder jouw voortdurende steun en begrijpende belangstelling lag dit proefschrift nu niet voor ons.

Tenslotte dank ik het personeel van het van 't Hoff Laboratorium voor de aangename samenwerking.

# INHOUD

	Blz.
I - INLEIDING . . . . .	1
II - GRONDSLAGEN VAN DE BEREKENING. . . . .	13
A - DE IONENVERDEELING . . . . .	14
B - DE VLOEISTOFBEWEGING EN DE KRACHTEN OP DE BOL . . . . .	21
III - BEREKENINGEN VAN ANDERE ONDERZOE- KERS . . . . .	25
IV - UITVOERING VAN DE BEREKENING. . . . .	32
A - BEREKENING VAN DE VLOEISTOFBEWEGING . . . . .	32
B - BEREKENING VAN DE IONENVERDEELING EN HET ELECTRISCHE VELD . . . . .	47
C - DE ELECTROPHORESEVERGELIJKING . . . . .	81
V - DE ELECTROPHORESESNELHEID VAN NIET- GELEIDENDE DEELTJES . . . . .	90
VI - DE ELECTROPHORESESNELHEID VAN GELEI- DENDE DEELTJES . . . . .	105
VII - GELEIDINGSVERMOGEN EN TRANSPORTGE- TAL . . . . .	108
VIII - DIËLECTRISCHE CONSTANTE. . . . .	113
IX - SUMMARY. . . . .	117
APPENDIX. VECTORREKENING . . . . .	119

## HOOFDSTUK I

### INLEIDING

Onder de elektrokinetische verschijnselen heeft de electrophorese altijd een bijzondere plaats ingenomen. In 1906 vond BURTON<sup>1</sup>, dat er verband bestaat tusschen de electrophoresesnelheid en de stabiliteit van goudsolen; hij bevestigde daarmee de resultaten door HARDY<sup>2</sup> in 1900 aan gedenatureerde eiwitsolen verkregen. Uit deze metingen volgt, dat de stabiliteit van een (hydrophoob) kolloid geringer is naarmate de absolute waarde van de electrophoresesnelheid (E.S.) kleiner is. Latere metingen van POWIS<sup>3</sup> leidden tot de conclusie, dat een sol slechts stabiel is, wanneer zijn electrophoresesnelheid boven een bepaalde, kritische, waarde ligt.

De door VON HELMHOLTZ<sup>4</sup> afgeleide en door VON SMOLUCHOWSKI<sup>5</sup> verbeterde formule

$$(1) \quad \frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}$$

geeft een eenvoudig verband tusschen de electrophoresesnelheid  $U$  en de elektrokinetische of  $\zeta$ -potentiaal<sup>6</sup>. Onder  $\zeta$ -potentiaal verstaan we de potentiaalsprong in het bewegelijke gedeelte van de dubbellaag<sup>7</sup>.  $D$  en  $\eta$  zijn de diëlectrische constante en de viscositeit van het dispersiemiddel,  $X$  is de veldsterkte. Op grond van formule (1) en de waarnemingen van HARDY, BURTON en

<sup>1</sup> E. F. BURTON, *Phil. Mag.* (6) **11**, 425; **12**, 472 (1906).

<sup>2</sup> W. D. HARDY, *Z. physik. Chem.* **33**, 385 (1900).

<sup>3</sup> F. POWIS, *Z. physik. Chem.* **89**, 186 (1915).

<sup>4</sup> H. VON HELMHOLTZ, *Ann. Physik.* **7**, 337 (1879).

<sup>5</sup> M. VON SMOLUCHOWSKI, *Z. physik. Chem.* **92**, 129 (1918).

<sup>6</sup> Voor de beteekenis der gebruikte letters zie uitslaande bladzijde.

<sup>7</sup> Op het verband tusschen  $\zeta$ -potentiaal en totale dubbellaagpotentiaal komen we in hoofdstuk V nog nader terug.

Powis, kan men dus zeggen, dat de electrophoresesnelheid,  $U$ , evenredig is met  $\zeta$  en dat  $\zeta$  een maat voor de stabiliteit geeft in die zin, dat een hydrophoob kolloid slechts dan stabiel is, als de  $\zeta$ -potentiaal grooter is dan een bepaalde waarde, die we kritische potentiaal noemen. Het feit, dat de E.S. ons gegevens verschaft over de elektrische dubbellaag en over de stabiliteit van kolloïden verklaart de nimmer verflauwende belangstelling voor electrophoresemetingen. Ook nadat het duidelijk is geworden, dat het verband tusschen E.S. en stabiliteit minder eenvoudig is dan Powis veronderstelde<sup>8</sup> en dat er tegen de formule (1) van HELMHOLTZ—SMOLUCHOWSKI vele bedenkingen in te brengen zijn, blijft deze belangstelling bestaan.

Bepalen we bij een kolloïd de E.S. als functie van de hoeveelheid toegevoegd indifferent<sup>9</sup> electrolyt, dan vinden wij vaak, dat de E.S. toeneemt bij toevoegen van weinig (meestal 1 — 1 waardig) electrolyt, een maximum bereikt bij een concentratie van  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  normaal en bij verdere electrolyttoevoeging weer afneemt. Volgens formule (1) zou dit beteekenen, dat ook  $\zeta$  een maximum vertoont als functie van de electrolytconcentratie en dit past niet goed in het beeld, dat we ons tegenwoordig van de dubbellaag vormen, waarbij we verwachten, dat  $\zeta$  continu afneemt met toenemende concentratie van indifferent electrolyt.

Ook het door VON HEVESY<sup>10</sup> gesignaleerde feit, dat voor de E.S. van de meest uiteenlopende ionen en kolloïde deeltjes steeds ongeveer dezelfde waarde gevonden wordt, is moeilijk met formule (1) in overeenstemming te brengen. Deze snelheid, die ongeveer  $5 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}}$  bedraagt, treedt als een soort maximum snelheid op, die zelden overschreden wordt. Wel kan de E.S.

<sup>8</sup> Zie b.v. H. C. HAMAKER, *Hydrophobic Colloids*; D. B. Centen, Amsterdam, 1937, p. 16—46.

H. EILERS en J. KORFF, *Chem. Weekblad* **33**, 358 (1936).

S. LEVINE, *Proc. Roy. Soc. London. A*, **170**, 145, 165 (1939).

S. LEVINE and G. P. DUBE, *Trans. Far. Soc.* **35**, 1125 (1939); **36**, 215 (1940).

<sup>9</sup> Onder indifferent electrolyt verstaan we elk electrolyt, dat geen potentiaalbepalende ionen bevat. Vgl. over het begrip potentiaalbepalende ionen A. KELLERMANN en E. LANGE, *Kolloid-Z.* **81**, 88 (1937); **88**, 341 (1939).

<sup>10</sup> G. VON HEVESY, *Kolloid-Z.* **21**, 129 (1917); *Physik. Z.* **14**, 49 (1913).

lager worden, tot 0 toe, maar waarden hooger dan  $5$  of  $6 \times 10^{-4}$  zijn groote uitzonderingen. Dit zou beteekenen, dat de  $\zeta$ -potential nooit hooger dan ongeveer  $70$  millivolt kan zijn, hetgeen niet klopt met veel hogere waarden van  $\zeta$ , die uit stroomingspotentialmetingen<sup>11</sup> gevonden worden.

Bovendien weten we door het werk van VERWEY en DE BRUYN<sup>12</sup> aan het *AgJ*-sol en van N. BACH en medewerkers<sup>13</sup> aan het *Pt*-sol, dat er een nauw verband bestaat tusschen dubbellaagpotential in kolloidchemische zin en electrochemische (NERNST)-potential. Deze NERNST-potential kan gemakkelijk waarden van vele honderden millivolts bereiken en er is op 't eerste gezicht geen reden aan te geven, waarom de  $\zeta$ -potential nooit hooger dan  $70$  millivolt zou worden.

Bij nadere beschouwing blijkt echter van de E.S. formule (1) niet veel te deugen. We zullen dus eerst moeten trachten een betere E.S. formule op te stellen, alvorens er aan te kunnen denken bovengenoemde moeilijkheden te verklaren. Juist het feit, dat in de laatste jaren de stabiliteitstheorieën aanmerkelijke vorderingen hebben gemaakt, waarbij toch een nauw verband tusschen  $\zeta$ -potential (resp. deeltjes lading) en stabiliteit wordt aangenomen, maakt het des te urgenter over betrouwbare waarden van  $\zeta$  te kunnen beschikken.

Het is vooral de electrolyttheorie van DEBYE en HÜCKEL<sup>14</sup> geweest, die het vertrouwen in de formule (1) van HELMHOLTZ—SMOLUCHOWSKI aan het wankelen heeft gebracht. Volgens DEBYE en HÜCKEL<sup>15</sup> moet de factor  $4$  in de noemer van formule (1) door een andere constante, die van de vorm van het deeltje afhangt, vervangen worden. HÜCKEL vindt, dat deze constante voor een bol de waarde  $6$  heeft, zoodat hij tot formule (2) komt.

<sup>11</sup> Zie b.v. A. J. RUTGERS, E. VERLENDE en M. MOORKENS, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **41**, 763 (1938).

<sup>12</sup> E. J. W. VERWEY, Diss. Utrecht (1934).

H. DE BRUYN, Diss. Utrecht (1938).

<sup>13</sup> N. BACH, A. RAKOW en N. BALASCHOWA, Acta Physicochimica U.R.S.S. **3**, 79 (1935); **7**, 85, 899 (1937).

<sup>14</sup> P. DEBYE en E. HÜCKEL, Physik. Z. **24**, 305 (1923).

<sup>15</sup> P. DEBYE en E. HÜCKEL, Physik. Z. **25**, 49 (1924).

E. HÜCKEL, Physik. Z. **25**, 204 (1924).



$$(2) \quad \frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}$$

HENRY<sup>16</sup> is er in 1931 in geslaagd een brug te slaan tusschen de formules (1) en (2). Hij hield rekening met de vervorming van het aangelegde veld door het verschil in geleidingsvermogen van deeltje en vloeistof en kon daardoor langs theoretische weg aantoonen, dat de formule van HELMHOLTZ—SMOLUCHOWSKI (1) geldt, wanneer de dikte van de dubbellaag klein is vergeleken bij de afmetingen van het kolloide deeltje en het deeltje de elektrische stroom niet geleidt. De formule van HÜCKEL (2) geldt algemeen voor een bol, die hetzelfde geleidingsvermogen als de vloeistof heeft. Is de dikte van de dubbellaag veel grooter dan de straal van de bol, dan geldt de formule van HÜCKEL onafhankelijk van het geleidingsvermogen. Met „dikte van de dubbellaag” wordt bij deze beschouwingen de grootheid

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{DkT}{4\pi \sum \epsilon_i^2 v_{i0}}}$$

bedoeld.

Bij een vlakke dubbellaag is op een afstand  $\frac{1}{\kappa}$  van de wand de dubbellaag-potentiaal op  $\frac{1}{e}$  gedaald van de waarde, die hij

TABEL I

Dikte van de dubbellaag  $\left(\frac{1}{\kappa}\right)$  en waarde van  $\kappa a$  bij verschillende concentraties 1—1 waardig electrolyt.

Concentratie	$\frac{1}{\kappa}$	$\kappa a$		
		$a=3 \times 10^{-5}$ cm	$a=10^{-6}$ cm	$a=10^{-7}$ cm
$10^{-6}$ n	$3.2 \times 10^{-5}$ cm	1	0.032	0.0032
$10^{-6}$ n	$1 \times 10^{-5}$ cm	3	0.1	0.01
$10^{-4}$ n	$3.2 \times 10^{-6}$ cm	10	0.32	0.032
$10^{-3}$ n	$1 \times 10^{-6}$ cm	30	1	0.1
$10^{-2}$ n	$3.2 \times 10^{-7}$ cm	100	3.2	0.32
$10^{-1}$ n	$1 \times 10^{-7}$ cm	300	10	1

<sup>16</sup> D. C. HENRY, Proc. Roy. Soc. London. 133, 106 (1931).

aan de wand bereikt. Uit tabel I blijkt, dat bij de in de kolloidchemie gebruikelijke electrolytconcentraties  $\frac{1}{\varkappa}$  varieert van  $3 \times 10^{-5}$  cm tot  $10^{-7}$  cm. Daar de afmetingen van de kolloide deeltjes van  $2 \times 10^{-5}$  cm tot  $10^{-7}$  cm loopen, bestaan er zoowel gevallen, waar  $\frac{1}{\varkappa}$  veel grooter, als waar  $\frac{1}{\varkappa}$  veel kleiner is dan de afmetingen van het deeltje. Maar in de meeste gevallen zijn  $\frac{1}{\varkappa}$  en de straal van het deeltje,  $a$ , van dezelfde orde van grootte.

Bij het berekenen van de electrophoreseformule hebben zoowel VON SMOLUCHOWSKI, HÜCKEL als HENRY rekening gehouden met drie krachten, die op een deeltje werken. Deze drie krachten zijn:  $k_1$ , de door het aangelegde veld op de lading van het deeltje uitgeoefende kracht,  $k_2$ , de zuiver hydrodynamische wrijvingskracht, die het deeltje bij zijn beweging door de vloeistof ondervindt, en  $k_3$ , de zoogenaamde electrophoretische remming.

Deze ontstaat, doordat onder invloed van het aangelegde veld de tegenionen zich in tegengestelde richting als het deeltje bewegen. Bij deze beweging sleepen zij de hen omringende vloeistof mee, deze vloeistofbeweging sleept het deeltje weer mee en verkleint dus de electrophoresesnelheid.

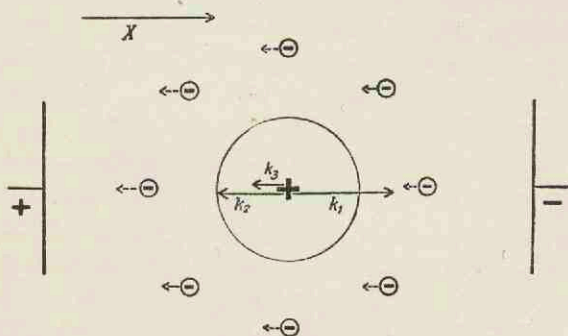


Fig. 1.

Krachten op de bol.

$k_1$  = Kracht, door het veld op de lading van de bol uitgeoefend.

$k_2$  = Wrijving volgens STOKES.

$k_3$  = Electrophoretische remming.

Bepalen we ons voorloopig tot een bolvormig deeltje, dat met inbegrip van de eventueele vastzittende watermantel een straal  $a$  en lading  $+n\epsilon$  heeft, dan is

$$k_1 = +n\epsilon X$$

$$k_2 = -6\pi\eta a U$$

en volgens HÜCKEL<sup>17</sup>  $k_3 = (D\zeta a - n\epsilon) X$ .

Als het deeltje zich bij de electrophorese met éénparige snelheid beweegt, moet de totale kracht, die er op uitgeoefend wordt, gelijk nul zijn, dus

$$k_1 + k_2 + k_3 = 0$$

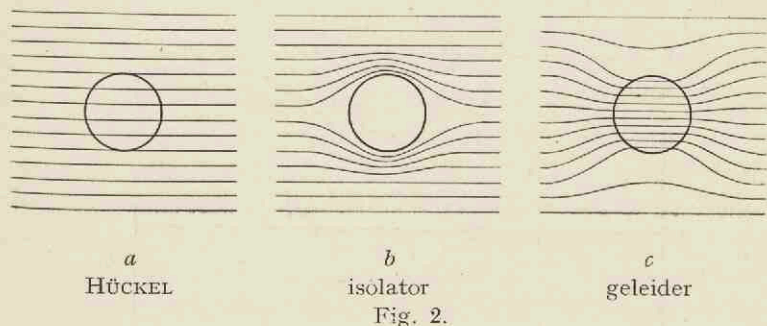
$$\text{of } D\zeta a X = 6\pi\eta a U$$

$$(2) \quad \text{of } \frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}.$$

Het verschil in uitkomst van de berekeningen van VON SMO-LUCHOWSKI, HÜCKEL en HENRY, berust alleen op verschillen in de waarde van de electrophoretische remming  $k_3$ . Het is ook wel in te zien, waarom de formule van HÜCKEL (2), die voor een dikke dubbellaag geldt nog een correctie behoeft, wanneer de dikte van de dubbellaag vergelijkbaar met of kleiner dan de straal van de bol wordt.  $k_3$  is door HÜCKEL afgeleid in de veronderstelling, dat in de geheele dubbellaag de veldsterkte van het aangelegde veld gelijk  $X$  gesteld mag worden. Doordat het deeltje echter een ander geleidingsvermogen dan de vloeistof heeft, zal het veld in de omgeving van het deeltje vervormd worden. Deze vervorming heeft geen invloed op  $k_1$ ; ook op  $k_3$  heeft ze practisch geen invloed, als  $k_3$  voor een groot deel is opgebouwd uit bijdragen ontstaan op groote afstand van het deeltje, daar de vervorming zich slechts uitstrekt over een afstand, die van dezelfde orde is,

<sup>17</sup> Voor een eenvoudige afleiding van  $k_3$  zij verwezen naar RUTGERS, *Physische Scheikunde*, Noordhof, Groningen 1939, blz. 357 en A. J. RUTGERS en J. T. G. OVERBEEK, *Z. physik. Chem. A* **177**, 33 (1936).

als de straal van het deeltje. Is de dubbellaag echter dun, dan wordt  $k_3$  wel beïnvloed. Een beschouwing van fig. 2, waar het verloop van de electriche stroomlijnen geteekend is, kan ons deze invloed duidelijker maken. De stroomlijnen buigen om een



isoleerend deeltje heen en worden naar een geleidend deeltje toegetrokken. Voor en achter het isoleerende deeltje is de stroomlijndichtheid minimaal. Het veld in de oorspronkelijke richting is daar nul geworden. Terwijl dus volgens HÜCKEL op een ion uit de dubbellaag, dat zich voor of achter het deeltje bevindt een kracht  $\epsilon_i X$  wordt uitgeoefend, die weer voor een groot deel als remming op het deeltje doorgegeven wordt, leveren, wanneer wij rekening houden met het krachtlijnenbeeld van fig. 2b, deze ionen juist *geen* bijdrage tot de remming. Dat de ionen aan de zijkanen bij 2b een grootere kracht ondervinden dan bij 2a en dus een grootere remming geven dan volgens HÜCKEL, kan het eerste effect slechts ten deele compenseeren, zoodat er in toto een geringere remming resulteert dan volgens de berekening van HÜCKEL. Omgekeerd zal een geleidend deeltje, waar de krachtlijndichtheid voor en achter het deeltje juist vergroot is, een grootere remming moeten ondervinden en dus een kleinere E.S. vertoonen. Uit de analyse van HENRY<sup>18</sup>, die als samenvatting en uitbreiding van de oudere electrophoreseformules beschouwd kan worden, is komen vast te staan, dat de E.S. van een bol gegeven wordt door

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a, \mu)$$

<sup>18</sup> D. C. HENRY, l.c.

waarin  $\mu$  de verhouding van de geleidingsvermogens van bol en vloeistof voorstelt. Fig. 3 geeft een grafische voorstelling van  $f(\kappa a, \mu)$  voor drie waarden van  $\mu$ : n.l. het deeltje geleidt veel beter ( $\mu = \infty$ ), even goed ( $\mu = 1$ ) resp. veel slechter ( $\mu = 0$ ) dan de vloeistof.

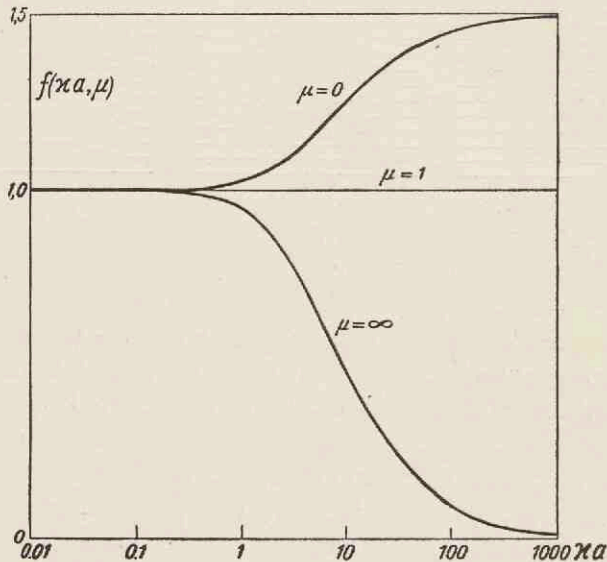


Fig. 3.

$$f(\kappa a, \mu) \text{ uit } \frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} f(\kappa a, \mu)$$

Om een indruk te krijgen over de invloed van de deeltjesvorm heeft HENRY ook de E.S. berekend van een cylinder met de as loodrecht op het veld en van een cylinder met de as evenwijdig aan het veld. Voor een cylinder evenwijdig aan het veld geldt onafhankelijk van de dikte van de dubbellaag de formule van VON SMOLUCHOWSKI

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{4\pi\eta}$$

Staat de cylinder loodrecht op het veld en is de dubbellaag *dun*, dan geldt voor een isoleerend deeltje ( $\mu = 0$ ) ook de formule

van VON SMOLUCHOWSKI, terwijl de snelheid half zoo groot wordt als  $\mu = 1$ , en 0 als  $\mu = \infty$ .

Nu is echter bij de berekeningen van VON SMOLUCHOWSKI en HÜCKEL en ook van HENRY uitdrukkelijk aangenomen, dat bij de electrophorese de oorspronkelijk aanwezige symmetrie in de dubbellaag niet verstoord wordt. Uit de theorie van DEBYE en HÜCKEL voor het geleidingsvermogen van sterke electrolyten is echter bekend, dat de ionenatmosfeer (dubbellaag) wel degelijk vervormd wordt en dat deze vervorming een remmende kracht op het beschouwde ion (deeltje) uitoefent, die van dezelfde orde van grootte is als de electrophoretische remming, dus als onze  $k_3$ . Het deeltje (ion) beweegt zich immers door zijn dubbellaag heen en die dubbellaag moet dus achter het deeltje worden afgebroken en voor het deeltje worden opgebouwd. Hiervoor is een wel kleine maar toch eindige tijd, de relaxatietijd, noodig. De dubbellaag zal dus iets bij het deeltje „achter” zijn, en, daar deeltje en dubbellaag verschillend ladingsteeken hebben, een terugtrekkende kracht uitoefenen zooals fig. 4 illustreert. Deze kracht zullen we  $k_4$  noemen.

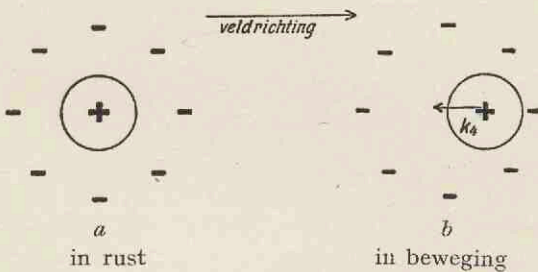


Fig. 4.

Remming door de relaxatiekracht  $k_4$ .

Men zou dus in de electrophoresevergelijking ook met deze relaxatiekracht ( $k_4$ ) rekening moeten houden. Dat dit tot nu toe voor kolloïden niet of nauwelijks gebeurd is, vindt zijn oorzaak meer in de groote moeilijkheden om het relaxatieëffect te berekenen dan in de overtuiging, dat het slechts weinig invloed heeft.

Immers volgens de theorie van DEBYE en HÜCKEL is

$$(3) \quad k_4 = -\frac{\epsilon_f^3 X \kappa}{6 D k T} f(q),$$

terwijl ONSAGER<sup>19</sup>, die de beschouwingen van DEBYE en HÜCKEL op dit punt verbeterd heeft, berekent, dat

$$(3a) \quad k_4 = -\frac{\varepsilon_i \varepsilon_j^2 X z}{6 D k T} g(q).$$

Hierbij is  $\varepsilon_j$  de lading van het beschouwde ion (deeltje),  $\varepsilon_i$  de lading van een tegenion en  $f(q)$  en  $g(q)$  zijn functies van valenties en bewegelijkheden der ionen. Voor éénwaardige ionen met gelijke bewegelijkheden is  $f(q) = 1$  en  $g(q) = 0,59$ . Ofschoon deze waarden voor ionen afgeleid zijn, waarbij de straal veel en veel kleiner is dan  $\frac{1}{z}$  kunnen we toch uit formule (3) resp. (3a) een indruk krijgen over de orde van grootte van het relaxatieëffect bij koloiden, door de verhouding van  $k_4$  tot  $k_1$  te berekenen, waarbij voor  $\varepsilon_j$  de waarde  $n\varepsilon \approx Da\zeta$  wordt ingevuld. Als  $z$  de valentie van de tegenionen voorstelt, berekenen we volgens ONSAGER<sup>20</sup>

$$(4) \quad \frac{k_4}{k_1} \approx \frac{z\varepsilon a \zeta \kappa}{6 k T} = 2 \times 10^5 z^2 a \zeta \sqrt{c}.$$

Hierin moet  $\zeta$  in millivolts,  $a$  in cm en  $c$  in mol/L uitgedrukt worden. Nemen wij nu eens voor  $z$ ,  $a$ ,  $\zeta$ , en  $c$  lage waarden b.v.  $z = 1$ ,  $a = 10^{-6}$  cm,  $\zeta = 25$  mV.,  $c = 10^{-4}$  n, dan is  $\frac{k_4}{k_1}$  reeds  $\frac{1}{20}$ , terwijl we voor iets hogere waarden van concentratie, potentiaal en deeltjesstraal correcties van vele tientallen procenten verwachten kunnen.

Willen we dus ooit uit metingen van de E.S. conclusies kunnen trekken over de dubbellaag, dan zal het in de eerste plaats noodzakelijk zijn, om in de electrophoreseformule ook met het relaxatie-effect rekening te houden.

PAINE heeft de formules van DEBYE en HÜCKEL voor het relaxatieëffect direct op koloiden toegepast. Aangezien bij de afleiding van die formules wordt aangenomen, dat de afmetingen

<sup>19</sup> L. ONSAGER, Physik. Z. 28, 277 (1927).

<sup>20</sup> Uit formule (3) zouden nog grootere waarden voor het relaxatieëffect volgen dan uit (3a).

van het ion (deeltje) klein zijn, vergeleken bij de dikte van de dubbellaag, mogen ze ook slechts in dat geval toegepast worden, d.w.z. als  $\kappa a$  hoogstens  $1/10$  is <sup>21</sup>.

Een aantal andere onderzoekers, van wie wij noemen MOONEY, BIKERMAN, KOMAGATA en HERMANS <sup>22</sup> hebben zich met het relaxatieëffect beziggehouden zonder daarbij echter tot een definitieve formulering te komen, die ons in staat zou stellen algemeen met het relaxatieëffect rekening te houden. Men kan zeggen, dat de beschouwingen van PAINE en KOMAGATA slechts beteekenis hebben als de afmetingen van het deeltje klein zijn vergeleken bij de dikte van de dubbellaag, terwijl de berekeningen van MOONEY, BIKERMAN en HERMANS juist op het andere extreme geval van de zeer dunne dubbellaag (b.v.  $\kappa a > 25$ ) betrekking hebben. Het ongeluk wil nu, dat in verreweg de meeste gevallen bij kolloïden  $1/10 < \kappa a < 25$  is, en dat we dus juist in het gebied, dat ons

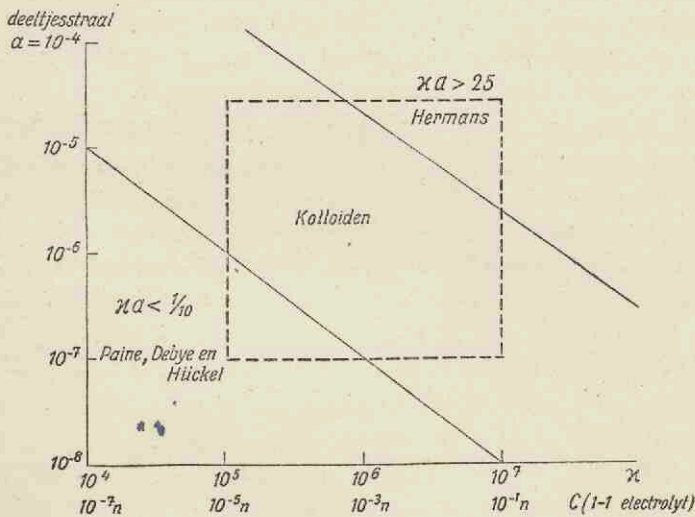


Fig. 5

<sup>21</sup> Voor nadere motiveering van deze grens zie hoofdstuk V, blz. 95.

<sup>22</sup> M. MOONEY, J. Phys. Chem. **35**, 331 (1931).

J. J. BIKERMAN, Z. physik. Chem., **A 171**, 209 (1934).

S. KOMAGATA, Researches of the electrotechnical Laboratory no. 387 (1935).

J. J. HERMANS, Phil. Mag., (7) **26**, 650 (1938).



het meest interesseert, het relaxatieëffect niet in rekening kunnen brengen.

In fig. 5 zijn de geldigheidsgebieden van de benaderingen van HERMANS en PAINE (DEBYE—HÜCKEL) met getrokken lijnen aangegeven, met stippellijnen het gebied der kolloïden, dat dus, zooals we zien, wat relaxatieëffect betreft, vrijwel geheel terra incognita is.

In dit proefschrift wordt thans een berekening van het relaxatie-effect gegeven, die geldt voor een willekeurige  $\kappa a$ , en waarbij zoo goed mogelijk met de verschillende factoren, die een rol spelen bij het vervormen van de dubbellaag, is rekening gehouden. De berekening is, wat de potentiaal betreft, slechts in eerste benadering uitgevoerd, d.w.z. in dezelfde benadering als de formules van PAINE, DEBYE en HÜCKEL eenerzijds en HERMANS anderzijds.

Voor kleine  $\kappa a$  (dus voor kleine deeltjesstraal) en symmetrische electrolyten levert onze beschouwing de oude formules van DEBYE en HÜCKEL weer op. Voor onsymmetrische electrolyten sluit onze berekening meer bij die van ONSAGER aan, behoudens het feit, dat door ons niet en door hem wel met de BROWNSCHE beweging van het centrale deeltje rekening gehouden wordt.

Voor groote  $\kappa a$  komen wij tot een andere formuleering dan HERMANS, omdat wij op andere en, naar wij meenen, betere wijze de randvoorwaarden van het probleem onder de oogen gezien hebben, en doordat wij met de wisselwerking van electrophoretische remming en relaxatieëffect rekening hebben gehouden, hetgeen juist voor groote  $\kappa a$  belangrijk is. (Vgl. Hoofdstuk V, blz. 92).

Het is natuurlijk nog een bezwaar, dat onze berekening slechts voor bolvormige deeltjes geldt, maar in ieder geval zullen uit deze berekening ook benaderende conclusies voor anders gevormde deeltjes getrokken kunnen worden.

Wij willen nu in het volgende hoofdstuk de praemissen en de gedachtengang van de berekening aangeven.

In aansluiting daarop zal in hoofdstuk III het werk van andere onderzoekers besproken worden.

In hoofdstuk IV worden dan de berekeningen nader uitgewerkt, terwijl hoofdstuk V de conclusies uit de berekeningen bevat.

In de hoofdstukken VI, VII en VIII worden eenige nauw verwante onderwerpen kort besproken, en in hoofdstuk IX volgt dan de algemeene samenvatting.

## HOOFDSTUK II

### GRONDSLAGEN VAN DE BEREKENING

Voor het berekenen van de E.S. gaan we van de volgende praemissen uit:

1. Het kolloïde deeltje is een rigide bol, die, eventueel met inbegrip van de vastzittende waterlaag, een straal  $a$  heeft. Waar in 't vervolg over „de bol” gesproken wordt, zal steeds de bol + vastzittende waterlaag bedoeld worden.
2. Over het boloppervlak is een lading  $+n\varepsilon$  regelmatig verdeeld<sup>23</sup>.
3. De tegenlading  $-n\varepsilon$  bevindt zich in een GOUY'sche atmosfeer om de bol heen.
4. In de geheele dubbellaag hebben de diëlectrische constante  $D$  en de viscositeit  $\eta$  dezelfde waarde als in de vloeistof op groote afstand van de bol.
5. Invloed van de kolloïde deeltjes op elkaar wordt verwaarloosd.

Tegen praemisse 4 zijn wel eenige bezwaren in te brengen. Het zou evenwel voorbarig zijn met andere waarden voor  $D$  en  $\eta$  in de dubbellaag rekening te houden, zoolang de oplossing van het vraagstuk met constante  $D$  en  $\eta$  nog niet bekend is.

Wij beschouwen dan een positief geladen bol in een oplossing van een  $z_+ - z_-$  waardig electrolyt (concentratie  $n_+$ , resp.  $n_-$  ionen per  $\text{cm}^3$ ). Onder invloed van een electrisch veld beweegt de bol zich met een éénparige snelheid  $U$  naar rechts. Hierbij wordt dus geheel afgezien van de BROWNSche beweging van het centrale deeltje, hetgeen des te eerder geoorloofd is, naarmate

---

<sup>23</sup> De voor een negatief geladen deeltje geldende resultaten kunnen door een eenvoudig omkeeren van het teeken verkregen worden.

het deeltje grooter is. Reeds bij de ionenbeweging maakt het in rekening brengen van de BROWNSCHE beweging van het centrale ion slechts een betrekkelijk kleine correctie uit, zoodat we haar, nu we met de zooveel grootere kolloide deeltjes te maken hebben, in eerste instantie gerust kunnen verwaarloozen. De sterkte van het elektrische veld op groote afstand van de bol zij  $X$ . We kiezen een coördinatenstelsel, dat vast met de bol verbonden is, of, hetgeen op hetzelfde neerkomt, we geven aan de geheele vloeistof-massa een extra snelheid  $U$  naar links, waardoor de bol juist stil komt te staan.

Er zijn nu twee problemen op te lossen. Eerst moet nagegaan worden, hoe de ionenverdeeling om de bol zich instelt onder invloed van het elektrische veld, de vloeistofbeweging en de diffusie. Vervolgens moeten wij onderzoeken welke krachten door het elektrische veld, de vervormde ladingswolk en de vloeistofbeweging op de bol worden uitgeoefend. Uit de eisch, dat in de stationnaire toestand de som van deze krachten nul moet zijn, volgt dan een waarde voor de electrophoresesnelheid,  $U$ .

#### A - DE IONENVERDEELING

Zeer korte tijd, nadat het elektrische veld is aangebracht, treedt een stationnaire toestand in, waarbij het deeltje zich met éénparige snelheid naar de kathode begeeft. De ionen verplaatsen zich daarbij ten opzichte van het deeltje, maar in elk volumeëlement blijft het aantal positieve en negatieve ionen gemiddeld constant<sup>24</sup>. Per tijdseenheid moeten dus gemiddeld evenveel ionen zoo'n volumeëlement verlaten als er binnen komen. We zullen daarom berekenen, hoeveel ionen per tijdseenheid door een oppervlakte-element  $d\omega$  passeeren, en daarna de som van de ionenstroomen door alle oppervlakte-elementen, die het volumeëlement begrenzen gelijk nul stellen.

De potentiaal van de dubbellaag in rust wordt  $\Psi$  genoemd, de potentiaal bij electrophorese  $\Psi + \Phi$ , waarbij dus in  $\Phi$  het aangelegde veld en de vervorming van de dubbellaag zijn samen-gevat. De veldsterkte wordt dan in vector-symbolische schrijfwijze

<sup>24</sup> Gemiddeld over een zoo groote tijd, dat we niets meer merken van de „Schwankungen” ten gevolge van de warmtebeweging.

gegeven door  $-\text{grad}(\Psi + \Phi)$ , de kracht op een  $z_+$  resp.  $z_-$  waardig positief resp. negatief ion door  $-z_+\varepsilon \text{ grad}(\Psi + \Phi)$  resp.  $+z_-\varepsilon \text{ grad}(\Psi + \Phi)$ . De snelheid, die een ion onder invloed van deze kracht krijgt, is dan  $-\frac{z_+\varepsilon}{\varrho_+} \text{ grad}(\Psi + \Phi)$  resp.  $+\frac{z_-\varepsilon}{\varrho_-} \text{ grad}(\Psi + \Phi)$ .  $\varrho_+$  en  $\varrho_-$  zijn de wrijvingscoëfficiënten van de  $+$  en  $-$  ionen en geven de kracht aan, die noodig is om aan een ion een snelheid van 1 cm/sec te geven. Het aantal ionen, dat door een vlakje  $d\omega$  passeert, wordt bepaald door aantal ionen/cm<sup>3</sup>  $\times$  oppervlak  $\times$  snelheidscomponent  $\perp$  op dat oppervlak, dus door  $-\frac{n_+z_+\varepsilon}{\varrho_+} \text{ grad}(\Psi + \Phi) \cdot d\omega$  resp.  $+\frac{n_-z_-\varepsilon}{\varrho_-} \text{ grad}(\Psi + \Phi) \cdot d\omega$ <sup>25</sup>.

Ook de vloeistofbeweging sleept de ionen met zich mee, zoodat elk ion de snelheid krijgt van het vloeistofelement, waarin het zich bevindt. Deze snelheid noemen we  $u$ . Door het vlakje  $d\omega$  worden dan getransporteerd  $n_+u \cdot d\omega$  positieve en  $n_-u \cdot d\omega$  negatieve ionen.

Tenslotte bewegen de ionen zich tengevolge van de diffusie-neiging (BROWNSCHE beweging) van plaatsen van hogere naar die van lagere concentratie. Volgens de wet van FICK<sup>26</sup> passeeren door een vlakje  $d\omega$  per tijdseenheid  $-D_+ \text{ grad} n_+ \cdot d\omega$  positieve en  $-D_- \text{ grad} n_- \cdot d\omega$  negatieve ionen. De diffusiecoëfficiënten  $D_+$  en  $D_-$  zijn volgens een theorema van EINSTEIN<sup>26</sup> gelijk aan

<sup>25</sup> Het symbool  $\text{grad} \Phi$  stelt een vector voor, die de richting heeft, waarin  $\Phi$  het sterkst toeneemt en wiens grootte evenredig is met deze toeneming per lengteëenheid. Hier is dus niet anders beweerd, dan dat de  $+$  ionen zich naar de plaats van laagste potentiaal begeven en wel met een snelheid, die grooter is naarmate hun lading ( $ze$ ) en het potentiaalverval ( $-\text{grad} \Phi$ ) grooter zijn en ze minder wrijving ( $\rho$ ) ondervinden.

De  $-$  ionen bewegen zich juist naar punten van hogere potentiaal.

In het algemeen staan  $\text{grad}(\Psi + \Phi)$  en het vlakje  $d\omega$  niet  $\perp$  op elkaar. Hiermee wordt automatisch rekening gehouden door het product  $\text{grad}(\Psi + \Phi) \cdot d\omega$  als inwendig vectorproduct op te vatten, waardoor het de beteekenis krijgt  $\text{grad}(\Psi + \Phi) \times d\omega \times \cos$  (hoek tusschen  $\text{grad}(\Psi + \Phi)$  en de normaal op  $d\omega$ ).

<sup>26</sup> Vgl. b.v. K. JELLINEK, Lehrbuch der physik. Chem. II, 609, Enke, Stuttgart, 1928.

<sup>27</sup> Vgl. b.v. K. JELLINEK, Lehrbuch der physik. Chem. V, 57, Enke, Stuttgart, 1937.

$D_+ = \frac{kT}{\varrho_+}$  en  $D_- = \frac{kT}{\varrho_-}$ . Door deze verschillende bijdragen te sommeren, vinden we voor het transport van + resp. -ionen door een vlakje  $d\omega$

$$(5) \quad \begin{aligned} t_+ d\omega &= \left[ -\frac{n_+ z + \varepsilon}{\varrho_+} \text{grad}(\Psi + \Phi) - \frac{kT}{\varrho_+} \text{grad} n_+ + n_+ u \right] d\omega \\ t_- d\omega &= \left[ +\frac{n_- z - \varepsilon}{\varrho_-} \text{grad}(\Psi + \Phi) - \frac{kT}{\varrho_-} \text{grad} n_- + n_- u \right] d\omega. \end{aligned}$$

We moeten nu voor verschillende vlakjes  $d\omega$ , waardoor een volumeëlement begrensd wordt, de bijdragen  $t_+$  resp.  $t_-$  opmaken en de voorwaarde opstellen, dat  $\sum t_+ d\omega = 0$  en  $\sum t_- d\omega = 0$ . Hieraan is voldaan als  $\text{div } t = 0$ <sup>28</sup>, dus als

<sup>28</sup> Om dit in te zien, beschouwen we een parallelepipedum met ribben  $dx$ ,  $dy$  en  $dz$ .

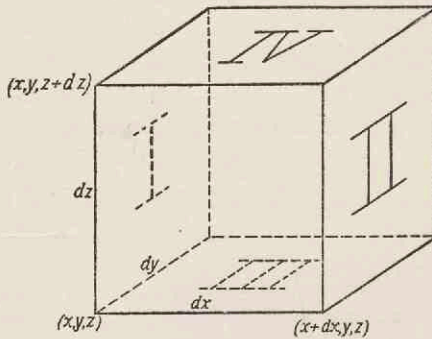


Fig. 6

Door het vlak I komt per tijdseenheid in het blokje naar binnen

$$t_x dy dz$$

waarbij  $t_x$  de  $x$ -component van de vector  $t$  voorstelt. Door het vlak II gaat per tijdseenheid uit het blokje naar buiten

$$(t_x)_{x+dx} dy dz = \left( t_x + \frac{\partial t_x}{\partial x} dx \right) dy dz.$$

Door II stroomt dus meer weg dan door I naar binnen komt

$$(t_x)_{x+dx} dy dz - t_x dy dz = \frac{\partial t_x}{\partial x} dx dy dz.$$

$$(6) \quad 0 = \operatorname{div} \left[ -\frac{n_+ z + \varepsilon}{\varrho_+} \operatorname{grad} (\Psi + \Phi) - \frac{kT}{\varrho_+} \operatorname{grad} n_+ + n_+ u \right]$$

en

$$0 = \operatorname{div} \left[ +\frac{n_- z - \varepsilon}{\varrho_-} \operatorname{grad} (\Psi + \Phi) - \frac{kT}{\varrho_-} \operatorname{grad} n_- + n_- u \right].$$

Dit zijn dus de fundamentele vergelijkingen voor de ionenbewegingen. Ze kunnen nog eenigszins omgevormd worden, door de ionenconcentraties  $n_+$  en  $n_-$  te splitsen in concentraties  $v_+$  en  $v_-$ , zooals ze in de rusttoestand zijn, en de veranderingen  $\sigma_+$  en  $\sigma_-$ , die bij de beweging ontstaan.

$$(7) \quad n_+ = v_+ + \sigma_+ \quad n_- = v_- + \sigma_-.$$

Voor (6) schrijven we dan <sup>29</sup>

$$(6a) \quad 0 = \operatorname{div} \left[ \mp \frac{v_{\pm} z \pm \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Psi \mp \frac{\sigma_{\pm} z \pm \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Psi \mp \frac{v_{\pm} z \pm \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Phi \mp \right. \\ \left. \mp \frac{\sigma_{\pm} z \pm \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Phi - \frac{kT}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} v_{\pm} - \frac{kT}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \sigma_{\pm} + u v_{\pm} + u \sigma_{\pm} \right].$$

Aangezien in de rusttoestand zoowel  $\Phi$ ,  $u$ , als  $\sigma_{\pm}$  gelijk nul zijn, geldt voor de dubbellaag in rust

Voor de vlakken  $dzdx$  en  $dydx$  gelden analoge formules, zoodat in totaal per tijdseenheid een hoeveelheid

$$\left( \frac{\partial t_x}{\partial x} + \frac{\partial t_y}{\partial y} + \frac{\partial t_z}{\partial z} \right) dx dy dz$$

meer uit- dan instroomt. Wil dit gelijk nul zijn, dan moet dus

$$\left( \frac{\partial t_x}{\partial x} + \frac{\partial t_y}{\partial y} + \frac{\partial t_z}{\partial z} \right) = 0$$

of wel  $\operatorname{div} t = 0$ , wanneer  $\operatorname{div} t$  gedefinieerd wordt door

$$\operatorname{div} t = \frac{\partial t_x}{\partial x} + \frac{\partial t_y}{\partial y} + \frac{\partial t_z}{\partial z}.$$

<sup>29</sup> We zullen in 't vervolg veelal de vergelijkingen voor de beide ionensoorten in één formule samenvatten, waarbij het bovenste teeken voor de kationen en het onderste voor de anionen geldt.

$$(8) \quad 0 = \operatorname{div} \left[ \mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Psi - \frac{kT}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} v_{\pm} \right].$$

Aan (8) wordt voldaan als

$$\frac{kT}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} v_{\pm} = \mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Psi$$

dus als 
$$\frac{1}{v_{\pm}} \operatorname{grad} v_{\pm} = \mp \frac{z_{\pm} \varepsilon}{kT} \operatorname{grad} \Psi$$

of 
$$\operatorname{grad} \ln v_{\pm} = \operatorname{grad} \left( \mp \frac{z_{\pm} \varepsilon \Psi}{kT} \right)$$

of <sup>30</sup> 
$$\ln v_{\pm} = \ln v_{\pm 0} \mp \frac{z_{\pm} \varepsilon \Psi}{kT}$$

(9) of 
$$v_{\pm} = v_{\pm 0} e^{\mp \frac{z_{\pm} \varepsilon \Psi}{kT}}.$$

Waaruit dus volgt, dat in de rusttoestand de ionenconcentraties door een verdeling volgens BOLTZMANN gegeven worden <sup>31</sup>.

Behalve de „rusttermen”, wier som gelijk nul is, bevat (6a) nog termen, die evenredig zijn met  $\Phi$ ,  $\sigma_{\pm}$  of  $u$ , dus met de veldsterkte  $X$ , en termen, die onderlinge producten van  $\Phi$ ,  $\sigma_{\pm}$  en  $u$  bevatten. Deze laatste termen, die dus evenredig zijn met het kwadraat van de veldsterkte, mogen verwaarloosd worden, zoolang de E.S. evenredig met het veld is. (6a) gaat dan over in

$$(10) \quad 0 = \operatorname{div} \left[ \mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Phi \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \Psi - \frac{kT}{\varrho_{\pm}} \operatorname{grad} \sigma_{\pm} + uv_{\pm} \right].$$

De potentiaalverdeling en de ionenconcentraties moeten niet alleen aan (6) en de daaruit afgeleide betrekkingen (9) en (10)

<sup>30</sup>  $v_{+0}$  en  $v_{-0}$  zijn de ionenconcentraties op groote afstand van het deeltje.

<sup>31</sup> Eigenlijk wordt juist door de mogelijkheid de BOLTZMANNverdeling (9) uit de kinetische betrekking (8) af te leiden het op blz. 15 genoemde theorema van EINSTEIN, dat  $D_{\pm} = \frac{kT}{\varrho_{\pm}}$ , bewezen.

voldoen, maar ook aan de wet van POISSON<sup>32</sup>, die een verband legt tusschen de potentiaal en de ladingsdichtheid  $\rho$ . In ons geval is de ladingsdichtheid

$$\rho = n_+z_{+\varepsilon} - n_-z_{-\varepsilon}.$$

Dus volgens POISSON<sup>33</sup> moet

$$(11) \quad \Delta(\Psi + \Phi) = -\frac{4\pi}{D}(n_+z_{+\varepsilon} - n_-z_{-\varepsilon}).$$

In de rusttoestand geldt

$$(12) \quad \Delta\Psi = -\frac{4\pi}{D}(v_+z_{+\varepsilon} - v_-z_{-\varepsilon}).$$

Door (11) en (12) van elkaar af te trekken, vinden we dan een verband tusschen  $\Phi$ ,  $\sigma_+$  en  $\sigma_-$ .

$$(13) \quad \Delta\Phi = -\frac{4\pi}{D}(\sigma_+z_{+\varepsilon} - \sigma_-z_{-\varepsilon}).$$

Vergelijking (12) en de twee vergelijkingen (9) vormen drie differentiaalvergelijkingen, waaruit de drie grootheden  $\Psi$ ,  $v_+$  en  $v_-$  als functie van de plaats bepaald kunnen worden, mits er voldoende randvoorwaarden zijn om de constanten, die bij het oplossen van de differentiaalvergelijkingen optreden, vast te leggen. Evenzoo kunnen uit (13), de twee betrekkingen (10) en de betrekking  $\Delta\Phi_i = 0$  ( $\Psi_i + \Phi_i =$  potentiaal binnen de bol) de vier grootheden  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ ,  $\Phi$  en  $\Phi_i$  bepaald worden<sup>34</sup>.

De grootheid  $\Delta\Phi$  uit (13) is voor onze beschouwingen zeer be-

<sup>32</sup> Zie b.v. A. HAAS, Einführung in die theoretische Physik I, 176 Leipzig 1930.

<sup>33</sup>  $\Delta$  is de operator van LAPLACE, die in rechthoekige coördinaten gelijk is aan

$$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}.$$

<sup>34</sup> De waarde van  $u$ , die voorloopig ook nog onbekend is, zal bij de hydrodynamische beschouwing bepaald worden (vgl. blz. 24).



langrijk, daar het relaxatieëffect er juist op berust dat in de dubbellaag de extra ladingsdichtheid (die evenredig is met  $\Delta\Phi$ ) niet overal gelijk nul is.

De randvoorwaarden voor de betrekkingen (9) en (12) zijn:

1. Op groote afstand van de bol nadert  $\Psi$  tot nul;  $v_+$  en  $v_-$  naderen daar tot de waarde  $v_{+0}$  en  $v_{-0}$ , de evenwichtsconcentraties.

2. Op de grens van bol en vloeistof is de potentiaal  $\Psi = \zeta$ . (Eventueel kan hiervoor een gegeven over de lading van de bol in de plaats komen).

De randvoorwaarden voor de betrekkingen (10), (13) en  $\Delta\Phi_i = 0$  zijn:

1 en 2. Op groote afstand van de bol naderen  $\sigma_+$  en  $\sigma_-$  tot nul.

3. Op groote afstand van de bol is de veldsterkte gelijk  $X$ .

4. De componenten van de veldsterkte evenwijdig aan de grens bol-vloeistof zijn aan weerszijden van het grensvlak gelijk.

5. Indien de componenten van de veldsterkte loodrecht op dat grensvlak  $E_{vl}$  en  $E_{bol}$  genoemd worden en de ladingsdichtheid van het boloppervlak  $\alpha = \frac{n\varepsilon}{4\pi a^2}$ <sup>35</sup>, geldt

$$D_{vl} E_{vl} = D_{bol} E_{bol} + 4\pi\alpha.$$

6. Er mogen geen discontinuïteiten in het veld zijn, behalve aan de grens van de twee media. De potentiaal mag binnen de bol niet oneindig worden.

7 en 8. In de stationnaire toestand mogen ionen noch andere electriciteitsdragers zich aan de grens van bol en vloeistof ophoopen. Voor een isoleerende bol beteekent dit, dat de radiaire componenten van de vectoren  $t_+$  en  $t_-$  uit verg. (5) aan de rand van de bol beiden nul moeten zijn. Bij een geleidende bol moet  $t_{+z+\varepsilon} - t_{-z-\varepsilon}$  gelijk zijn aan de elektrische stroomdichtheid binnen

<sup>35</sup> De extraladingsdichtheid bij de bewegingstoestand komt in deze randvoorwaarde niet voor, daar ze niet als oppervlaktelading, maar als ruimtelading wordt beschouwd en reeds geheel in het potentiaalverloop buiten de bol verrekend is.

de bol. Bovendien moet in dat geval nog iets gegeven zijn over het ontladingsmechanisme aan het grensvlak, b.v. dat de electriciteitsoverdracht van vloeistof naar bol geschiedt door ontlading van een der twee soorten ionen. Voor nadere bijzonderheden wordt naar hoofdstuk VI verwezen.

In totaal hebben we dus 8 randvoorwaarden, juist voldoende om de 8 constanten, die bij het oplossen van de vier differentiaalvergelijkingen van de 2e orde (10), (13) en  $\Delta\Phi_i = 0$  ontstaan, vast te leggen.

En hiermee is dan het geheele probleem der ionenconcentraties in principe bepaald, zoodat we nu tot de hydrodynamische kant van het vraagstuk kunnen overgaan.

## B - DE VLOEISTOFBEWEGING EN DE KRACHTEN OP DE BOL

Onze behandeling van de vloeistofbeweging en van de door deze beweging op de bol uitgeoefende kracht sluit geheel aan bij de berekeningen van HÜCKEL<sup>15</sup> en die van HENRY<sup>16</sup> voor het electrophorese effect. Zonder veel moeite zijn deze beschouwingen zooveel algemeener te maken, dat ze niet alleen rekening houden met het oorspronkelijk aangelegde veld (HÜCKEL), en met de vervorming van dat veld door het verschil in geleidingsvermogen van bol en vloeistof (HENRY) maar bovendien ook met de onder A besproken vervorming van het veld tengevolge van het relaxatie-effect (wisselwerking tusschen relaxatie-effect en electrophoretische remming).

We gaan hierbij uit van de volgende twee hydrodynamische vergelijkingen<sup>36</sup>.

$$(14a) \quad \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \operatorname{grad} p + \rho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi) = -s \frac{du}{dt}$$

$$(14b) \quad \operatorname{div} u = 0.$$

Vergelijking (14a) drukt uit, dat de som van alle krachten, die op een volumeëlement van de vloeistof werken, gelijk is aan de

<sup>36</sup> Zie b.v. L. HOPF, Handbuch der Physik VII, 91, Springer, Berlin 1927.

massa van dat vloeistofelement ( $s$ ), vermenigvuldigd met zijn versnelling  $\left(\frac{du}{dt}\right)$ .

$\eta$  rot rot  $u$  is de grootte van de kracht, die op een volumelement wordt uitgeoefend door de viskeuze wrijving van de er om heen stroomende vloeistof<sup>37</sup>. Grad  $p$  is de kracht, die het vloeistofelement van hoogere naar lagere druk drijft, terwijl  $\rho$  grad  $(\Phi + \Psi)$  de grootte aangeeft van de electricische kracht, die de velden  $\Phi$  en  $\Psi$  op de ionen van het volumelement uitoefenen. Dat deze kracht ook opgevat mag worden als een kracht, die op het volumelement zélf wordt uitgeoefend, is als volgt te bewijzen. Op de ionen wordt door het veld de kracht  $\rho$  grad  $(\Phi + \Psi)$  uitgeoefend. De ionen komen na een korte aanloop in éénparige beweging, omdat ze door de omringende vloeistof geremd worden. Deze remmingskracht is

<sup>37</sup> Zonder op de afleiding van de formule in deze algemeene vorm in te gaan, willen wij toch voor een enkel bijzonder geval de grootte van de wrijvingskracht berekenen. We beschouwen daartoe een parallelipedum met ribben  $dx$ ,  $dy$ ,  $dz$ , in een vloeistof die in de  $x$ -richting stroomt met een snelheid, die alleen van de  $z$ -coördinaat afhangt (zie fig. 6, blz. 16). De wrijvingskracht in de  $x$ -richting, die de vloeistof onder vlak III uitoefent op de vloeistof in het parallelipedum, wordt gegeven door viscositeit  $\times$  oppervlak  $\times$  snelheidsverval, dus

$$k_1 = - \eta dx dy \frac{\partial u}{\partial z}.$$

De vloeistof boven vlak IV oefent op de vloeistof eronder een kracht uit

$$k_2 = + \eta dx dy \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z+dz} = \eta dx dy \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} dz\right).$$

In het hier beschouwde geval worden geen andere krachten op het vloeistofblokje uitgeoefend, zoodat de totale wrijvingskracht een kracht in de  $x$ -richting is, en gelijk is aan

$$k_1 + k_2 = \eta dx dy dz \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}.$$

De vector rot rot  $u$  heeft in dit bijzondere geval ook alleen maar een  $x$ -component ter grootte van  $\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$ , waarmee dus de formule voor de wrijvingskracht in dit bijzondere geval geverifieerd is.

dan gelijk aan  $-\varrho \text{ grad } (\Phi + \Psi)$  en, omdat actie = reactie, ondervindt dan ook de vloeistof van de ionen een kracht  $+\varrho \text{ grad } (\Phi + \Psi)$ <sup>38</sup>.

In vergelijking (14b) staat, dat de hoeveelheid vloeistof, die in een volumeëlement per tijdseenheid binnenstroomt, gelijk is aan de hoeveelheid, die er uitstroomt, m.a.w. de vloeistof wordt als onsamendrukbaar beschouwd.

Het rechterlid van (14a) mag verwaarloosd worden, omdat we met een stationnaire toestand te maken hebben en de optredende snelheden voldoende klein zijn: het rechterlid, dat voor de versnelling van een vloeistofelement geldt, kan ook zoo geschreven worden, dat het de snelheidsverandering in een bepaald punt

(volumeelement) beschrijft en het luidt dan  $-s \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \text{ grad } u \right)$ .

De eerste term  $\left( \frac{\partial u}{\partial t} \right)$  wordt nul als de toestand stationnair is en de tweede ( $u \text{ grad } u$ ) is evenredig met het kwadraat van de veldsterkte en mag daarom verwaarloosd worden.

(14a) is een samenvatting van drie vergelijkingen, die elk voor één der drie componenten van de vector  $\eta$  rot rot  $u + \text{grad } p + \varrho \text{ grad } (\Phi + \Psi) = -s \frac{du}{dt}$  gelden. Dit zijn drie differentiaalvergelijkingen van de 2e orde. Daarbij komt één differentiaalvergelijking van de 1e orde n.l.  $\text{div } u = 0$ . In totaal ontstaan dus bij het oplossen van (14a en b) 7 integratieconstanten, zoodat er ook 7 randvoorwaarden noodig zijn om deze te bepalen. Dit zijn:

1. Op groote afstand van de bol is de vloeistofsnelheid in de  $x$ -richting gelijk  $-U$ .
- 2 en 3. Op groote afstand van de bol zijn de vloeistofsnelheden in de  $y$ - en de  $z$ -richting gelijk nul.
- 4, 5 en 6. Aan de grens van bol en vloeistof is de vloeistofsnelheid gelijk nul.

<sup>38</sup> H. A. LORENTZ heeft algemeen bewezen, dat de bewegingstoestand in een vloeistof, veroorzaakt door krachten, die in een bepaald volumeëlement  $V$  van die vloeistof aangrijpen, onafhankelijk is (behalve in de onmiddellijke nabijheid van de aangrijpingspunten dier krachten) van de verdeeling van die krachten over  $V$ . Abhandlungen über theoretische Physik. Teubner Leipzig, Berlin (1906), Bd. I, 27.

7. Op groote afstand van de bol is de hydrostatische druk  $p$  een constante.

Tezamen met de 8 op blz. 20 genoemde randvoorwaarden stellen deze voorwaarden ons dus volledig in staat het stel differentiaalvergelijkingen (10), (13),  $\Delta\Phi_i = 0$ , (14a) en 14b) op te lossen.

Uit de grootte van de druk en de vloeistofsnelheid in de nabijheid van de grens van bol en vloeistof kan dan de kracht berekend worden, die de vloeistof op de bol uitoefent.

De elektrische kracht op de bol is gelijk aan de som van de krachten, die het aangelegde veld en de gedeformeerde dubbellaag op de lading van de bol uitoefenen ( $n\epsilon X + \int \frac{n\epsilon\rho}{Dr^2} dv$ ). Door de som van alle krachten op de bol gelijk nul te stellen, vinden we de gezochte betrekking voor  $\frac{U}{X}$ , daar de hydrodynamische kracht evenredig met  $U$  en de elektrische evenredig met  $X$  is.

### HOOFDSTUK III

#### BEREKENINGEN VAN ANDERE ONDERZOEKERS

Nu wij uiteengezet hebben, hoe, naar onze meening, de electrophoresesnelheid van kolloïden berekend moet worden, zullen we een overzicht geven van de door andere onderzoekers op dit gebied gevolgde methoden en de door hen verkregen resultaten.

Als samenvatting van alle berekeningen, die wel met de electrophoretische remming, maar niet met de vervorming van de dubbellaaag rekening houden, kan het werk van HENRY<sup>39</sup> beschouwd worden.

In dit hoofdstuk zullen we ons in het bijzonder bezighouden met andere onderzoekingen over het relaxatieëffect. De door de verschillende auteurs gevolgde methoden zijn alle terug te brengen tot onze in hoofdstuk II uiteengezette methode, waarbij dan een aantal al of niet geoorloofde benaderingen of uitbreidingen (ON-SAGER) zijn toegepast. Wij zullen daarom bij de nu volgende bespreking vooral het licht laten vallen op de verschilpunten tusschen de andere methoden en ons eigen werk.

DEBYE en HÜCKEL<sup>40</sup> berekenen het relaxatieëffect voor ionen, d.w.z. voor deeltjes met zeer *kleine*  $\kappa a$ .

Bij het berekenen van de invloed van het electriche veld op de ionenverdeeling (term  $\mp \frac{\nu_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\rho_{\pm}}$  grad  $\Phi$  uit (10)) vervangen zij de ionenconcentraties  $\nu_{\pm}$  door de evenwichtsconcentraties  $\nu_{\pm 0}$ , hetgeen althans voor asymmetrische electrolyten niet geoorloofd is. Vgl. Hoofdstuk IV blz. 55 en dit hoofdstuk blz. 27 en 28.

Zij formuleeren ook hun randvoorwaarden anders, dan wij in hoofdstuk II gedaan hebben. Men kan echter aantoonen, dat hun formulering en de onze voor kleine  $\kappa a$  tot hetzelfde resultaat voeren.

<sup>39</sup> Zie blz. 7 en 8.

<sup>40</sup> P. DEBYE en E. HÜCKEL, Physik. Z. **24**, 305 (1923).

Inplaats van onze voorwaarden 4 en 5 (blz. 20) voeren DEBYE en HÜCKEL de voorwaarde in, dat het centrale ion geen dipoolmoment bevat. Aangezien uit 4 en 5 volgt, dat dit dipoolmoment van de orde  $a^3X$  is, en  $a$  als zeer klein beschouwd wordt, komen de twee formuleringen op hetzelfde neer. Onze voorwaarden 7 en 8 zijn bij DEBYE en HÜCKEL vervangen door; de extra-ladingsdichtheid (dus onze  $\sigma_{+z_+\epsilon} - \sigma_{-z_-\epsilon}$ ) moet in de buurt van het centrale ion eindig blijven. Ook onze voorwaarden 7 en 8 sluiten het optreden van oneindige ionenconcentraties vlak bij het centrale ion uit, omdat bij oneindig groote ionenconcentraties de radiaal gerichte ionenstroom niet nul zou kunnen zijn, hetgeen volgens de voorwaarden 7 en 8 geëischt wordt.

De randvoorwaarden van DEBYE en HÜCKEL kunnen echter niet toegepast worden als de deeltjesstraal niet klein is, terwijl onze randvoorwaarden voor elke waarde van  $a$  gelden.

DEBYE en HÜCKEL beschouwen relaxatieëffect en electrophoretische remming als twee afzonderlijke kleine correcties en houden dus niet met de wisselwerking van deze effecten rekening. Dat dit voor kleine  $\kappa a$ , maar ook alleen dán geoorloofd is, zal in hoofdstuk V blz. 93 nader toegelicht worden.

Hun berekening geldt, evenals de onze, in principe slechts voor kleine  $\zeta$ -potentialen. Zij kunnen echter het toepassen op ionen (deeltjes) met groote potentiaal verdedigen, door er op te wijzen, dat de voornaamste bijdragen tot het relaxatieëffect geleverd worden door het buitenste deel van de ionenatmosfeer (dubbellaag) waar de potentiaal inderdaad klein is.

Zij vinden voor de loopsnelheid van een kation de formule

$$\frac{U}{\bar{X}} = \frac{z_+\epsilon}{\varrho_+} \left[ 1 - \kappa a - \frac{z_+\varrho_+ + z_-\varrho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{1}{\varrho_+} \frac{z_+^2 \epsilon^2}{6DkT} \kappa \right],$$

of, indien de lading  $z_+\epsilon$  van het centrale ion in  $\zeta$  uitgedrukt wordt door middel van de formule

$$\zeta = \frac{z_+\epsilon}{Da} (1 - \kappa a)$$

en de wrijvingsconstante  $\varrho_+$  gelijk gesteld wordt aan  $6\pi\eta a$

$$\frac{U}{\bar{X}} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ 1 - \frac{z_+\varrho_+ + z_-\varrho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left( \frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{\kappa a}{6} \right].$$

ONSAGER<sup>41</sup> komt tot een electrophoreseformule van dezelfde vorm als die van DEBYE en HÜCKEL, maar met een andere coëfficiënt voor het relaxatieëffect (laatste term binnen de haken).

Wat randvoorwaarden, wisselwerking van electrophoretische remming en relaxatieëffect, grootte van  $\kappa a$  en  $\zeta$  betreft, sluit zijn berekening geheel aan bij die van DEBYE en HÜCKEL.

De invloed van het electriche veld op de ionenverdeling (term  $\mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}}$  grad  $\Phi$  uit (10)) brengt hij echter op betere wijze in rekening dan DEBYE en HÜCKEL.

Bovendien houdt hij rekening met de BROWNSCHE beweging van het centrale deeltje, terwijl DEBYE en HÜCKEL (evenals wij gedaan hebben) dit deeltje een rechtlijnige beweging voorschrijven.

Deze beide verschillen komen ook in de electrophoreseformule tot uiting, hetgeen het duidelijkste blijkt uit een vergelijking van de formule van DEBYE en HÜCKEL met de onze, waar de

term  $\mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}}$  grad  $\Phi$  goed in is verantwoord, en met die van

ONSAGER, waar bovendien de BROWNSCHE beweging van het centrale ion in verrekend is.

Volgens ONSAGER is de E.S. van een positief ion

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ 1 - \frac{z_{-}\varrho_{+}}{z_{+}\varepsilon} \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{\kappa a}{6} \right]$$

waarin

$$q = \frac{z_{+}\varrho_{-} + z_{-}\varrho_{+}}{(z_{+} + z_{-})(\varrho_{+} + \varrho_{-})}$$

Onze eigen formule voor zeer kleine  $\kappa a$  (89a) luidt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ 1 - \frac{z_{-}\varrho_{+}}{z_{+}\varepsilon} \frac{z_{+}\varrho_{-} + z_{-}\varrho_{+}}{(z_{+} + z_{-})\varrho_{+}} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{\kappa a}{6} \right]$$

Voor symmetrische electrolyten ( $z_{+} = z_{-}$ ) is deze formule iden-

<sup>41</sup> L. ONSAGER, Physik. Z., 28, 277 (1927).



tiek met die van DEBYE en HÜCKEL, voor onsymmetrische electrolyten wijken de formules van elkaar af en staat onze formule dichter bij die van ONSAGER.

HERMANS<sup>42</sup> geeft een berekening van de E.S. van een niet-geleidende bol bij zeer groote  $\kappa a$ .

Hij verwaarloost de term  $\mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\rho_{\pm}}$  grad  $\Psi$ , hetgeen voor kleine  $\kappa a$  wel, voor groote  $\kappa a$  echter niet meer geoorloofd is.

In plaats van onze randvoorwaarden 7 en 8 betreffende het ionentransport door de grens van bol en vloeistof eischt HERMANS, dat aan die grens de extraladingsdichtheid nul wordt. Hij motiveert dit, door er op te wijzen, dat aan de rand van het deeltje de radiaire componenten van vloeistofstroom en veldsterkte (isoleerend deeltje!) nul worden en dat er zich daarom dus geen lading kan ophoopen. Hij ziet daarbij over het hoofd, dat die ophooping heel goed kan plaats vinden vóór de stationnaire toestand bereikt is, en daarna in stand gehouden wordt, juist doordat aan onze voorwaarden 7 en 8 voldaan is.

Hij houdt verder geen rekening met de wisselwerking van electrophoretische remming en relaxatieëffect.

In hoofdstuk V blz. 92 zal aangetoond worden, dat vooral tengevolge van deze laatste verwaarloozing de relaxatiecorrectie van HERMANS een factor van de orde van  $\kappa a$  te groot is.

Zijn electrophoreseformule luidt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \left[ 1 - (z_- - z_+) \frac{1}{2} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right) - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \frac{5}{12} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \right],$$

terwijl onze formule voor groote  $\kappa a$  nadert tot (89b)

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \left[ 1 - \frac{3}{\kappa a} (z_- - z_+) \frac{3}{4\kappa a} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right) - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \frac{3}{4\kappa a} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 - \left( z_+^2 - \frac{2z_+ z_-}{5} + z_-^2 \right) \frac{5}{24\kappa a} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \right].$$

<sup>42</sup> J. J. HERMANS, Phil. Mag. (7) 26, 650 (1938).

De berekening van KOMAGATA<sup>43</sup> sluit in zijn opzet volkomen aan bij de in dit proefschrift gevolgde methode, hetgeen o.a. hierin tot uiting komt, dat hij impliciet met de wisselwerking van relaxatie en electrophoretische remming rekening houdt. Tegen de uitwerking van zijn berekening zijn echter een aantal ernstige bezwaren in te brengen, die zijn resultaat vrijwel waardeloos maken.

1. De wijze, waarop hij de invloed van de vloeistofstroom in rekening brengt, is alleen juist voor kleine  $\kappa a$ .

2. In de randvoorwaarden aan de grens van bol en vloeistof houdt hij alleen rekening met de diëlectrische constante (onze voorwaarden 4, 5 en 6), maar niet met het geleidingsvermogen en het ionentransport (voorwaarden 7 en 8).

3. Ten slotte berekent hij de kracht op het deeltje als som van  $k_1$ ,  $k_2$  en  $k_3$  en hij vergeet  $k_4$ , de kracht, die de vervormde dubbel-laag op het deeltje uitoefent. Terwijl hij dus wel de invloed van het relaxatieëffect op de electrophoretische remming in rekening brengt, wordt de relaxatiekracht zelf verwaarloosd. Hoe erg dit alles is, blijkt wel wanneer men zijn slotformule op het geval kleine  $\kappa a$  toepast, waarbij onzinnig groote *versnellingen* van de electrophorese gevonden worden.

MOONEY<sup>44</sup> heeft het probleem van de E.S. van kolloïden zeer goed geformuleerd en ook een poging gedaan om het algemeen op te lossen. Hij stuitte daarbij op onoverkomelijke mathematische bezwaren en moest zich tevreden stellen met een formule, die geldt voor groote  $\kappa a$ , terwijl wat  $\zeta$  betreft geen beperking is ingevoerd. Helaas geeft hij niet aan, op welke wijze zijn formule is afgeleid, zoodat het moeilijk is, de waarde er van te beoordeelen. Er moet trouwens in zijn formuleering nog een fout geslopen zijn, daar niet alle termen van zijn slotformule dezelfde dimensie hebben. Hij vindt voor de E.S. van een isoleerende bol bij groote  $\kappa a$

$$\frac{U}{\bar{X}} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \left\{ 1 - f(\zeta) \cdot \frac{1}{\kappa a} \right\}.$$

<sup>43</sup> S. KOMAGATA, Res. of the Electrotechnical Laboratory Tokyo no. 387 (1935).

<sup>44</sup> M. MOONEY, J. Phys. Chem. **35**, 331 (1931).

BIKERMAN<sup>45</sup> gaat, om de vervorming van de dubbellaag in rekening te brengen, uit van het feit, dat in het algemeen de dubbellaag een grooter geleidingsvermogen heeft dan de vloeistof. Hij beschouwt een lang cilindervormig isoleerend deeltje met de as van de cylinder evenwijdig aan de veldrichting. Door de aanwezigheid van het extra oppervlaktegeleidingsvermogen ontstaat in de dubbellaag een tegen-E.M.K., die de oorspronkelijk aangelegde spanning tegenwerkt. Het deeltje is daardoor aan een zwakker veld onderworpen, zoodat de E.S. verlaagd wordt. Zijn beschouwing houdt dus wel rekening met de invloed van het elektrische veld op de ionenverdeling (term  $\mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\rho_{\pm}} \text{grad } \Phi$ ), maar verwaarloost de invloed van diffusie en vloeistofstroom geheel.

De waarde, die hij voor de E.S. berekent, is

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \frac{(L-r)}{(L-r) + \frac{2\chi}{\lambda}}$$

Hierin zijn  $L$  de lengte en  $r$  de straal van de cylinder,  $\chi$  is het oppervlaktegeleidingsvermogen en  $\lambda$  het geleidingsvermogen van de vloeistof. Doordat de verhouding  $\frac{\chi}{\lambda}$  grooter wordt, naarmate de ionenconcentratie van de vloeistof kleiner wordt, kan hij een maximum in de  $U - c$  curve verklaren, zonder dat dit met een maximum in de  $\zeta - c$  curve gepaard gaat.

Afgezien van de bezwaren, die tegen het verwaarloozen van de vloeistofstroom en vooral van de diffusie zijn in te brengen, is nog een groot bezwaar van de theorie van BIKERMAN, dat ze slechts voor zeer langgerekte deeltjes met een dunne dubbellaag geldt en ons in de steek laat bij het meer normale geval van bolvormige of nagenoeg bolvormige deeltjes.

Ten slotte geven we in tabel II nog eens een globaal overzicht van de voorwaarden, waaronder volgens de auteurs de verschillende electrophoreseformules geldig zijn.

<sup>45</sup> J. J. BIKERMAN, Z. physik. Chem. A 171, 209 (1934).

TABEL II

	Rela- xatie	$\kappa a$	Vorm	Gelei- dingsver- mogen v. h. deeltje	$\zeta$ -poten- tiaal
HELMHOLTZ . . . . .	niet	groot	willek.	0	willekeurig
SMOLUCHOWSKI . . . . .	"	"	"	0	"
HÜCKEL . . . . .	"	klein	bol en cyl.	—	"
HENRY . . . . .	"	willek.	bol en cyl.	$0 - \infty$	klein
DEBYE en HÜCKEL . . . . .	wel	klein	bol	—	"
ONSAGER . . . . .	"	"	"	—	"
PAINE . . . . .	"	"	"	—	"
MOONEY . . . . .	"	groot	"	0	willekeurig
BIKERMAN . . . . .	"	"	cyl.	0	"
KOMAGATA . . . . .	"	willek.	bol	0	klein
HERMANS . . . . .	"	groot	"	0	"
Dit proefschrift . . . . .	"	willek.	"	$0 - (\infty)$	"

## HOOFDSTUK IV

### UITVOERING VAN DE BEREKENING <sup>46</sup>

In dit hoofdstuk zullen we de volgorde van de behandeling van ionenverdeling en vloeistofbeweging omkeeren, omdat we eenige resultaten van de hydrodynamische berekening nodig hebben om de ionenverdeling te bepalen.

We zullen hierbij de bolcoördinaten  $r$ ,  $\vartheta$  en  $\varphi$  gebruiken, waarbij het middelpunt van de bol de oorsprong van het coördinatenstelsel vormt en de richting  $\vartheta = 0$  samenvalt met de richting van het elektrische veld en de vloeistofstroom op groote afstand van de bol. Vgl. fig. 7.

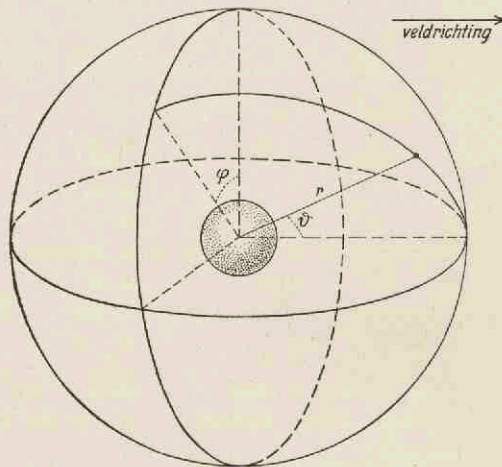


Fig. 7. Bolcoördinaten.

#### A - BEREKENING VAN DE VLOEISTOFBEWEGING

We gaan daarbij uit van de vergelijkingen (14a en 14b) uit

<sup>46</sup> De lezer, die niet geïnteresseerd is in de volledige afleiding van de electrophoreseformule kan Hoofdstuk IV zonder bezwaar overslaan.

hoofdstuk II, waarbij zooals op blz. 16 gemotiveerd is  $s \frac{du}{dt}$  gelijk nul gesteld wordt <sup>47</sup>.

$$(14a) \quad \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \operatorname{grad} p + \varrho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi) = 0$$

$$(14b) \quad \operatorname{div} u = 0.$$

Voor  $\varrho$  kan volgens POISSON geschreven worden

$$(15) \quad \varrho = -\frac{D}{4\pi} \Delta (\Phi + \Psi) = -\frac{D\Delta\Phi}{4\pi} - \frac{D\Delta\Psi}{4\pi} = \varrho_{\Phi} + \varrho_{\Psi}.$$

Hierin zijn  $\Psi$  en  $\varrho_{\Psi}$  functies van  $r$  alleen. Voor  $\Phi$ , die in het oneindige de vorm

$$(16) \quad \Phi_{\infty} = -Xr \cos \vartheta$$

heeft, stellen we

$$(17) \quad \Phi = -XR \cos \vartheta,$$

waarin  $R$  een functie van  $r$  alleen is.

Door van (15) gebruik te maken, kan voor  $\varrho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi)$  geschreven worden

$$(18) \quad \varrho \operatorname{grad} (\Phi + \Psi) = \varrho_{\Phi} \operatorname{grad} \Phi + \varrho_{\Phi} \operatorname{grad} \Psi + \varrho_{\Psi} \operatorname{grad} \Phi + \varrho_{\Psi} \operatorname{grad} \Psi.$$

Hierin mag  $\varrho_{\Phi} \operatorname{grad} \Phi$  verwaarloosd worden, omdat die term evenredig is met het kwadraat van de veldsterkte  $X$ .

Nu kan  $p$  gesplitst worden in een stuk, dat alleen maar van  $r$  afhangt en een stuk  $p_1$ , dat zoowel van  $r$  als van  $\vartheta$  afhangt, door te stellen

$$(19) \quad p = p_1 - \int_{\infty}^r \varrho_{\Psi} \left( \frac{d\Psi}{dr} \right) dr.$$

Dan gaat (14a) over in

<sup>47</sup> De appendix vectorrekening (blz. 119) geeft een overzicht van de verschillende in dit hoofdstuk gebruikte vectorbewerkingen.

$$(20) \quad \eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} u + \operatorname{grad} p_1 + \varrho_{\Phi} \operatorname{grad} \Psi + \varrho_{\Psi} \operatorname{grad} \Phi = 0.$$

Uit (20) kan  $u$  geëlimineerd worden door er de bewerking  $\operatorname{div}$  op toe te passen. Daar  $\operatorname{div} \operatorname{rot} = 0$  en  $\operatorname{div} \operatorname{grad} = \Delta$  vinden we dan

$$(21) \quad \begin{aligned} \Delta p_1 &= -\operatorname{div} (\varrho_{\Phi} \operatorname{grad} \Psi + \varrho_{\Psi} \operatorname{grad} \Phi) \\ &= -\varrho_{\Phi} \Delta \Psi - \varrho_{\Psi} \Delta \Phi - (\operatorname{grad} \varrho_{\Phi} \cdot \operatorname{grad} \Psi) - \\ &\quad - (\operatorname{grad} \varrho_{\Psi} \cdot \operatorname{grad} \Phi). \end{aligned}$$

Nemen we hierbij in aanmerking, dat het heele probleem symmetrisch om de richting  $\vartheta = 0$  is en dus

$$(22) \quad \begin{aligned} \Delta \Phi &\equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right) = \\ &= -X \cos \vartheta \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right), \end{aligned}$$

$$(\operatorname{grad} \varrho_{\Phi} \cdot \operatorname{grad} \Psi) = \frac{\partial \varrho_{\Phi}}{\partial r} \cdot \frac{d\Psi}{dr} \quad \text{en} \quad (\operatorname{grad} \varrho_{\Psi} \cdot \operatorname{grad} \Phi) = \frac{d\varrho_{\Psi}}{dr} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r},$$

en vullen we voor  $\varrho_{\Phi}$  en  $\varrho_{\Psi}$  de waarden uit betrekking (15) in, dan volgt:

$$(23) \quad \begin{aligned} \Delta p_1 &= -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \left\{ \left( 2 \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{4R}{r^2} \right) \Delta \Psi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{d}{dr} \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} + \frac{dR}{dr} \frac{d}{dr} \Delta \Psi \right\}. \end{aligned}$$

De oplossing van deze differentiaalvergelijking kan geschreven worden in de vorm

$$(24) \quad p_1 = -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} P_1,$$

waarin  $P_1$  een functie van  $r$  alleen is. Dan wordt

$$\begin{aligned} \Delta p_1 &\equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial p_1}{\partial \vartheta} \right) = \\ &= -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \left\{ \frac{d^2 P_1}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP_1}{dr} - \frac{2P_1}{r^2} \right\}, \end{aligned}$$

en dus moet

$$(25) \quad \frac{d^2 P_1}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP_1}{dr} - \frac{2P_1}{r^2} = \left( 2 \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{4R}{r^2} \right) \Delta\Psi + \\ + \frac{d}{dr} \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} + \frac{dR}{dr} \frac{d}{dr} \Delta\Psi = f_1(r).$$

De oplossing van deze differentiaalvergelijking wordt gegeven door<sup>48</sup>

$$(26) \quad P_1 = c_1 r + \frac{c_2}{r^2} + r \int_{\infty}^1 \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r r^3 f_1(r) dr dr.$$

Voor groote  $r$  moet  $p_1$ , dus ook  $P_1$  naar 0 naderen en dus moet  $c_1$  nul zijn. Op de waarde van  $c_2$  komen we later (op blz. 40) terug. Om aan (21) te voldoen, mag  $c_2$  elke waarde hebben. Moet echter ook aan (20) voldaan worden (en daar gaat het om), dan wordt  $c_2$  mede bepaald door  $u$ .

De vorm

$$(27) \quad \chi = r \int_{\infty}^1 \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r r^3 f_1(r) dr dr$$

kan nog in eenvoudiger gedaante gebracht worden door  $f_1(r)$  volgens (25) in te vullen, de integraties uit te voeren en in aanmerking te nemen, dat

$$\Delta\Psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right).$$

We krijgen dan

<sup>48</sup> Voor de vorm van de particuliere oplossing, zie men b.v. E. MADELUNG, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers blz. 180 e.v. J. Springer, Berlin 1936.



$$\begin{aligned}
\chi &= r \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r r^3 \left[ \frac{dR}{dr} \frac{d^3\Psi}{dr^3} + \left( 2 \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{6}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{4R}{r^2} \right) \frac{d^2\Psi}{dr^2} + \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{d^3R}{dr^3} + \frac{6}{r} \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{4R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} \right] dr dr = \\
&= r \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r d \left[ r^3 \frac{dR}{dr} \frac{d^2\Psi}{dr^2} + r^3 \frac{d^2R}{dr^2} \frac{d\Psi}{dr} + 3r^2 \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} - 4rR \frac{d\Psi}{dr} \right] dr dr = \\
&= r \int_{\infty}^r \left[ \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} \frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d^2R}{dr^2} \frac{d\Psi}{dr} + \frac{3}{r^2} \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{4}{r^3} R \frac{d\Psi}{dr} \right] dr = \\
&= r \int_{\infty}^r \frac{d}{dr} \left[ \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} \right] dr + r \int_{\infty}^r \left[ \frac{4}{r^2} \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{4}{r^3} R \frac{d\Psi}{dr} \right] dr = \\
(28) \quad \chi &= \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} + 4r \int_{\infty}^r \left( \frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr.
\end{aligned}$$

De volledige oplossing voor de druk  $p$ , vinden we dan door (19) (24), (26), (27) en (28) te combineren tot

$$\begin{aligned}
(29) \quad p &= \frac{D}{4\pi} \int_{\infty}^r \Delta\Psi \frac{d\Psi}{dr} dr - \\
&\quad - \frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} \left[ \frac{c_2}{r^2} + \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} + 4r \int_{\infty}^r \left( \frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr \right].
\end{aligned}$$

Om nu ook de snelheidsverdeling te bepalen, voeren we de bewerking rot uit op verg. (20), waarbij  $p$  geëlimineerd wordt, daar rot grad gelijk nul is.

$$(30) \quad \eta \text{ rot rot rot } u + \text{rot} (\varrho_{\Phi} \text{ grad } \Psi + \varrho_{\Psi} \text{ grad } \Phi) = 0.$$

De uitdrukking voor rot  $u$  in bolcoördinaten luidt:

$$\begin{aligned}
 \text{rot}_r u &= \frac{1}{r \sin \vartheta} \left\{ -\frac{\partial}{\partial \vartheta} (u_\varphi \sin \vartheta) + \frac{\partial u_\vartheta}{\partial \varphi} \right\} \\
 \text{rot}_\vartheta u &= \frac{1}{r} \left\{ -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial r} (r u_\varphi) \right\} \\
 \text{rot}_\varphi u &= \frac{1}{r} \left\{ -\frac{\partial}{\partial r} (r u_\vartheta) + \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Uit symmetrieoverwegingen volgt, dat  $u_\varphi$  gelijk nul is, dus  $\text{rot } u$  heeft geen  $r$ - en geen  $\vartheta$ -component.

We stellen nu:

$$w = \text{rot}_\varphi u = \frac{1}{r} \left\{ -\frac{\partial}{\partial r} (r u_\vartheta) + \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right\}.
 \tag{32}$$

$w$  is een vector, die alleen een  $\varphi$ -component heeft,  $\text{rot } w$  heeft dan wel een  $r$ -component en een  $\vartheta$ -component, maar geen  $\varphi$ -component, en  $\text{rot rot } w$  heeft weer alleen een  $\varphi$ -component, n.l.

$$\text{rot}_\varphi \text{rot } w = -\frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial^2 (r w)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (w \sin \vartheta) \right] \right\}.$$

Ook  $\text{rot} (\varrho_\Phi \text{grad } \Psi + \varrho_\Psi \text{grad } \Phi)$  is een vector met alleen maar een  $\varphi$ -component. Deze is

$$\text{rot}_\varphi (\varrho_\Phi \text{grad } \Psi + \varrho_\Psi \text{grad } \Phi) = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial \varrho_\Phi}{\partial \vartheta} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{d\varrho_\Psi}{dr} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right).$$

Vergelijking (30) gaat nu dus over in:

$$\text{(33)} \quad \frac{\eta}{r} \left\{ \frac{\partial^2 (r w)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (w \sin \vartheta) \right] \right\} = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial \varrho_\Phi}{\partial \vartheta} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{d\varrho_\Psi}{dr} \frac{\partial \Phi}{\partial \vartheta} \right).$$

Of na invullen van  $\varrho_\Phi$ ,  $\varrho_\Psi$  en  $\Phi$  volgens (15), (17) en (22):

$$\begin{aligned}
 \text{(33')} \quad & \frac{\partial^2 (r w)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (w \sin \vartheta) \right] = \\
 & = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} \left\{ R \frac{d}{dr} \Delta\Psi - \left( \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} \right\}.
 \end{aligned}$$

De oplossing van (33') heeft de vorm

$$(34) \quad w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} W,$$

waarbij  $W$  een functie van  $r$  alleen is. Wordt  $w$  volgens (34) in (33') gesubstitueerd, dan blijkt dat  $W$  moet voldoen aan de differentiaalvergelijking

$$(35) \quad \frac{d^2W}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dW}{dr} - \frac{2W}{r^2} = \frac{R}{r} \frac{d}{dr} \Delta\Psi - \frac{1}{r} \left( \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} = f_2(r),$$

waarvan de oplossing gegeven wordt door

$$(36) \quad W = c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + r \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r r^3 f_2(r) dr dr.$$

$c_3$  en  $c_4$  zijn de — voorloopig — niet nader bepaalde integratieconstanten. We definiëren nu  $\xi$  als:

$$(37) \quad \xi = r \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r \left\{ \frac{R}{r} \frac{d}{dr} \Delta\Psi - \frac{1}{r} \left( \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right) \frac{d\Psi}{dr} \right\} dr dr.$$

Deze functie vervult in onze berekeningen geheel dezelfde rol als de gelijknamige functie bij HENRY. Door gebruik te maken van de betrekking  $\Delta\Psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right)$  en de integraties uit te voeren kunnen we  $\xi$  in de gedaante brengen:

$$(37') \quad \xi = \frac{R}{r} \frac{d\Psi}{dr} - 2r \int_{\infty}^r \left( \frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr.$$

Met de volledige oplossing voor  $w$

$$(38) \quad w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} \left( c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right)$$

is nu dus  $\text{rot } u$  uit (32) en (38),  $\text{div } u$  uit (14b) bekend, terwijl uit symmetrieoverwegingen volgt, dat  $u_\varphi = 0$ .

Nu moeten dus  $u_r$  en  $u_\vartheta$  nog opgelost worden uit

$$\text{div } u \equiv \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u_r) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (u_\vartheta \sin \vartheta) = 0.$$

(39)

$$\text{rot}_\varphi u \equiv \frac{1}{r} \left\{ -\frac{\partial}{\partial r} (r u_\vartheta) + \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right\} = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} \left( c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right).$$

De oplossing van deze vergelijkingen kan geschreven worden als

$$u_r = R_1 \cos \vartheta \quad \text{en} \quad u_\vartheta = R_2 \sin \vartheta$$

waarbij  $R_1$  en  $R_2$  zuivere functies van  $r$  zijn. Door dit te substitueeren in de betrekkingen (39) blijkt, dat  $R_1$  en  $R_2$  aan de volgende differentiaalvergelijkingen moeten voldoen:

$$(40) \quad a) \quad r R_2 = -\frac{1}{2} \frac{d}{dr} (r^2 R_1)$$

$$b) \quad -\frac{2}{r} \frac{dR_2}{dr} - \frac{2R_2}{r^2} - \frac{2R_1}{r^2} = \frac{d^2 R_1}{dr^2} + \frac{4}{r} \frac{dR_1}{dr} = \\ = \frac{DX}{2\pi\eta} \frac{1}{r} \left( c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right) = f_3(r).$$

Uit (40b) volgt, dat  $R_1 = \frac{c_5}{r^3} + c_6 + \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r r^4 f_3(r) dr dr$ , dus

$$R_1 = \frac{c_5}{r^3} + c_6 + \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r \frac{DX r^3}{2\pi\eta} \left( c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right) dr dr.$$

Door substitutie van deze waarde van  $R_1$  in (40a) vinden we voor  $R_2$

$$R_2 = \frac{c_5}{2r^3} - c_6 - \int_{\infty}^r \frac{1}{r^4} \int_{\infty}^r \frac{DX r^3}{2\pi\eta} \left( c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right) dr dr - \\ - \frac{1}{2r^3} \int_{\infty}^r \frac{DX r^3}{2\pi\eta} \left( c_3 r + \frac{c_4}{r^2} + \xi \right) dr.$$

Na uitvoeren van de integraties kunnen we nu  $u_r$  en  $u_\vartheta$  schrijven als

$$u_r = \cos \vartheta \left\{ \frac{c_5}{r^3} + c_6 + \frac{DX}{20\pi\eta} c_3 r^2 - \frac{DX c_4}{4\pi\eta r} - \frac{DX}{6\pi\eta} \frac{1}{r^3} \int_{\infty}^r r^3 \xi dr + \frac{DX}{6\pi\eta} \int_{\infty}^r \xi dr \right\} \quad (41)$$

$$u_\vartheta = \sin \vartheta \left\{ \frac{c_5}{2r^3} - c_6 - \frac{DX}{10\pi\eta} c_3 r^2 + \frac{DX c_4}{8\pi\eta r} - \frac{DX}{12\pi\eta} \frac{1}{r^3} \int_{\infty}^r r^3 \xi dr - \frac{DX}{6\pi\eta} \int_{\infty}^r \xi dr \right\}.$$

Op de bepaling van de constanten  $c_2$  t.e.m.  $c_6$  in de betrekkingen (29) en (41) na, liggen druk en snelheidsverdeeling nu volkomen vast. We komen hierbij eerst terug op onze bewering van blz. 23, dat  $c_2$  mede door  $u$  bepaald wordt. Immers  $p$  en  $u$  moeten voldoen aan (14a). De bij het uitwerken van grad  $p$  ontstaande term grad  $\left( -\frac{DX \cos \vartheta c_2}{4\pi r^2} \right)$  moet dus gecompenseerd worden door een term van dezelfde structuur uit  $\eta$  rot rot  $u$ , aangezien  $\varrho$  grad  $(\Phi + \Psi)$  geen term evenredig met grad  $\left( \frac{\cos \vartheta}{r^2} \right)$  bevat.  $\eta$  rot rot  $u$  is een vector met  $r$ - en  $\vartheta$ -component, waarvoor we met behulp van (31), (32) en (38) vinden:

$$\eta \operatorname{rot}_r \operatorname{rot} u = \eta \operatorname{rot}_r w = -\frac{DX \cos \vartheta}{2\pi} \left( c_3 + \frac{c_4}{r^3} + \frac{\xi}{r} \right)$$

$$\eta \operatorname{rot}_\vartheta \operatorname{rot} u = \eta \operatorname{rot}_\vartheta w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi} \left\{ 2c_3 - \frac{c_4}{r^3} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\xi) \right\}.$$

Ook grad  $\left( -\frac{DX \cos \vartheta c_2}{4\pi r^2} \right)$  is een vector met  $r$ - en  $\vartheta$ -component.

$$\text{grad}_r \left( -\frac{DX \cos \vartheta c_2}{4\pi r^2} \right) = \frac{DX \cos \vartheta c_2}{2\pi r^3}$$

$$\text{grad}_\vartheta \left( -\frac{DX \cos \vartheta c_2}{4\pi r^2} \right) = \frac{DX \sin \vartheta c_2}{4\pi r^3}$$

Blijkbaar moet voor elke component de som van de  $c_2$  en de  $c_4$  termen gelijk nul zijn, waaraan voldaan wordt als

$$(42a) \quad c_2 = c_4.$$

De randvoorwaarden voor de vloeistofsnelheid en de potentiaal zijn:

$$\text{Voor } r \rightarrow \infty \quad u_r = -U \cos \vartheta \quad \text{en} \quad u_\vartheta = U \sin \vartheta, \quad \Psi = 0.$$

$$\text{Voor } r = a \quad u_r = 0 \quad \text{en} \quad u_\vartheta = 0, \quad \Psi = \Psi_a.$$

De voorwaarden voor  $r \rightarrow \infty$ , ingevuld in (41), leeren ons, dat

$$(42b) \quad c_3 = 0 \quad \text{en} \quad c_6 = -U.$$

Met de voorwaarden voor  $r = a$  vinden we uit (41)

$$(42c) \quad c_4 = a \int_{\infty}^a \xi dr - \frac{6\pi\eta a U}{DX} \quad \text{en}$$

$$c_5 = -\frac{Ua^3}{2} + \frac{DX}{6\pi\eta} \int_{\infty}^a r^3 \xi dr + \frac{DXa^3}{12\pi\eta} \int_{\infty}^a \xi dr.$$

Met deze waarden voor de constanten  $c_2$  t.e.m.  $c_6$  wordt de volledige oplossing voor de druk en de snelheid

$$(43) \quad p = \frac{D}{4\pi} \int_{\infty}^r \Delta \Psi \frac{d\Psi}{dr} dr + \cos \vartheta \left\{ \frac{3\eta a U}{2r^2} - \frac{DX}{4\pi} \chi - \frac{DX a}{4\pi r^2} \int_{\infty}^a \xi dr \right\}$$

$$\begin{aligned}
 u_r &= \cos \vartheta \left\{ \left( -1 + \frac{3a}{2r} - \frac{a^3}{2r^3} \right) U + \frac{DX}{6\pi\eta} \left( \int_{\infty}^r \xi dr + \frac{1}{r^3} \int_r^a r^3 \xi dr \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{DX}{4\pi\eta} \left( \frac{a}{r} - \frac{a^3}{3r^3} \right) \int_{\infty}^a \xi dr \right\} \\
 u_\vartheta &= \sin \vartheta \left\{ \left( 1 - \frac{3a}{4r} - \frac{a^3}{4r^3} \right) U - \frac{DX}{6\pi\eta} \left( \int_{\infty}^r \xi dr - \frac{1}{2r^3} \int_r^a r^3 \xi dr \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{DX}{4\pi\eta} \left( \frac{a}{2r} + \frac{a^3}{6r^3} \right) \int_{\infty}^a \xi dr \right\} \\
 u_\varphi &= 0.
 \end{aligned}$$

Men kan zich deze vloeistofstroom opgebouwd denken uit een zuiver STOKESSche strooming (evenredig met  $U$ ), een tweede strooming, direct veroorzaakt door de in de vloeistof aangrijpende krachten van elektrische aard, die echter niet aan de randvoorwaarden op de grens van bol en vloeistof voldoet (termen met

$$\chi, \int_{\infty}^r \xi dr \text{ en } \frac{1}{r^3} \int_r^a r^3 \xi dr, \text{ en een derde strooming (evenredig met } \int_{\infty}^a \xi dr),$$

die niet onderworpen is aan uitwendige krachten en die samen met de tweede strooming juist aan de randvoorwaarden voor  $r = a$  voldoet.

Om nu de kracht te berekenen, die de door (43) gedefiniëerde vloeistofstroom op de bol uitoefent, moet  $p_{ax}$ , de druk op een punt van het boloppervlak in de richting  $\vartheta = 0$ , over het geheele oppervlak geïntegreerd worden. Hierbij is <sup>49</sup>

<sup>49</sup> Deze waarde voor  $p_{ax}$  kan rekenend uit de uitdrukking voor de spanningstensor in rechthoekige coördinaten afgeleid worden (DEBYE EN HÜCKEL, Phys. Z., 24, 315 (1923). Men kan met behulp van het figuurtje 8a ook inzien, dat  $p_{ax}$  de hier opgeschreven vorm moet hebben, als men de spanningscomponenten in bolcoördinaten naar analogie van die in rechthoekige coördinaten opschrijft.

$$(44) \quad p_{ax} \equiv p_{ar} \cos \vartheta - p_{a\vartheta} \sin \vartheta \equiv \left( -p + 2\eta \frac{\partial u_r}{\partial r} \right)_a \cos \vartheta - \\ - \eta \left( \frac{\partial u_\vartheta}{\partial r} - \frac{u_\vartheta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} \right)_a \sin \vartheta.$$

De kracht op de bol (die dus overeenkomt met de krachten  $k_2 + k_3$  uit hoofdstuk I blz. 6) wordt nu gevonden als:

$$k_2 + k_3 = \int_0^\pi p_{ax} 2\pi a^2 \sin \vartheta d\vartheta.$$

Door gebruik te maken van (43) en (44) vinden we na een eenvoudige maar langdradige rekening

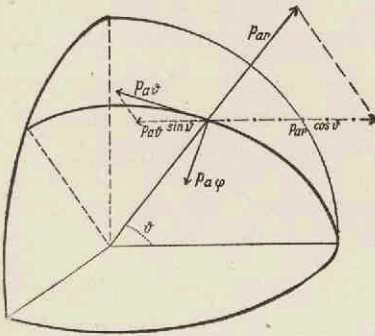


Fig. 8a.

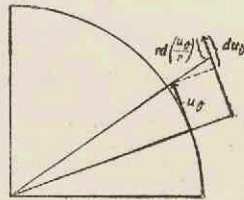


Fig. 8b.

$$p_{xx} = -p + 2\eta \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad p_{rr} = -p + 2\eta \frac{\partial u_r}{\partial r} \\ p_{xy} = \eta \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad p_{r\vartheta} = \eta \left\{ \frac{\partial u_r}{r \partial \vartheta} + r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u_\vartheta}{r} \right) \right\}$$

Van de verandering van  $u_\vartheta$  met  $r$  moet slechts dát gedeelte in rekening gebracht worden, dat tot distorsie aanleiding geeft, dus de verandering van de hoeksnelheid  $\frac{u_\vartheta}{r}$  en niet die van de lineaire snelheid  $u_\vartheta$ ; zie fig. 8b.



$$k_2 + k_3 = -6\pi\eta aU + \frac{DXa^2}{3}\chi_a + \frac{2DXa^2}{3}\xi_a + DXa \int_{\infty}^a \xi dr.$$

Door substitutie van  $\chi$  en  $\xi$  volgens (28) en (37') wordt dit:

$$(45) \quad k_2 + k_3 = -6\pi\eta aU + \frac{DXa}{3} \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_a \left( 2R + a \frac{dR}{dr} \right)_a + DXa \int_{\infty}^a \xi dr.$$

1
2
3

Vergelijken we nu formule (45) met de waarde, die we op blz. 6 voor  $k_2$  en  $k_3$  opgegeven hebben dan zien we in het rechterlid van formule (45) achtereenvolgens

1. de STOKESSche wrijving (als vroeger)
  2. de wrijving tengevolge van dat gedeelte van de vloeistofstroom, dat direct door de electriche krachten wordt veroorzaakt, en
  3. de wrijving tengevolge van het gedeelte van de vloeistofstroom, dat vrij van uitwendige krachten plaats vindt en noodig is om aan de randvoorwaarden voor  $r = a$  te voldoen.
2. en 3. samen vormen dus de op blz. 5 als electrophoretische remming gedefiniëerde kracht  $k_3$ .

De totale *electriche* kracht op de bol is de som van de krachten  $k_1$  en  $k_4$ , die door het aangelegde veld ( $X$ ) resp. de extra-ladingsdichtheid ( $\rho\Phi$ ) op de bol worden uitgeoefend.

$$k_1 + k_4 = n\epsilon X - \int_0^\pi \int_a^\infty \frac{n\epsilon\rho\Phi}{Dr^2} \cos\vartheta \cdot 2\pi r \sin\vartheta \cdot rd\vartheta \cdot dr.$$

Hierin is volgens (15)

$$\rho\Phi = -\frac{D\Delta\Phi}{4\pi} = \frac{DX \cos\vartheta}{4\pi} \left( \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{r^2} \right).$$

Een eenvoudige integratie leert ons dan dat:

$$(46) \quad k_1 + k_4 = \frac{n\epsilon X}{3} \left( \frac{dR}{dr} + \frac{2R}{a} \right)_{r=a}.$$

Om nog de totale lading van de bol,  $n\epsilon$ , in  $\Psi$  en  $a$  uit te drukken, maken we gebruik van het feit, dat deze lading tegengesteld gelijk is aan de totale lading van de dubbellaag. Dus

$$(47) \quad n\epsilon = - \int_a^\infty \rho_\Psi \cdot 4\pi r^2 dr = + \frac{4\pi D}{4\pi} \int_a^\infty \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) r^2 dr =$$

$$n\epsilon = - D a^2 \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=a}.$$

De som van alle krachten op de bol moet nul zijn, dus  $k_1 + k_4 + k_2 + k_3 = 0$ . Uit (45), (46) en (47) volgt dan, dat <sup>50</sup>

$$0 = - 6\pi\eta a U + D X a \int_\infty^a \xi dr$$

of

$$(48a) \quad U = \frac{DX}{6\pi\eta} \int_\infty^a \xi dr$$

$$(48b) \quad U = \frac{DX}{6\pi\eta} \int_\infty^a \left\{ \frac{R}{r} \frac{d\Psi}{dr} - 2r \int_\infty^r \left( \frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr \right\} dr. \quad ^{51}$$

<sup>50</sup> Het wegvallen van  $k_1 + k_4$  tegen de tweede term van  $k_2 + k_3$  (verg. 45) is geen toeval, maar heeft essentiële beteekenis, daar het betreffende stuk van  $k_2 + k_3$  juist veroorzaakt wordt door de krachten, die op de lading in de vloeistof aangrijpen en deze lading tegengesteld gelijk is aan de lading op de bol.

<sup>51</sup> Men kan hier ook gemakkelijk aangeven, hoe de slotformule er uit gezien zou hebben, indien geen rekening was gehouden met de wisselwerking van relaxatie en electrophorese. In dat geval zou  $k_2 + k_3$  berekend zijn in de veronderstelling, dat  $R = r + \frac{\lambda a^3}{2r^2}$ , waarin  $\lambda = \frac{1 - \mu}{2 + \mu}$ . Dan wordt

Deze formule geldt dus zeer algemeen voor de electrophorese-snelheid van een bol. We hebben noch over de vorm van  $\Psi$ , noch over die van  $R$  (dus van het uitwendige veld), bijzondere veronderstellingen behoeven te maken. De formules van HENRY (en dien tengevolge de formules van HÜCKEL en SMOLUCHOWSKI) zijn als bijzondere gevallen uit (48b) af te leiden door voor  $R$  de toepasselijke functie in te vullen.

Door gebruik te maken van de uitdrukking (48a) kunnen  $u_r$  en  $u_\vartheta$  uit (43) nog wat korter uitgedrukt worden.

$$(49a) \quad u_r = \frac{DX \cos \vartheta}{6\pi\eta} \left\{ \int_a^r \xi dr - \frac{1}{r^3} \int_a^r r^3 \xi dr \right\}$$

$$(49b) \quad u_\vartheta = -\frac{DX \sin \vartheta}{6\pi\eta} \left\{ \int_a^r \xi dr + \frac{1}{2r^3} \int_a^r r^3 \xi dr \right\}.$$

$$k_2 + k_3 = -6\pi\eta a U + DX a^2 \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_a + DX a \int_\infty^a \xi dr,$$

waar ook  $\xi$  berekend wordt alsof  $R = r + \frac{\lambda a^3}{2r^2}$ . De kracht  $k_1 + k_4$  blijft onveranderd

$$k_1 + k_4 = -DX a^2 \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_a + DX a^2 \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_a \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{dR}{dr} - \frac{2R}{3a} \right\}_{r=a},$$

waarin  $R = r + \frac{\lambda a^3}{2r^2} + f(r)$ .

Door  $k_1 + k_4 + k_2 + k_3$  gelijk nul te stellen, vinden we na enig omwerken

$$U = \frac{DX}{6\pi\eta} \left\{ \int_\infty^a \xi dr - \int_\infty^a \left( \frac{f(r)}{r} \frac{d\Psi}{dr} - 2r \int_\infty^r \left( \frac{1}{r^2} \frac{df(r)}{dr} - \frac{f(r)}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr \right) dr - \right. \\ \left. - \frac{a}{3} \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_a \left( \frac{df(r)}{dr} + \frac{2}{a} f(r) \right)_{r=a} \right\}$$

waar  $\xi$  dezelfde waarde heeft als in (48a). Hoe groot het verschil tusschen deze formule en (48a) is, is hier moeilijk te schatten, al is het gemakkelijk te zien, dat ze niet identiek zijn. Vgl. echter Hoofdstuk V, blz. 50.

## B - BEREKENING VAN DE IONENVERDEELING EN HET ELECTRISCHE VELD

Bij het bepalen van  $R$  uit de ionenverdeeling hebben wij niet dezelfde algemeenheid bereikt als bij het opstellen van de electrophoreseformule (48). We hebben hierbij benaderingen toe moeten passen, waardoor de verkregen resultaten slechts exact geldig zijn bij kleine dubbellaagpotentialen.

Door uit de formules (12) en (9)  $v_+$  en  $v_-$  te elimineeren vinden we voor  $\Psi$  de differentiaalvergelijking

$$(50) \quad \Delta\Psi \equiv \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{D} \left( z_+ \varepsilon v_{+0} e^{-\frac{z_+ \varepsilon \Psi}{kT}} - z_- \varepsilon v_{-0} e^{+\frac{z_- \varepsilon \Psi}{kT}} \right).$$

We voeren nu voor  $r$  en  $\Psi$  nieuwe variabelen  $x$  en  $y$  in, die ook in de verdere berekeningen gebruikt zullen worden

$$(51) \quad x = \kappa r = r \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 (z_+^2 v_{+0} + z_-^2 v_{-0})}{DkT}}.$$

$$(52) \quad y = \frac{\varepsilon\Psi}{kT}.$$

Bij 25° C wordt

$$(51a) \quad y = 0.0389 \Psi \approx \frac{1}{25} \Psi,$$

waarin  $\Psi$  in millivolts is uitgedrukt.

Voor de waarde van  $\kappa$  zij verwezen naar tabel I, terwijl het gemakkelijk te onthouden is, dat  $\kappa = 10^{+5}$  als de concentratie 1 — 1 waardig electrolyt  $10^{-5}n$  bedraagt.

Bedenken we nog, dat  $z_- v_- = z_+ v_+$ , dan gaat (50) met de nieuwe variabelen over in

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \frac{e^{z_- y} - e^{-z_+ y}}{z_+ + z_-}.$$

Ontwikkelen van de  $e$ -machten in het rechterlid voert tot

$$(53) \quad \frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = y + (z_- - z_+) \frac{y^2}{2} + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \frac{y^3}{6} + \dots$$

In de benadering van DEBYE en HÜCKEL wordt alleen met het eerste lid van de reeksontwikkeling gerekend. Daarbij worden dus bijdragen verwaarloosd van de orde  $y^2$  als we met een onsymmetrisch electrolyt en van de orde  $y^3$ , als we met een symmetrisch electrolyt te maken hebben.

Aangezien zal blijken, dat de correcties voor het relaxatie-effect ook van de orde  $y^2$  resp.  $y^3$  zijn, is het noodzakelijk in bepaalde deelen van de verdere berekening ook met de 2e en 3e benadering van de oplossing van de verg. (53) rekening te houden<sup>52</sup>. In eerste benadering luidt de oplossing van verg. (53)

$$(54) \quad Y_1 = \frac{Ae^{-x}}{x} + \frac{A_2 e^{+x}}{x}.$$

De constante  $A_2$  heeft de waarde nul, omdat anders  $y$  oneindig groot zou worden als  $x$  tot oneindig nadert. Voor de oplossing in 2<sup>e</sup> benadering wordt nu gesteld

$$y = \frac{Ae^{-x}}{x} + Y_2.$$

Door dit in (53) in te vullen vinden we een vergelijking, waar  $Y_2$  uit bepaald kan worden.

$$\frac{d^2Y_2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dY_2}{dx} - Y_2 = (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{2x^2} + \text{hogere machten van } Ae^{-x}.$$

De algemeene oplossing van deze differentiaalvergelijking heeft dezelfde vorm als (54). De particuliere integraal kan geschreven worden<sup>48</sup>

<sup>52</sup> Voor de potentiaalverdeling om ionen, dus voor kleine  $\kappa a$  is dit probleem uitvoerig uitgewerkt door

T. H. GRONWALL, V. LA MER en K. SANDVED, *Physik. Z.* **29**, 358 (1928) en  
T. H. GRONWALL, V. LA MER en L. GREIFF, *J. Phys. Chem.* **35**, 2245 (1931).

$$\begin{aligned}
 (55a) \quad Y_2 &= \frac{1}{2} \int_{\infty}^x (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2t}}{2t^2} \left[ \frac{e^x e^{-t}}{x} - \frac{e^{-x} e^t}{t} \right] t^2 dt = \\
 &= - (z_- - z_+) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{e^x}{4x} \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t} - \frac{e^{3x}}{4x} \int_{\infty}^{3x} \frac{e^{-t} dt}{t} \right\}.
 \end{aligned}$$

Hierbij is gebruik gemaakt van de eigenschap, dat

$$\int_{\infty}^x \frac{e^{-at} dt}{t} = \int_{\infty}^{ax} \frac{e^{-t} dt}{t},$$

die gemakkelijk door differentieeren te bewijzen is.

De waarde van de functie  $\int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t}$  voor verschillende  $x$  kan in

tabellen<sup>53</sup> opgezocht worden. Deze waarden kunnen ook uit één der twee volgende reeksontwikkelingen<sup>54</sup> berekend worden, waarvan de eerste voor elke  $x$  convergent is, maar voor groote  $x$  niet practisch, terwijl de tweede juist voor groote  $x$  geschikt is.

Voor kleine  $x$

$$\int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t} = +0.577 \dots + \ln x - \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} - \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \frac{x^4}{4 \cdot 4!} - \dots$$

Voor groote  $x$

$$\int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t} = e^{-x} \left( -\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} - \frac{2!}{x^3} + \frac{3!}{x^4} - \dots \right).$$

<sup>53</sup> JAHNKE en EMDE, Funktionentafeln, Teubner, Leipzig, Berlin (1933) 78.

<sup>54</sup> G. BRUNEL, Bd 2, deel 1, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften blz. 174.

De reeks voor groote  $x$  is een half convergente reeks. Indien de reeks afgebroken wordt bij de term  $\frac{(n-1)!}{x^n} e^{-x}$  wordt de term

$n! \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t^{n+1}}$  verwaarloosd. De absolute waarde hiervan is zeker

kleiner dan  $\left| n! e^{-x} \int_{\infty}^x \frac{dt}{t^{n+1}} \right| = \left| \frac{(n-1)! e^{-x}}{x^n} \right|$ , zoodat de gemaakte

fout altijd kleiner is dan de laatst meegerekende term. Aange-

zien de functie  $\int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t}$  in de volgende berekening herhaaldelijk

voorkomt, zullen we hiervoor een apart symbool n.l.

$$(56) \quad \int_{\infty}^x \frac{e^{-t} dt}{t} = E(x)$$

invoeren.

Worden de benaderingswaarden voor  $E(x)$  in (55a) gesubstitueerd, dan neemt  $Y_2$  de vorm aan

$$\text{Voor kleine } x \quad Y_2 \approx (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \frac{x \ln 3}{4}$$

$$\text{Voor groote } x \quad Y_2 \approx (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \left( \frac{1}{6} - \frac{2}{9x} \dots \right).$$

Dicht bij het deeltje ( $x = \kappa a$ ) is  $\frac{A e^{-x}}{x}$  ongeveer gelijk  $y_{r=a}$ , en ligt tusschen 0 en 4 bij  $\zeta$ -potentialen tusschen 0 en 100 mV.

Met toenemende  $x$  neemt  $\frac{A e^{-x}}{x}$  snel af, zoodat op groote afstand van het deeltje  $Y_2$  altijd veel kleiner is dan  $Y_1$ ; ook dicht bij het deeltje is  $Y_2 \ll Y_1$  als  $x$  klein is (dus als  $\kappa a \ll 1$ ), maar als  $\kappa a \gg 1$ ,

is dicht bij het deeltje  $Y_2$  niet te verwaarloozen tegenover  $Y_1$ . Het zal dan ook blijken, dat het rekening houden met de hoogere benaderingen van de oplossing van (53) juist bij groote  $\alpha a$  belangrijk is.

In 2<sup>e</sup> benadering is dus de oplossing van (53)

$$y = \frac{Ae^{-x}}{x} - (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \left\{ \frac{xe^x}{4} E(x) - \frac{xe^{3x}}{4} E(3x) \right\}.$$

Op geheel analoge wijze wordt als oplossing in 3<sup>e</sup> benadering gevonden

$$\begin{aligned} (55b) \quad y = & \frac{Ae^{-x}}{x} - (z_- - z_+) \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \left\{ \frac{xe^x}{4} E(x) - \frac{xe^{3x}}{4} E(3x) \right\} - \\ & - (z_- - z_+)^2 \frac{A^3 e^{-3x}}{x^3} \left\{ \frac{x^2 e^{4x}}{8} \int_{-\infty}^x \frac{e^{-3t} E(t)}{t} dt - \frac{x^2 e^{4x}}{8} \int_{-\infty}^x \frac{e^{-t} E(3t)}{t} dt - \right. \\ & \left. - \frac{x^2 e^{2x}}{8} \int_{-\infty}^x \frac{e^{-t} E(t)}{t} dt + \frac{x^2 e^{2x}}{8} \int_{-\infty}^x \frac{e^t E(3t)}{t} dt \right\} - \\ & - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \frac{A^3 e^{-3x}}{x^3} \left\{ \frac{x^2 e^{4x}}{3} E(4x) - \frac{x^2 e^{2x}}{6} E(2x) \right\}. \end{aligned}$$

De waarde van de constante  $A$  moet zoo gekozen worden, dat  $y$  de waarde  $\frac{\varepsilon \zeta}{kT}$  krijgt, indien in het rechterlid van (55b)  $\alpha a$  voor  $x$  wordt ingevuld.

De reeks voor  $y$ , waarvan hier de eerste termen zijn opgeschreven, convergeert des te sneller, naarmate  $x$  kleiner is, maar ook voor groote  $x$  altijd nog beter dan de reeks van formule (53). We zijn er ons van bewust, dat het rekening houden met deze enkele extra termen in het algemeen geen belangrijke verbetering ten opzichte van de 1<sup>e</sup> benadering van DEBYE en HÜCKEL brengt,



maar het is in ons geval noodzakelijk speciaal deze termen mede te tellen, daar ze van dezelfde orde kunnen zijn als de relaxatie-termen. Vgl. blz. 88.

Om nu uit de betrekkingen (10) en (13) de ionenverdeling in de door de electrophorese vervormde dubbellaag te bepalen, schrijven we (10) in de vorm

$$0 = \mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\varrho_{\pm}} \Delta \Phi \mp \left( \text{grad} \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\varrho_{\pm}} \cdot \text{grad} \Phi \right) \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\varrho_{\pm}} \Delta \Psi \mp \quad (10')$$

$$\mp \left( \text{grad} \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\varrho_{\pm}} \cdot \text{grad} \Psi \right) - \frac{kT}{\varrho_{\pm}} \Delta \sigma_{\pm} + v_{\pm} \text{div} u + (u \cdot \text{grad} v_{\pm}).$$

Na invoeren van de nieuwe variabelen  $x$  (uit (51)) en  $y$  (uit (52)) en gebruik maken van de betrekkingen (9) voor  $v_{+}$  en  $v_{-}$ , (17) voor  $\Phi$ , (50) voor  $\Delta \Psi$ , (52) voor  $\Psi$  en (14b) voor  $u$  gaan (10') en (13) over in (57a, b en c).

(57a en b)

$$0 = \frac{\kappa v_{\pm} z_{\pm} \epsilon X \cos \vartheta}{\varrho_{\pm}} \left\{ \mp \frac{\Delta \Phi}{\kappa X \cos \vartheta} e^{\mp z_{\pm} y} - z_{\pm} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dy}{dx} \frac{d(\kappa R)}{dx} \mp \right.$$

$$\mp \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon \sigma_{\pm}}{D\kappa X \cos \vartheta} \left( e^{z_{\pm} y} - e^{-z_{\pm} y} \right) \mp (z_{+} + z_{-}) \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon}{D\kappa X \cos \vartheta} \frac{\partial \sigma_{\pm}}{dx} \frac{dy}{dx} -$$

$$\left. - \frac{z_{+} + z_{-}}{z_{\pm}} \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon}{D\kappa X \cos \vartheta} \frac{\Delta \sigma_{\pm}}{\kappa^2} \mp \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{\varrho_{\pm}}{\epsilon} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dy}{dx} \right\}.$$

$$(57c) \quad \frac{\Delta \Phi}{\kappa X \cos \vartheta} = \frac{4\pi z_{+} \epsilon}{D\kappa X \cos \vartheta} \sigma_{+} - \frac{4\pi z_{-} \epsilon}{D\kappa X \cos \vartheta} \sigma_{-}.$$

Het ligt nu voor de hand als nieuwe variabelen in te voeren

$$(58) \quad S = - \frac{\Delta \Phi}{\kappa X \cos \vartheta} \quad \Sigma_{+} = \frac{4\pi z_{+} \epsilon}{D\kappa X \cos \vartheta} \sigma_{+}$$

$$I = R\kappa = - \frac{\kappa \Phi}{X \cos \vartheta} \quad \Sigma_{-} = \frac{4\pi z_{-} \epsilon}{D\kappa X \cos \vartheta} \sigma_{-}$$

Van  $S$  en  $I$  weten we volgens (22) resp. (17), dat het functies van  $r$  alleen, dus ook van  $x$  alleen zijn. We nemen aan, dat dit voor  $\Sigma_+$  en  $\Sigma_-$  ook het geval is. Met de definities (58) leiden we dan uit (57a, b en c) en uit (22) het volgende stel vergelijkingen af:

(59a en b)

$$\frac{d^2 \Sigma_{\pm}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d \Sigma_{\pm}}{dx} - \frac{2 \Sigma_{\pm}}{x^2} \pm z_{\pm} \frac{d \Sigma_{\pm}}{dx} \frac{dy}{dx} \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \Sigma_{\pm} (e^{z_- y} - e^{-z_+ y}) \mp$$

$$\mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} S e^{\mp z_{\pm} y} + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dI}{dx} \frac{dy}{dx} \pm \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{z_{\pm} \varrho_{\pm}}{(z_+ + z_-) \varepsilon} e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dy}{dx} = 0.$$

$$(59c) \quad \Sigma_+ - \Sigma_- = S$$

$$(59d) \quad S = \frac{d^2 I}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dI}{dx} - \frac{2I}{x^2}.$$

De functie  $\frac{u_r}{X \cos \vartheta}$ , die in (59a en b) voorkomt kan volgens (49a) en (37') in  $R$ ,  $\Psi$  en  $r$ , dus in  $I$ ,  $y$  en  $x$  uitgedrukt worden.

$$(59e) \quad \frac{u_r}{X \cos \vartheta} = - \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \int_{\kappa a}^x \left( \frac{1}{x^3} \right) \int_{\kappa a}^x \left\{ \frac{I}{x} \frac{dy}{dx} - 2x \int_{\infty}^x \left( \frac{1}{x^2} \frac{dI}{dx} - \frac{I}{x^3} \right) \frac{dy}{dx} dx \right\} dx.$$

Het is ons helaas onmogelijk geweest van het stel vergelijkingen (59a t.e.m. e) de volledige oplossing te bepalen. We hebben er ons daarom mee moeten vergenoegen de functies  $\Sigma_+$ ,  $\Sigma_-$ ,  $S$ ,  $I$  en tenslotte  $U$ , in reeksen te ontwikkelen naar opklimmende machten van  $y$ , waarbij de coëfficiënten tamelijk ingewikkelde functies van  $x$  zijn. Deze reeksontwikkelingen zijn reeds na een klein aantal termen afgebroken, zoodat onze resultaten in eerste instantie slechts voor kleine  $y$  d.w.z. voor kleine  $\zeta$  geldig zijn. In principe is het echter mogelijk volgens het hier aangegeven procedé meer termen van de reeksen te bepalen, al brengt dit enorm veel rekenwerk met zich mee. We hebben de reeksen slechts zoo ver voortgezet, als noodig was om de eerste term te berekenen,

die de invloed van het relaxatieëffect op de electrophorese beschrijft. De weg, die wij hierbij gevolgd hebben is in groote trekken de volgende.

Door de vergelijkingen (59a) en (59b) van elkaar af te trekken, gebruik te maken van (55b) en (59c) en  $e^{\pm z_{\pm} y}$  te ontwikkelen, vinden we voor  $S$  de differentiaalvergelijking

$$\begin{aligned}
 (59f) \quad & \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S(1 + (z_- - z_+) y \dots) - \\
 & - \left( z_+ \frac{d\Sigma_+}{dx} + z_- \frac{d\Sigma_-}{dx} \right) \left( A e^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) + \dots \right) + \\
 & + (z_+ \Sigma_+ + z_- \Sigma_-) \left( y + \frac{(z_- - z_+) y^2}{2} \dots \right) + \\
 & + \left\{ (z_- - z_+) + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y + \dots \right\} \frac{dI}{dx} \left\{ A e^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) - \right. \\
 & - (z_- - z_+) A^2 \frac{e^{-2x}}{4} \left( \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) e^x E(x) + \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) e^{3x} E(3x) \right) \left. \right\} - \\
 & - \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_- + (z_-^2 \varrho_- - z_+^2 \varrho_+) y \dots}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \left( A e^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) \dots \right) =
 \end{aligned}$$

Bedenken we nu, dat de reeks voor  $I$  begint met een term evenredig met  $y^0$ , terwijl de reeksen voor  $S$ ,  $\Sigma_+$ ,  $\Sigma_-$  en  $\frac{u_r}{X \cos \vartheta}$  beginnen met een term evenredig met  $y^1$ , dan kunnen wij het volgende schema opstellen om tot een oplossing van het stel vergelijkingen (59a t.e.m. j) te komen. Achtereenvolgens wordt de oplossing bepaald van

- A.  $I$  uit (59d) in  $0^e$  benadering (d.w.z. met verwaarloozen van  $y$ )  
voert tot (61')
- B.  $S$  „ (59f) „  $1^e$  „ „ „ „ „ van  $y^2$   
voert tot (63)
- C.  $I$  uit (59d) in  $1^e$  benadering ( „ „ „ „ „ van  $y^2$   
voert tot (65)

- D.  $\Sigma_{\pm}$ , (59a ,, 1<sup>e</sup> ,, (d.w.z. met verwaarloozen van  $y^2$ )  
en b) , , , , , , , , voert tot (66)
- E.  $u$  ,, (59e) ,, 1<sup>e</sup> ,, ( ,, ,, ,, ,, ,, van  $y^2$ )  
voert tot (67)
- F.  $S$  ,, (59f) ,, 2<sup>e</sup> ,, ( ,, ,, ,, ,, ,, van  $y^3$ )  
voert tot (70)
- G.  $I$  ,, (59d) ,, 2<sup>e</sup> ,, ( ,, ,, ,, ,, ,, van  $y^3$ )  
voert tot (71)
- H.  $\Sigma_{\pm}$ , (59a ,, 2<sup>e</sup> ,, ( ,, ,, ,, ,, ,, van  $y^3$ )  
en b) , , , , , , , , voert tot (73)

I. Daarna worden de oplossingen van  $S$ ,  $I$  en  $\Sigma_{\pm}$  in de randcondities ingevuld om de integratieconstanten vast te leggen, hetgeen tot (82), (84) en (86) voert.

Tenslotte wordt (in hoofdstuk IV C)  $U$  in 3<sup>e</sup> benadering bepaald uit (59e) of iets eenvoudiger uit (48b).

Alvorens hiertoe over te gaan schrijven we (59f) nog eens uit, met inbegrip van alle termen van de orde  $y^2$  en lager en verwaarloozen van hogere machten van  $y$ . We vinden dan

$$(60) \quad \frac{d^2S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S \left\{ 1 + (z_- - z_+) \frac{Ae^{-x}}{x} \right\} -$$

$$- \left( z_+ \frac{d\Sigma_+}{dx} + z_- \frac{d\Sigma_-}{dx} \right) Ae^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) + (z_+ \Sigma_+ + z_- \Sigma_-) \frac{Ae^{-x}}{x} +$$

$$+ \left\{ (z_- - z_+) + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) \frac{Ae^{-x}}{x} \right\} \frac{dI}{dx} Ae^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) -$$

$$- (z_- - z_+)^2 \frac{A^2 e^{-2x}}{4} \left\{ \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) e^x E(x) + \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \frac{dI}{dx} -$$

$$- \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} Ae^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) = 0.$$

Zoowel DEBYE en HÜCKEL, als HERMANS zijn van deze vergelijking uitgegaan om het relaxatieëffect te berekenen. Zij hebben echter niet de volledige vorm gebruikt. DEBYE en HÜCKEL<sup>40</sup> werkten met

$$\frac{d^2S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S - \frac{U}{X} \frac{z_+^{\rho_+} + z_-^{\rho_-}}{(z_+ + z_-) \epsilon} A e^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) = 0,$$

terwijl HERMANS<sup>46</sup> schreef

$$\begin{aligned} \frac{d^2S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S + (z_- - z_+) \frac{dI}{dx} A e^{-x} \left( \frac{1}{x} \right) - \\ - \frac{u_r}{X \cos \vartheta} \frac{z_+^{\rho_+} + z_-^{\rho_-}}{(z_+ + z_-) \epsilon} A e^{-x} \left( \frac{1}{x} \right) = 0. \end{aligned}$$

Mogen de verwaarloozingen van DEBYE en HÜCKEL en HERMANS voor een deel gerechtvaardigd zijn, doordat zij zich bepalen tot zeer kleine resp. zeer groote  $\kappa a$ , het verwaarloozen van de term

$$(z_- - z_+) \frac{dI}{dx} A e^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right)$$

door DEBYE en HÜCKEL en de termen met  $\Sigma_+$  en  $\Sigma_-$  door HERMANS blijkt ook in de door hen behandelde extreme gevallen niet geoorloofd te zijn (zie blz. 25, 27, 28 en 90 e.v.).

#### A. 0<sup>e</sup> benadering van $I$ .

De oplossing van  $I$  uit (59d) heeft de vorm<sup>48</sup>

$$(61) \quad I = B_1 x + \frac{B}{x^2} + x \int \frac{dx}{x^4} \int x^3 S dx.$$

Daar  $S$  van de orde  $y$  (en hooger) is bevat de integraal in (61) alleen maar bijdragen van de orde  $y$  en hooger, zoodat als 0<sup>e</sup> benadering voor  $I$  (61') gevonden wordt

$$(61') \quad I = x + \frac{B}{x^2}.$$

De constante  $B_1$  is gelijk één gesteld, omdat  $I$  tot  $x$  moet naderen als  $x$  nadert tot oneindig (vgl. (58), (52) en (16)).

#### B. 1<sup>e</sup> benadering van $S$ .

Om  $S$  in 1<sup>e</sup> benadering te kunnen oplossen, schrijven we (59f) op onder verwaarloozen van alle termen van de orde  $y^2$  en hooger.

De termen met  $u_{\pm}$  en  $\Sigma_{\pm}$  vervallen daarbij geheel, zoodat (59f) overgaat in

$$(62) \quad \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S + (z_- - z_+) \left(1 - \frac{2B}{x^3}\right) A e^{-x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) = 0.$$

De oplossing <sup>48</sup> is

$$S = P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + Q \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) e^x - \frac{1}{2} \int (z_- - z_+) \left(1 - \frac{2B}{\xi^3}\right) A e^{-\xi} \times \\ \times \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi^2}\right) \xi^2 \left\{ \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) e^x \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi^2}\right) e^{-\xi} - \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} \left(\frac{1}{\xi} - \frac{1}{\xi^2}\right) e^{\xi} \right\} d\xi.$$

waarin  $P$  en  $Q$  integratieconstanten zijn.

Na uitvoeren van de integratie levert dit

$$(63) \quad S = P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + Q \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2}\right) e^x + \\ + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4x} + \frac{3}{4x^2}\right) + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3}.$$

$Q$  moet gelijk nul zijn, omdat anders  $S$  oneindig groot zou worden als  $x \rightarrow \infty$ .

### C. 1<sup>e</sup> benadering van $I$ .

Door deze functie  $S$  in (59d) in te vullen, vinden we de differentiaalvergelijking

$$(64) \quad \frac{d^2 I}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dI}{dx} - \frac{2I}{x^2} = P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{1}{2} + \frac{3}{4x} + \frac{3}{4x^2}\right) + \\ + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3},$$

waaruit  $I$  opgelost kan worden.

$$(65) \quad I = x + \frac{B}{x^2} + P \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x^2}\right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left(\frac{1}{2} + \frac{7}{4x} + \frac{7}{4x^2}\right) + \\ + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left(\frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{x e^x}{12} E(x)\right).$$

D. 1<sup>e</sup> benadering van  $\Sigma_+$  en  $\Sigma_-$ .

Met  $S$  volgens (63),  $I$  volgens (65) en  $y$  volgens (54) kunnen nu uit (59a en b) oplossingen voor  $\Sigma_+$  en  $\Sigma_-$  gevonden worden. De differentiaalvergelijkingen voor  $\Sigma_+$  en  $\Sigma_-$  worden

$$\frac{d^2 \Sigma_{\pm}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d \Sigma_{\pm}}{dx} - \frac{2 \Sigma_{\pm}}{x^2} \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} \left\{ P \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) e^{-x} + \right. \\ \left. + (z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{1}{2} + \frac{3}{4x} + \frac{3}{4x^2} \right) + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3} \right\} - \\ - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} \left( 1 - \frac{2B}{x^3} \right) A e^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) = 0,$$

met als oplossing

$$(66) \quad \Sigma_{\pm} = C_1 x + \frac{C}{x^2} \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} P \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) e^{-x} \pm \\ \pm \frac{z_{\pm} (z_- - z_+)}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left( \frac{7}{4x^2} + \frac{7}{4x} + \frac{1}{2} \right) \pm \\ \pm \frac{z_{\pm} (z_- - z_+)}{z_+ + z_-} B A e^{-x} \left( \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{x e^x}{12} E(x) \right) + \\ + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left\{ \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - B \left( \frac{1}{2x^3} - \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{x e^x}{12} E(x) \right) \right\}.$$

$C_1$  moet gelijk nul zijn, omdat  $\Sigma_+$  en  $\Sigma_-$  voor  $x \rightarrow \infty$  tot nul naderen.  $C$  heeft voor de beide vergelijkingen dezelfde waarde omdat  $\Sigma_+ - \Sigma_- = S$ , en  $S$  geen term evenredig met  $\frac{1}{x^2}$  bevat.

E. 1<sup>e</sup> benadering van  $\frac{u_r}{X \cos \vartheta}$ .

De hier gevonden oplossingen in 1<sup>e</sup> benadering voor  $S$ ,  $\Sigma_+$ ,  $\Sigma_-$  en  $I$  worden nu in (60) ingevuld, om daarmee de 2<sup>e</sup> benadering voor  $S$  te bepalen. Daarbij moet bovendien nog een oplossing in 1<sup>e</sup> benadering voor  $\frac{u_r}{X \cos \vartheta}$  gegeven zijn. Deze wordt uit (59e) bepaald met

$$(61') \quad I = x + \frac{B}{x^2} \quad \text{en}$$

$$(54) \quad y = \frac{Ae^{-x}}{x}.$$

Het uitvoeren der integraties geeft geen bijzondere moeilijkheden en levert als resultaat

$$(67) \quad \frac{u_r}{X \cos \vartheta} = \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left[ \left\{ -\frac{Ae^{-\kappa a}}{\kappa a} - \frac{BAe^{-\kappa a}}{\kappa a} \left( \frac{1}{8\kappa a} - \frac{5}{24} - \frac{\kappa a}{48} + \frac{\kappa^2 a^2}{48} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{BA}{4} \left( 1 - \frac{\kappa^2 a^2}{12} \right) E(\kappa a) \right\} + \right. \\ \left. + \frac{1}{x^3} \left\{ Ae^{-\kappa a} (3 + 3\kappa a + \kappa^2 a^2) + \right. \right. \\ \left. \left. + BAe^{-\kappa a} \left( \frac{1}{5} - \frac{\kappa a}{20} + \frac{\kappa^2 a^2}{60} - \frac{\kappa^3 a^3}{120} + \frac{\kappa^4 a^4}{120} + \frac{\kappa^5 a^5 e^{\kappa a}}{120} E(\kappa a) \right) \right\} + \right. \\ \left. + \left\{ -3Ae^{-x} \left( \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - BAe^{-x} \left( \frac{1}{5x^3} - \frac{7}{40x^2} + \frac{9}{40x} + \frac{1}{80} - \frac{x}{80} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{BA}{4} \left( 1 - \frac{x^2}{20} \right) E(x) \right\} \right].$$

Voor  $x \rightarrow \infty$  wordt  $\frac{u_r}{X \cos \vartheta} = -U$ . Als we de coëfficiënt van  $\frac{1}{x^3}$  in (67) nog  $F$  noemen, kan (67) in de vorm

$$(67') \quad \frac{u_r}{X \cos \vartheta} = -U + \frac{F}{x^3} - \frac{3DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \frac{Ae^{-x}}{x} \left\{ \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \right. \\ \left. + B \left( \frac{1}{15x^2} - \frac{7}{120x} + \frac{3}{40} + \frac{x}{240} - \frac{x^2}{240} + \frac{1}{12} \left( x - \frac{x^3}{20} \right) e^x E(x) \right) \right\}$$

geschreven worden.

#### F. 2<sup>e</sup> benadering van $S$ .

Door de waarden van  $S$  uit (63),  $\Sigma_{\pm}$  uit (66),  $I$  uit (65) en  $\frac{u_r}{X \cos \vartheta}$  uit (67') in (60) in te vullen, wordt de definitieve differentiaalvergelijking voor  $S$  gevonden.



$$\begin{aligned}
(68) \quad & \frac{d^2S}{dx^2} + \frac{2dS}{x dx} - \frac{2S}{x^2} - S - (z_- - z_+) PAe^{-2x} \left( \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
& - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left( \frac{3}{4x^3} + \frac{3}{4x^2} + \frac{1}{2x} \right) - (z_- - z_+)^2 BA^2 e^{-2x} \frac{1}{2x^4} + \\
& + (z_+ + z_-) CAe^{-x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) - (z_- - z_+) PAe^{-2x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) - \\
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{2x^6} + \frac{5}{3x^5} + \frac{7}{12x^4} - \frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \right. \\
& \left. + \left( \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} - \\
& - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left( \frac{7}{2x^5} + \frac{7}{x^4} + \frac{7}{x^3} + \frac{4}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \\
& - (z_- - z_+)^2 BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{3x^5} + \frac{5}{12x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} - \right. \\
& \left. - \left( \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} + (z_- - z_+) Ae^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \\
& - (z_- - z_+) BAe^{-x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} \right) - (z_- - z_+) PAe^{-2x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{3}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
& - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left( \frac{7}{2x^5} + \frac{7}{x^4} + \frac{21}{4x^3} + \frac{9}{4x^2} + \frac{1}{2x} \right) - \\
& - (z_- - z_+)^2 BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{3x^5} + \frac{5}{12x^4} - \dots - \frac{1}{12x^2} - \frac{1}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) \right\} + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) BA^2 e^{-2x} \left( \frac{2}{x^6} + \frac{2}{x^5} \right) - \\
& - (z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x} \left( 1 - \frac{2B}{x^3} \right) \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
& + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} UAe^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} FAe^{-x} \left( \frac{1}{x^5} + \frac{1}{x^4} \right) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \cdot \frac{3DkT}{6\pi\eta\varepsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} + \right. \\
& \quad + B \left( \frac{1}{15x^5} + \frac{1}{120x^4} + \frac{1}{60x^3} + \frac{19}{240x^2} + \dots - \frac{1}{240} + \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{20} - \frac{x}{20} \right) e^x E(x) \right) \right\} = 0.
\end{aligned}$$

Uit formule (63) blijkt<sup>55</sup>, dat in een oplossing van een onsymmetrisch electrolyt ( $z_- \neq z_+$ ) reeds in de eerste benadering relatieëffecten gevonden worden, terwijl bij een symmetrisch electrolyt deze effecten pas in 2<sup>e</sup> benadering te voorschijn komen. We zullen daarom van dit punt af de berekening in 2<sup>e</sup> benadering slechts uitvoeren voor symmetrische electrolyten en dus de termen evenredig met  $(z_- - z_+)^2 A^2 e^{-2x}$  weglaten. De termen evenredig met  $(z_- - z_+) P A e^{-2x}$  worden voorloopig meegerekend, daar we over de grootte orde van  $P$  niet ingelicht zijn (zie echter blz. 80 en 81). Door verder alle termen evenredig met  $(z_- - z_+) P A e^{-2x}$  tot één term te vereenigen, kan (68) nog in iets compacter vorm geschreven worden.

$$\begin{aligned}
(68') \quad & \frac{d^2 S}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dS}{dx} - \frac{2S}{x^2} - S = V(x) = -(z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\
& + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} \right) + (z_- - z_+) P A e^{-2x} \left( \frac{4}{x^5} + \frac{8}{x^4} + \frac{8}{x^3} + \frac{4}{x^2} \right) - \\
& - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) - \\
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{2x^6} + \frac{5}{3x^5} + \frac{7}{12x^4} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \left( \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} - \\
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) +
\end{aligned}$$

<sup>55</sup> Immers  $S$  is evenredig met de extra-ladingsdichtheid in de dubbellaag.

$$\begin{aligned}
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A e^{-2x} \left( \frac{2}{x^6} + \frac{2}{x^5} \right) - \\
& - G e^{-x} \left( \frac{2}{x^2} + \frac{2}{x} \right) + H e^{-x} \left( \frac{4}{x^5} + \frac{4}{x^4} \right) + \\
& J e^{-2x} \left\{ \frac{4}{x^5} + \frac{8}{x^4} + \frac{4}{x^3} + B \left( \frac{4}{15x^5} + \frac{1}{30x^4} + \frac{1}{15x^3} + \frac{19}{60x^2} \dots - \frac{1}{60} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{3} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{20} - \frac{x}{20} \right) e^x E(x) \right\},
\end{aligned}$$

waarin

$$\begin{aligned}
(69) \quad G &= \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{U A}{2}, \quad H = \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{F A}{4} \text{ en} \\
J &= - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{3 D k T}{6 \pi \eta \varepsilon} \frac{A^2}{4}.
\end{aligned}$$

De oplossing voor  $S$  wordt dan gegeven door<sup>48</sup>

$$\begin{aligned}
S &= P \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} - Q \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^x + \\
& + \frac{1}{2} \int_0^x V(\xi) \cdot \xi^2 \left\{ \left( \frac{1}{\xi^2} - \frac{1}{\xi} \right) e^\xi \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} - \left( \frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\xi} \right) e^{-\xi} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^x \right\} d\xi
\end{aligned}$$

hetgeen na uitvoeren van de integratie en rekening houden met het feit, dat  $Q = 0$  (vgl. de opmerking bij verg. (63)) oplevert

$$\begin{aligned}
(70) \quad S &= P \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{3}{4x^2} + \frac{3}{4x} + \frac{1}{2} \right) + \\
& + (z_- - z_+) B A e^{-x} \frac{1}{2x^3} + (z_- - z_+) P A e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} - \right. \\
& - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \left. \right\} - \\
& - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{20x^4} - \frac{1}{30x^3} - \frac{23}{40x^2} - \right. \\
& \quad - \frac{1}{16x} + \frac{1}{48} - \left( \frac{3}{32x^2} + \frac{3}{32x} + \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x E(x) - \\
& \quad \left. - \frac{13}{30} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{63}{160} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{5x^4} - \frac{1}{10x^3} + \frac{7}{30x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{19}{120} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{9}{40} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
& + G e^{-x} + H e^{-x} \cdot \frac{1}{x^3} + J e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} + \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\
& \quad \left. - \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
& + B J e^{-2x} \left\{ \frac{1}{15x^3} - \frac{143}{180x^2} - \frac{121}{720x} + \frac{1}{240} + \frac{x}{360} - \right. \\
& \quad - \left( \frac{25}{96x^2} + \frac{25}{96x} + \frac{1}{6} - \frac{x}{144} - \frac{x^2}{360} \right) e^x E(x) - \\
& \quad \left. - \frac{5}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{27}{32} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\}.
\end{aligned}$$

G. 2<sup>e</sup> benadering van  $I$ .

Deze waarde van  $S$  wordt nu ingevuld in (59d) en levert een differentiaalvergelijking voor  $I$ , waarvan de oplossing weer volgens formule (61) gevonden wordt.

$$\begin{aligned}
 (71) \quad I = & x + \frac{B}{x^2} + P \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{7}{4x^2} + \frac{7}{4x} + \frac{1}{2} \right) + \\
 & + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left( \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{x e^x}{12} E(x) \right) - \\
 & - (z_- - z_+) P A e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} - \\
 & - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left( \frac{1}{3x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{x e^x}{12} E(x) \right) \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. - \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
 & - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ + \frac{35}{72x^2} + \frac{49}{720x} - \frac{143}{720} + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \left( \frac{1}{96x^2} + \frac{1}{96x} - \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x E(x) - \frac{16}{45} x e^{2x} E(2x) + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{13}{30} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{63}{160} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4x^2} + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} + \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{15x} - \frac{2}{15} - \frac{4x e^{2x}}{15} E(2x) + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \frac{19}{120} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{9}{40} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + Ge^{-x} \left( \frac{2}{x^2} + \frac{2}{x} + 1 \right) + \\
& + He^{-x} \left( \frac{1}{3x^2} - \frac{1}{6x} + \frac{1}{6} + \frac{xe^x}{6} E(x) \right) + \\
& + Je^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^2} + \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} - \\
& - BJe^{-2x} \left\{ \frac{83}{90x^2} + \frac{137}{720x} - \frac{143}{720} - \frac{x}{360} + \left( \frac{41}{96x^2} + \frac{41}{96x} + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{12} - \frac{17x}{720} - \frac{x^2}{360} \right) e^x E(x) - \frac{16xe^{2x}}{45} E(2x) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{5}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{27}{32} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\}.
\end{aligned}$$

### H. 2<sup>e</sup> benadering van $\Sigma_+$ en $\Sigma_-$ .

De nu verkregen betrekkingen voor  $\Sigma_{\pm}$  (66),  $S$  (70),  $I$  (71) en  $\frac{u_r}{X \cos \vartheta}$  (67) worden in (59a en b) ingevuld, hetgeen voor  $\Sigma_+$  en  $\Sigma_-$  de volgende differentiaalvergelijkingen geeft. (Termen evenredig met  $(z_- - z_+) A^2 e^{-2x}$  worden verwaarloosd).

$$\begin{aligned}
{}_{hT} \Delta \sigma \quad (72) \quad & \frac{d^2 \Sigma_{\pm}}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d \Sigma_{\pm}}{dx} - \frac{2 \Sigma_{\pm}}{x^2} \pm \\
{}_{\circ \psi} \downarrow & \pm z_{\pm} CA e^{-x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} PA e^{-2x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{4}{x^3} + \frac{2}{x^2} \right) \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} BA^2 e^{-2x} \left( \frac{3}{2x^6} + \frac{5}{3x^5} + \frac{7}{12x^4} - \frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - 1 \right) e^x E(x) \right) \mp \\
{}_{\Delta \Phi} & \mp \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} Pe^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \mp
\end{aligned}$$

$\nu \Delta \Phi$   
↓

$$\begin{aligned}
& \mp \frac{z_{\pm}(z_{-}-z_{+})}{z_{+}+z_{-}} A e^{-x} \left( \frac{3}{4x^2} + \frac{3}{4x} + \frac{1}{2} \right) \mp \frac{z_{\pm}(z_{-}-z_{+})}{z_{+}+z_{-}} B A e^{-x} \frac{1}{2x^3} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_{-}-z_{+})}{z_{+}+z_{-}} P A e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \pm z_{\pm} C A e^{-x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_{+}^2 - z_{+}z_{-} + z_{-}^2)}{z_{+}+z_{-}} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} - \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_{+}^2 - z_{+}z_{-} + z_{-}^2)}{z_{+}+z_{-}} B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{20x^4} - \frac{1}{30x^3} - \frac{23}{40x^2} - \frac{1}{16x} + \frac{1}{48} \right. \\
& \quad \left. - \left( \frac{3}{32x^2} + \frac{3}{32x} + \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x E(x) - \right. \\
& \quad \left. - \frac{13}{30} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{63}{160} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_{+}^2 - z_{+}z_{-} + z_{-}^2)}{z_{+}+z_{-}} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_{+}^2 - z_{+}z_{-} + z_{-}^2)}{z_{+}+z_{-}} B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{5x^4} - \frac{1}{10x^3} + \frac{7}{30x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{19}{120} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{9}{40} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}}{z_{+}+z_{-}} G e^{-x} \mp \frac{z_{\pm}}{z_{+}+z_{-}} H e^{-x} \frac{1}{x^3} \mp \frac{z_{\pm}}{z_{+}+z_{-}} J e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}}{z_{+}+z_{-}} B J e^{-2x} \left\{ \frac{1}{15x^3} - \frac{143}{180x^2} - \frac{121}{720x} + \frac{1}{240} + \frac{x}{360} - \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \left( \frac{25}{96x^2} + \frac{25}{96x} + \frac{1}{6} - \frac{x}{144} - \frac{x^2}{360} \right) e^x E(x) - \\
& - \frac{5}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) + \frac{27}{32} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \left. \vphantom{\frac{25}{96x^2}} \right\} + \\
\downarrow \frac{\partial \nu}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} & + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} PA e^{-2x} \left( \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
& - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} BA e^{-x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{2}{x^4} \right) + \\
& + \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} PA e^{-2x} \left( \frac{2}{x^5} + \frac{4}{x^4} + \frac{3}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) \mp \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} BA^2 e^{-2x} \left( \frac{2}{x^6} + \frac{2}{x^5} \right) \pm \\
\downarrow u \nu & \pm \frac{z_{\pm} \varrho_{\pm}}{(z_+ + z_-) \varepsilon} UA e^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \pm \frac{z_{\pm} \varrho_{\pm}}{(z_+ + z_-) \varepsilon} FA e^{-x} \left( \frac{1}{x^5} + \frac{1}{x^4} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm} \varrho_{\pm}}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{3DkT}{6\pi\eta\varepsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^5} + \frac{2}{x^4} + \frac{1}{x^3} + \right. \\
& \left. + B \left( \frac{1}{15x^5} + \frac{1}{120x^4} + \frac{1}{60x^3} + \frac{19}{240x^2} \cdots - \frac{1}{240} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{1}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} - \frac{1}{20} - \frac{x}{20} \right) e^x E(x) \right\} = 0.
\end{aligned}$$

Teneinde bij deze lange en onoverzichtelijke formules het contact met de werkelijkheid niet geheel te verliezen, is in de marge telkens aangegeven met welke termen uit vergelijking (10') van blz. 52 bepaalde termen in (72) en enkele nog volgende formules overeenkomen.

De oplossingen van de vergelijkingen (72) luiden, (hierbij is reeds rekening gehouden met de opmerking na (66), dat  $C_1 = 0$ )

$$kT \Delta \sigma \quad (73) \quad \Sigma_{\pm} = \frac{C}{x^2} \mp$$

$$\mp z_{\pm} CA e^{-x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{xe^x}{12} E(x) \right) -$$



$\sigma \Psi$   
 $\downarrow$ 

$$\begin{aligned}
& - \frac{z_{\pm}^2}{z_+ + z_-} P A e^{-2x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_+ + z_-} B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{20x^4} - \right. \\
& \left. - \frac{1}{30x^3} - \frac{4}{45x^2} + \frac{1}{180x} - \frac{8}{45} - \frac{16xe^{2x}}{45} E(2x) - \frac{1}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} + 1 \right) e^x E(x) \right\} \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}}{z_+ + z_-} P e^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_- - z_+)}{z_+ + z_-} A e^{-x} \left( \frac{7}{4x^2} + \frac{7}{4x} + \frac{1}{2} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_- - z_+)}{z_+ + z_-} B A e^{-x} \left( \frac{1}{6x^2} - \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} + \frac{xe^x}{12} E(x) \right) \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_- - z_+)}{z_+ + z_-} P A e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp C A e^{-x} \left( \frac{1}{3x^2} + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{xe^x}{12} E(x) \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2)}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \right. \\
& \left. - \frac{1}{8} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}(z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2)}{z_+ + z_-} B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{35}{72x^2} + \frac{49}{720x} - \frac{143}{720} - \right. \\
& \left. - \frac{16xe^{2x}}{45} E(2x) + \left( \frac{1}{96x^2} + \frac{1}{96x} - \frac{1}{24} - \frac{x}{48} \right) e^x E(x) + \right. \\
& \left. + \frac{13}{30} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{63}{160} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}(z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2)}{z_+ + z_-} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4x^2} + \right. \\
& \left. + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{1}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \pm
\end{aligned}$$

 $\nu \Delta \Phi$   
 $\downarrow$

$$\begin{aligned}
& \pm \frac{z_{\pm}(z_{+}^2 - z_{+}z_{-} + z_{-}^2)}{z_{+} + z_{-}} BA^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{15x} - \frac{2}{15} - \right. \\
& \left. - \frac{4xe^{2x}}{15} E(2x) + \frac{19}{120} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{9}{40} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm}}{z_{+} + z_{-}} Ge^{-x} \left( \frac{2}{x^2} + \frac{2}{x} + 1 \right) \pm \frac{z_{\pm}}{z_{+} + z_{-}} He^{-x} \left( \frac{1}{3x^2} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{6x} + \frac{1}{6} + \frac{xe^x}{6} E(x) \right) \pm \frac{z_{\pm}}{z_{+} + z_{-}} Je^{-2x} \left\{ \frac{1}{x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{3}{4} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}}{z_{+} + z_{-}} BJe^{-2x} \left\{ \frac{83}{90x^2} + \frac{137}{720x} - \frac{143}{720} - \frac{x}{360} + \right. \\
& \quad \left. + \left( \frac{41}{96x^2} + \frac{41}{96x} + \frac{1}{12} - \frac{17x}{720} - \frac{x^2}{360} \right) e^x E(x) - \frac{16xe^{2x}}{45} E(2x) + \right. \\
& \quad \left. + \frac{5}{12} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^x E(x) - \frac{27}{32} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{1}{x} \right) e^{3x} E(3x) \right\} - \\
& \frac{\partial \nu}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \downarrow \\
& - \frac{z_{\pm}^2}{z_{+} + z_{-}} PAe^{-2x} \frac{1}{4x^2} + \\
& + \frac{z_{\pm}^2}{z_{+} + z_{-}} Ae^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \frac{z_{\pm}^2}{z_{+} + z_{-}} BAe^{-x} \left( \frac{1}{2x^3} - \frac{1}{6x^2} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{12x} - \frac{1}{12} - \frac{xe^x}{12} E(x) \right) - \frac{z_{\pm}^2}{z_{+} + z_{-}} PAe^{-2x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{4x^2} \right) \mp \\
& \mp \frac{z_{\pm}^3}{z_{+} + z_{-}} A^2 e^{-2x} \frac{1}{4x^2} \pm \frac{z_{\pm}^3}{z_{+} + z_{-}} BA^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{5x^4} - \frac{1}{10x^3} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{15x^2} - \frac{1}{15x} + \frac{2}{15} + \frac{4xe^{2x}}{15} E(2x) \right) \mp \\
& \frac{u \nu}{\downarrow} \\
& \mp \frac{z_{\pm} \varrho_{\pm}}{(z_{+} + z_{-}) \varepsilon} UAe^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \pm \\
& \pm \frac{z_{\pm} \varrho_{\pm}}{(z_{+} + z_{-}) \varepsilon} FAe^{-x} \left( \frac{1}{4x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{24} - \frac{xe^x}{24} E(x) \right) \mp
\end{aligned}$$

$$\mp \frac{z_{\pm} q_{\pm}}{(z_{+} + z_{-}) \epsilon} \frac{3DkT}{6\pi\eta\epsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{4x^3} + B \left( \frac{1}{60x^3} + \frac{23}{720x^2} + \frac{1}{180x} - \frac{7}{144} - \frac{4xe^{2x}}{45} E(2x) + \left( \frac{1}{24x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{48} - \frac{x}{240} \right) e^x E(x) \right) \right\}.$$

Hiermee zijn dan de ionenverdeelting ( $\Sigma_{+}$  en  $\Sigma_{-}$ ), de ladingsdichtheid ( $S$ ) en het veldverloop ( $I$ ) om het bewegende deeltje bekend, behoudens de nog nader te bepalen waarden van de integratieconstanten  $P$  uit (70), resp. (63),  $B$  uit (71), resp. (61'), en  $C$  uit (73), resp. (66). Deze moeten bepaald worden uit de randvoorwaarden aan de grens van bol en vloeistof. (De randvoorwaarden in het oneindige zijn al gebruikt om de waarden van de constanten  $Q$  uit (63),  $B_1$  uit (61) en  $C_1$  uit (66) vast te leggen).

### I. *Het in rekening brengen van de randvoorwaarden.*

Uit de randvoorwaarden 4, 5 en 6 van blz. 20 kan het veld binnen de bol bepaald worden benevens één betrekking tusschen de constanten  $P$ ,  $B$  en  $C$ .

Indien de potentiaal binnen de bol ( $\Phi_i + \Psi_i$ ) genoemd wordt en de ladingsdichtheid op het boloppervlak  $\alpha = \frac{ne_i}{4\pi a^2}$ , kunnen deze randvoorwaarden gemakkelijk in formule gebracht worden

$$\text{voorw. 4.} \quad (\Phi + \Psi)_{r=a} = (\Phi_i + \Psi_i)_{r=a}$$

$$\text{voorw. 5.} \quad D \left( \frac{\partial}{\partial r} (\Phi + \Psi) \right)_{r=a} = D_i \left( \frac{\partial}{\partial r} (\Phi_i + \Psi_i) \right)_{r=a} + 4\pi\alpha.$$

$$\text{Daar in de rusttoestand } D \left( \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right)_{r=a} = D_i \left( \frac{\partial \Psi_i}{\partial r} \right)_{r=a} + 4\pi\alpha \text{ en}$$

$\Psi_i = \Psi_a = \zeta$  (vgl. ook (47)) kunnen voorw. 4 en 5 gereduceerd worden tot

$$(74) \quad \Phi_{r=a} = (\Phi_i)_{r=a} \text{ en } D \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_{r=a} = D_i \left( \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} \right)_{r=a}.$$

Binnen de bol is de ladingsdichtheid overal gelijk nul, dus

$$\Delta \Phi_i = 0.$$

De potentiaal binnen de bol wordt dus gegeven door

$$(75) \quad \Phi_i = -X \left( Lr + \frac{M}{r^2} \right) \cos \vartheta.$$

De coëfficiënt  $M$  moet nul zijn, omdat anders in het middelpunt van de bol de potentiaal oneindig groot zou worden (randvoorw. 6 blz. 20), dus

$$(76) \quad \Phi_i = -XLr \cos \vartheta.$$

Uit (76), (74) en (17) volgt dan onmiddellijk

$$(77) \quad \begin{aligned} La = R_a \text{ en } D \left( \frac{dR}{dr} \right)_{r=a} &= D_i L \text{ of} \\ D \left( \frac{dR}{dr} \right)_{r=a} &= D'_i \frac{R_a}{a}. \end{aligned}$$

Na invoeren van de nieuwe variabelen  $x = \kappa r$  en  $I = \kappa R$  volgt uit (77)

$$(77') \quad D \left( \frac{dI}{dx} \right)_{x=\kappa a} = D'_i \left( \frac{I}{x} \right)_{x=\kappa a}.$$

Door in (77') de waarde van  $I$  uit (71) in te vullen, vinden we één betrekking, waaraan de drie constanten  $P$ ,  $B$  en  $C$  moeten voldoen.

De beide andere grensvoorwaarden (7 en 8 op blz. 20) zeggen iets over het transport van ladingdragers (ionen) naar het grensvlak. We zullen ons hierbij voorloopig bepalen tot een *isoleerende* bol om in hoofdstuk VI nog terug te komen op de berekening van de E.S. van een geleidende bol. Bij een isoleerende bol moet in de stationnaire toestand het transport van anionen en kationen door de grens bol-vloeistof nul zijn. Volgens formule (5) wordt het ionen-transport bepaald door de vectoren  $t_+$  en  $t_-$ . Op de grens van bol en vloeistof moeten de  $r$ -componenten van deze vectoren dus verdwijnen.

$$\begin{aligned} r\text{-comp. van} \left( -\frac{n_+ z_+ \varepsilon}{\varrho_+} \text{grad} (\Phi + \Psi) - \frac{kT}{\varrho_+} \text{grad} n_+ + n_+ u \right) &= 0 \text{ en} \\ r\text{-comp. van} \left( +\frac{n_- z_- \varepsilon}{\varrho_-} \text{grad} (\Phi + \Psi) - \frac{kT}{\varrho_-} \text{grad} n_- + n_- u \right) &= 0. \end{aligned}$$

Door gebruik te maken van de betrekkingen

$$(7) \quad n_{\pm} = v_{\pm} + \sigma_{\pm}$$

$$(9) \quad v_{\pm} = v_{+0} e^{\mp \frac{z_{\pm} \epsilon \psi}{kT}},$$

en rekening te houden met het feit, dat  $u$  aan de rand van de bol nul wordt, en dat termen evenredig met  $\sigma$  grad  $\Phi$  verwaarloosd mogen worden, kunnen de randvoorwaarden geschreven worden

$$(78) \quad \left\{ \mp \frac{v_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\rho_{\pm}} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \mp \frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \epsilon}{\rho_{\pm}} \frac{d\Psi}{dr} - \frac{kT}{\rho_{\pm}} \frac{\partial \sigma_{\pm}}{\partial r} \right\}_{r=a} = 0.$$

Door invoeren van de nieuwe variabelen  $x$  (51),  $y$  (52),  $I$  (58) en  $\Sigma_{\pm}$  (58) kunnen deze betrekkingen getransformeerd worden tot

$$(79) \quad \left\{ e^{\mp z_{\pm} y} \frac{dI}{dx} - (z_{+} + z_{-}) \Sigma_{\pm} \frac{dy}{dx} \mp \frac{z_{+} + z_{-}}{z_{\pm}} \frac{d\Sigma_{\pm}}{dx} \right\}_{x=\kappa a} = 0,$$

hetgeen na ontwikkelen van de  $e$ -machten levert

$$(79') \quad \left\{ \left( 1 \mp z_{\pm} \frac{Ae^{-x}}{x} + \frac{z_{\pm}^2}{2} \frac{A^2 e^{-2x}}{x^2} \right) \frac{dI}{dx} + \right. \\ \left. + (z_{+} + z_{-}) \Sigma_{\pm} Ae^{-x} \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \mp \frac{z_{+} + z_{-}}{z_{\pm}} \frac{d\Sigma_{\pm}}{dx} \right\}_{x=\kappa a} = 0.$$

In deze betrekkingen worden nu de waarden van  $I$  uit (71) en  $\Sigma_{+}$  en  $\Sigma_{-}$  uit (73) ingevuld, waarbij alle termen, die evenredig met de derde of hoogere machten van  $\frac{Ae^{-x}}{x}$  zijn, weer verwaarloosd worden<sup>56</sup>.

Bij het uitwerken vallen vele termen, ontstaan uit de term  $\frac{dI}{dx}$ , weg tegen die, ontstaan uit de term  $\mp \frac{z_{+} + z_{-}}{z_{\pm}} \frac{d\Sigma_{\pm}}{dx}$ <sup>57</sup>, hetgeen

<sup>56</sup> Hierbij is er rekening mee gehouden, dat de constanten  $C$ ,  $U$ ,  $G$ ,  $F$  en  $H$  zelf ook van de orde  $\frac{Ae^{-x}}{x}$  zijn.

<sup>57</sup> Immers uit (59) blijkt, dat  $I$  een term  $x \int \frac{dx}{x^4} \int x^3 S dx$ , en  $\Sigma_{\pm}$  een term  $\pm \frac{z_{\pm}}{z_{+} + z_{-}} x \int \frac{dx}{x^4} \int x^3 S dx$  bevat, welke twee termen elkaar in (79') juist compenseeren.

de formulering van de grensvoorwaarden aanmerkelijk beknopter maakt. Overeenkomstig de op blz. 61 ingevoerde benadering zijn termen evenredig met  $(z_- - z_+) A^2 e^{-2x}$  weer weggelaten. Uit (79') zijn op deze wijze de volgende betrekkingen afgeleid, waarin voor  $x$  de waarde  $\kappa a$  ingevuld moet worden.

$$\begin{aligned}
 (80) \quad 0 = & 1 - \frac{2B}{x^3} \mp z_{\pm} A e^{-x} \left( \frac{1}{x} - \frac{2B}{x^4} \right) + \frac{z_{\pm}^2}{2} A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{2B}{x^5} \right) \pm \\
 & \pm z_{\pm} P A e^{-2x} \left( \frac{2}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) \\
 & + (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left( \frac{1}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) \pm z_{\pm} P A e^{-2x} \left( \frac{1}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + \\
 & + z_{\pm} A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
 & - z_{\pm}^2 B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^5} + \frac{1}{3x^4} - \frac{1}{12x^3} \dots - \right. \\
 & \left. - \frac{1}{12x} - \left( \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} \pm \frac{z_+ + z_-}{z_{\pm}} \frac{2C}{x^3} - \\
 & - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{5}{6x^3} + \frac{1}{12x^2} - \frac{1}{12x} - \frac{e^x}{12} E(x) \right) \mp \\
 & \mp z_{\pm} P A e^{-2x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\
 & - z_{\pm}^2 A^2 e^{-2x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + \\
 & + z_{\pm}^2 B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{5x^5} + \frac{1}{5x^4} - \frac{29}{180x^3} - \frac{4}{45x^2} + \frac{17}{180x} + \frac{16e^{2x}}{45} E(2x) - \right. \\
 & \left. - \left( \frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} \mp \\
 & \mp z_{\pm} P A e^{-2x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) \pm z_{\pm} A e^{-x} \left( \frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) \mp \\
 & \mp z_{\pm} B A e^{-x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) \mp \\
 & \mp z_{\pm} P A e^{-2x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{3}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) - z_{\pm}^2 A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + z_{\pm}^2 B A^2 e^{-2x} \left( \frac{4}{5x^5} + \frac{1}{10x^4} - \frac{1}{15x^3} + \frac{1}{15x^2} - \frac{2}{15x} - \frac{4e^2}{15} E(2x) \right) - \\
uv & - \frac{\varrho_{\pm}}{\varepsilon} U A e^{-x} \left( \frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\
& + \frac{\varrho_{\pm}}{\varepsilon} F A e^{-x} \left( \frac{3}{4x^4} + \frac{1}{12x^3} - \frac{1}{24x^2} + \frac{1}{24x} + \frac{e^x}{24} E(x) \right) - \\
& - \frac{\varrho_{\pm}}{\varepsilon} \frac{3DkT}{6\pi\eta\varepsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{4x^4} + \frac{1}{2x^3} + B \left( \frac{1}{20x^4} + \frac{1}{18x^3} + \frac{1}{36x^2} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{23}{720x} - \frac{1}{240} + \frac{4e^{2x}}{45} E(2x) + \left( \frac{1}{12x^3} + \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{60} - \frac{x}{240} \right) e^x E(x) \right\} \right\}.
\end{aligned}$$

Het blijkt, dat ook alle termen evenredig met  $PAe^{-2x}$  tegen elkaar wegvallen, zoodat de twee constanten  $B$  en  $C$  uit de twee betrekkingen (80) bepaald kunnen worden. Met behulp van de derde randvoorwaarde (77) kan dan ook  $P$  berekend worden.

Teneinde voor  $B$  en  $C$  een meer overzichtelijke formuleering te krijgen, trekken we de twee vergelijkingen (80) van elkaar af en vinden dan,

$$\begin{aligned}
(81) \quad 0 = & - (z_+ + z_-) \frac{Ae^{-x}}{x} + (z_+ + z_-) B A e^{-x} \frac{2}{x^4} + \frac{(z_+ + z_-)^2 2C}{z_+ z_- x^3} + \\
& + (z_+ + z_-) \frac{Ae^{-x}}{x} \left( \frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - \\
& - (z_+ + z_-) B A e^{-x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) + \\
& + \left( \text{termen van de orde } \frac{e^{-2x}}{x^2} \right).
\end{aligned}$$

Het is niet noodig de termen van de orde  $\frac{e^{-2x}}{x^2}$  nader uit te werken, daar  $C$  in de uiteindelijke electrophoreseformule slechts in eerste benadering bekend behoeft te zijn. Uit (81) volgt, na substitueeren van  $x = \kappa a$

$$\begin{aligned}
(82) \quad C = & - \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{A e^{-\kappa a}}{\kappa a} \left\{ \kappa a + \kappa^2 a^2 + \right. \\
& \left. + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^3 a^3}{8} - \frac{\kappa^4 a^4}{24} + \frac{\kappa^5 a^5}{48} - \frac{\kappa^6 a^6}{48} - \frac{\kappa^7 a^7 e^{\kappa a}}{48} E(\kappa a) \right) \right\}.
\end{aligned}$$

Ofschoon deze vorm geldig is voor elke waarde van  $\kappa a$ , is ze voor berekening niet geschikt, wanneer  $\kappa a$  veel grooter is dan 5. Om ook voor groote waarden van  $\kappa a$  de vorm

$$\frac{\kappa^3 a^3}{8} - \frac{\kappa^4 a^4}{24} + \frac{\kappa^5 a^5}{48} - \frac{\kappa^6 a^6}{48} - \frac{\kappa^7 a^7 e^{\kappa a}}{48} E(\kappa a)$$

met voldoende nauwkeurigheid te kunnen berekenen, wordt gebruik gemaakt van de op blz. 49 genoemde reeksontwikkeling voor  $E(x)$ . Met behulp van deze reeksontwikkeling wordt dan voor  $C$  de formule (82') gevonden, die voor groote waarden van  $\kappa a$  geldig is.

$$(82') C = -\frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{A e^{-\kappa z}}{\kappa a} \left\{ \kappa^2 a^2 + \kappa a + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^2 a^2}{2} - \frac{5\kappa a}{2} + 15 - \frac{105}{\kappa a} + \dots \right) \right\}$$

Omdat van  $B$  wél de bijdragen van de orde  $\frac{e^{-2x}}{x^2}$  bekend moeten zijn, worden de vergelijkingen (80) met  $\frac{z_+}{z_+ + z_-}$  (kationen) resp.  $\frac{z_-}{z_+ + z_-}$  (anionen) vermenigvuldigd en bij elkaar geteld, waardoor de term  $\pm \frac{z_+ + z_-}{z_{\pm}} \frac{2C}{x^3}$ , die een onzekerheid van de orde  $\frac{e^{-2x}}{x^2}$  bevat, wegvalt. Zoo ontstaat de betrekking

$$(83) 0 = 1 - \frac{2B}{x^3} + (z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{1}{x} - \frac{2B}{x^4} \right) + \\ + \frac{z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2}{2} A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{x^2} - \frac{2B}{x^5} \right) + \\ + (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left( \frac{1}{x^4} + \frac{1}{x^3} \right) \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) - \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{1}{2x^5} + \frac{1}{3x^4} - \frac{1}{12x^3} \dots - \right. \\ \left. - \frac{1}{12x} - \left( \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} - (z_+ + z_-) C A e^{-x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{5}{6x^3} + \dots \right)$$



$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{12x^2} - \frac{1}{12x} - \frac{e^x}{12} E(x) - \\
& - (z_+^2 - z_+z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{2}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + \\
& + (z_+^2 - z_+z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{5x^5} + \frac{1}{5x^4} - \frac{29}{180x^3} - \frac{4}{45x^2} + \right. \\
& + \frac{17}{180x} + \frac{16e^{2x}}{45} E(2x) - \left. \left( \frac{1}{6x^3} + \frac{1}{6x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{1}{12} \right) e^x E(x) \right\} - \\
& - (z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\
& + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left( \frac{3}{2x^4} + \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) - \\
& - (z_+^2 - z_+z_- + z_-^2) A^2 e^{-2x} \left( \frac{1}{2x^3} + \frac{1}{2x^2} \right) + \\
& + (z_+^2 - z_+z_- + z_-^2) B A^2 e^{-2x} \left( \frac{4}{5x^5} + \frac{1}{10x^4} - \frac{1}{15x^3} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{15x^2} - \frac{2}{15x} - \frac{4e^{2x}}{15} E(2x) \right) - \\
& - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} U A e^{-x} \left( \frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) + \\
& + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} F A e^{-x} \left( \frac{3}{4x^4} + \frac{1}{12x^3} - \frac{1}{24x^2} + \frac{1}{24x} + \frac{e^x}{24} E(x) \right) - \\
& - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{3DkT}{6\pi\eta\varepsilon} A^2 e^{-2x} \left\{ \frac{3}{4x^4} + \frac{1}{2x^3} + B \left( \frac{1}{20x^4} + \frac{1}{18x^3} + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{1}{36x^2} + \frac{23}{720x} - \frac{1}{240} + \frac{4e^{2x}}{45} E(2x) + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \left( \frac{1}{12x^3} + \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{24x} - \frac{1}{60} - \frac{x}{240} \right) e^x E(x) \right\} -
\end{aligned}$$

Door nu voor  $x$   $\kappa a$ , voor  $C$  de waarde uit (82') en voor  $U$  en  $F$  de waarden uit (67') in te vullen en de gelijksoortige termen bij elkaar te nemen, kunnen we de volgende betrekking opschrijven, waaruit  $B$  te berekenen is:

$$\begin{aligned}
(84)^{58} \frac{2B}{\kappa^3 a^3} & \left\{ 1 + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{1}{4} - \frac{\kappa a}{12} + \frac{\kappa^2 a^2}{24} - \frac{\kappa^3 a^3}{24} - \frac{\kappa^4 a^4 e^{\kappa a}}{24} E(\kappa a) \right) + \right. \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left( \frac{1}{20} + \frac{\kappa a}{60} + \frac{13 \kappa^2 a^2}{180} + \frac{\kappa^3 a^3}{90} - \frac{\kappa^4 a^4}{45} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{2 \kappa^5 a^5 e^{2 \kappa a}}{45} E(2 \kappa a) + \left( \frac{\kappa^2 a^2}{12} + \frac{\kappa^3 a^3}{12} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right) - \\
& - z_+ z_- y_a^2 \left( \frac{1}{2 \kappa^3 a^3} - \frac{1}{6 \kappa^2 a^2} + \frac{1}{12 \kappa a} - \frac{1}{12} - \frac{\kappa a e^{\kappa a}}{12} E(\kappa a) \right) \times \\
& \quad \times \left( \frac{\kappa^3 a^3}{8} - \frac{\kappa^4 a^4}{24} + \frac{\kappa^5 a^5}{48} - \frac{\kappa^6 a^6}{48} - \frac{\kappa^7 a^7 e^{\kappa a}}{48} E(\kappa a) \right) + \\
& + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left( \frac{2}{\kappa^2 a^2} + \frac{2}{\kappa a} + 1 \right) \left( \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5 \kappa^3 a^3}{48} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \left( \frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right) - \\
& - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left( \frac{3}{4 \kappa^3 a^3} + \frac{1}{12 \kappa^2 a^2} - \frac{1}{24 \kappa a} + \frac{1}{24} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{\kappa a e^{\kappa a}}{24} E(\kappa a) \right) \left( \frac{\kappa^4 a^4}{10} - \frac{\kappa^5 a^5}{40} + \frac{\kappa^6 a^6}{120} - \frac{\kappa^7 a^7}{240} + \frac{\kappa^8 a^8}{240} + \frac{\kappa^9 a^9 e^{\kappa a}}{240} E(\kappa a) \right) + \\
& + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left( \frac{3 \kappa a}{40} + \frac{\kappa^2 a^2}{12} + \frac{\kappa^3 a^3}{24} + \frac{23 \kappa^4 a^4}{480} - \frac{\kappa^5 a^5}{160} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{2 \kappa^5 a^5 e^{2 \kappa a}}{15} E(2 \kappa a) + \left( \frac{\kappa^2 a^2}{8} + \frac{\kappa^3 a^3}{8} + \frac{\kappa^4 a^4}{16} - \frac{\kappa^5 a^5}{40} - \frac{\kappa^6 a^6}{160} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right) \left. \right\} = \\
& = 1 - \\
& - (z_- - z_+) y \left( \frac{2}{\kappa^2 a^2} + \frac{2}{\kappa a} \right) - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left( \frac{1}{2 \kappa^2 a^2} + \frac{1}{2 \kappa a} \right) + \\
& + z_+ z_- y_a^2 \left( \frac{1}{2 \kappa^3 a^3} - \frac{1}{6 \kappa^2 a^2} + \frac{1}{12 \kappa a} - \frac{1}{12} - \frac{\kappa a e^{\kappa a}}{12} E(\kappa a) \right) (\kappa a + \kappa^2 a^2) -
\end{aligned}$$

$^{58} y_a = \frac{A e^{-\kappa a}}{\kappa a}$ . De hogere termen uit (55b) mogen hier verwaarloosd worden.

$\frac{\partial \nu}{\partial r} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r} \cdot \sigma \Psi$

verschillende

24 v  
↓

$$\begin{aligned}
 & - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left( \frac{2}{\kappa^2 a^2} + \frac{2}{\kappa a} + 1 \right) + \\
 & + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left( \frac{3}{4\kappa^3 a^3} + \frac{1}{12\kappa^2 a^2} - \frac{1}{24\kappa a} + \frac{1}{24} + \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\kappa a e^{\kappa a}}{24} E(\kappa a) \right) (3\kappa a + 3\kappa^2 a^2 + \kappa^3 a^3) - \\
 & - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left( \frac{9}{4\kappa^2 a^2} + \frac{3}{2\kappa a} \right).
 \end{aligned}$$

Ook nu is het weer gewenscht, gebruik te maken van de reeksontwikkeling voor  $E(x)$  om  $B$  bij groote  $\kappa a$  te kunnen berekenen. Hiervoor wordt dan gevonden:

$$\begin{aligned}
 (84') \quad & \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ 1 + (z_- - z_+) y a \left( \frac{1}{\kappa a} - \frac{5}{\kappa^2 a^2} + \frac{30}{\kappa^3 a^3} - \frac{210}{\kappa^4 a^4} \dots \right) + \right. \\
 & + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y a^2 \left( \frac{1}{4\kappa a} - \frac{5}{4\kappa^2 a^2} + \frac{57}{8\kappa^3 a^3} - \frac{93}{2\kappa^4 a^4} \dots \right) - \\
 & - z_+ z_- y a^2 \left( \frac{2}{\kappa^4 a^4} - \frac{10}{\kappa^5 a^5} + \frac{60}{\kappa^6 a^6} - \frac{420}{\kappa^7 a^7} \dots \right) \times \\
 & \quad \times \left( \frac{\kappa^2 a^2}{2} - \frac{5\kappa a}{2} + 15 - \frac{105}{\kappa a} \dots \right) + \\
 & + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left( 1 + \frac{2}{\kappa a} + \frac{2}{\kappa^2 a^2} \right) \times \\
 & \quad \times \left( \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) - \\
 & - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left( \frac{1}{\kappa^3 a^3} - \frac{1}{\kappa^4 a^4} + \frac{5}{\kappa^5 a^5} - \frac{30}{\kappa^6 a^6} \dots \right) \times \\
 & \quad \times \left( \frac{\kappa^3 a^3}{2} - 3\kappa^2 a^2 + 21\kappa a - 168 \dots \right) + \\
 & + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left( \frac{3}{4\kappa a} - \frac{9}{\kappa^2 a^2} + \frac{765}{8\kappa^3 a^3} - \frac{2091}{2\kappa^4 a^4} \dots \right) \left. \right\} =
 \end{aligned}$$

= 1 —

$$\begin{aligned}
 & - (z_- - z_+) y_a \left( \frac{2}{\kappa a} + \frac{2}{\kappa^2 a^2} \right) - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left( \frac{1}{2\kappa a} + \frac{1}{2\kappa^2 a^2} \right) + \\
 & + z_+ z_- y_a^2 \left( \frac{2}{\kappa^4 a^4} - \frac{10}{\kappa^5 a^5} + \frac{60}{\kappa^6 a^6} - \frac{420}{\kappa^7 a^7} \dots \right) (\kappa^2 a^2 + \kappa a) - \\
 & - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left( 1 + \frac{2}{\kappa a} + \frac{2}{\kappa^2 a^2} \right) + \\
 & + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left( \frac{1}{\kappa^3 a^3} - \frac{1}{\kappa^4 a^4} + \frac{5}{\kappa^5 a^5} - \frac{30}{\kappa^6 a^6} \dots \right) \times \\
 & \quad \times (\kappa^3 a^3 + 3\kappa^2 a^2 + 3\kappa a) - \\
 & - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_+) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left( \frac{3}{2\kappa a} + \frac{9}{4\kappa^2 a^2} \right).
 \end{aligned}$$

Uit (84) en (84') blijkt, dat voor zeer kleine  $y_a$  (dus voor zeer kleine  $\zeta$ )  $\frac{2B}{\kappa^3 a^3}$  ongeveer 1 is (overeenkomstig de waarde bij HENRY<sup>39</sup>) en dat bij grotere  $y_a$  daarbij correctietermen evenredig met  $y_a$  en  $y_a^2$  komen.

Het is nog de moeite waard en het kan verhelderend werken, om uit de formule voor  $B$ , die, zooals we nog zullen zien, direct met het moment in de dubbellaag en de diëlectrische constante van het sol samenhangt, die termen te lichten, die voor  $\kappa a \rightarrow 0$  en  $\kappa a \rightarrow \infty$  de belangrijkste bijdragen geven. We vinden dan

(85a) Voor  $\kappa a \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} = 1 - (z_- - z_+) y_a \frac{2}{\kappa^2 a^2} - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left( \frac{1}{2\kappa^2 a^2} + \frac{1}{2\kappa a} \right) + \\
 + z_+ z_- y_a^2 \left( \frac{1}{2\kappa^2 a^2} + \frac{1}{3\kappa a} \right) - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \frac{2}{\kappa^2 a^2}.
 \end{aligned}$$

(85b) Voor  $\kappa a \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned}
 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} = 1 - (z_- - z_+) y_a \frac{3}{\kappa a} - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{3}{4\kappa a} + \\
 + z_+ z_- y_a^2 \frac{3}{\kappa^2 a^2} - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \frac{9}{4\kappa a}.
 \end{aligned}$$

De factor  $\frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon}$  heeft een waarde van ongeveer 0,1 — 0,5. Het blijkt dus dat de correctietermen op  $B$  in  $\kappa a$  alle van dezelfde orde zijn, en dat het dus inderdaad noodig is geweest met al deze termen rekening te houden.

Nu de waarden van de constanten  $B$  en  $C$  bekend zijn, kan met behulp van (77) ook de waarde van  $P$  berekend worden. Volledigheidshalve zullen we deze berekening uitvoeren, ofschoon de waarde van  $P$  niet bekend behoeft te zijn om de E.S. te kunnen uitrekenen. Vgl. blz. 81.

Hiertoe wordt  $I$  (uit (71)) in (77) ingevuld. Het blijkt daarbij voldoende te zijn alleen met de termen van 0<sup>e</sup> en 1<sup>e</sup> benadering rekening te houden en dus alle bijdragen evenredig met  $y_a^2$  te verwaarloozen. Zoo wordt gevonden:

$$D \left\{ 1 - \frac{2B}{x^3} - P e^{-x} \left( \frac{2}{x^3} + \frac{2}{x^2} + \frac{1}{x} \right) - (z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{7}{2x^3} + \frac{7}{2x^2} + \frac{7}{4x} + \frac{1}{2} \right) - (z_- - z_+) B A e^{-x} \left( \frac{1}{3x^3} + \frac{1}{12x^2} - \frac{1}{12x} - \frac{e^x}{12} E(x) \right) \right\}_{x=\kappa a} =$$

$$= D_i \left\{ 1 + \frac{B}{x^3} + P e^{-x} \left( \frac{1}{x^3} + \frac{1}{x^2} \right) + (z_- - z_+) A e^{-x} \left( \frac{7}{4x^3} + \frac{7}{4x^2} + \frac{1}{2x} \right) + (z_- - z_+) B A e^{-x} \left( \frac{1}{6x^3} - \frac{1}{12x^2} + \frac{1}{12x} + \frac{e^x}{12} E(x) \right) \right\}_{x=\kappa a}$$

Voor  $\frac{2B}{\kappa^3 a^3}$  wordt volgens (84) in 1<sup>e</sup> benadering ingevuld

$$\frac{2B}{\kappa^3 a^3} = 1 - (z_- - z_+) y_a \left( \frac{2}{\kappa^2 a^2} + \frac{2}{\kappa a} + \frac{1}{4} - \frac{\kappa a}{12} + \frac{\kappa^2 a^2}{24} - \frac{\kappa^3 a^3}{24} - \frac{\kappa^4 a^4 e^{\kappa a}}{24} E(\kappa a) \right).$$

Dan vinden we voor  $P$ :

$$(86) \quad \frac{P e^{-\kappa a}}{\kappa a} = - \frac{D (z_- - z_+) y_a \left( \frac{3}{2\kappa^2 a^2} + \frac{3}{2\kappa a} + \frac{3}{2} + \frac{3\kappa a}{4} \right)}{D \left( \frac{2}{\kappa^2 a^2} + \frac{2}{\kappa a} + 1 \right) + D_i \left( \frac{1}{\kappa^2 a^2} + \frac{1}{\kappa a} \right)} -$$

$$- \frac{D_i \left\{ \frac{3}{2} + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{3}{4\kappa^2 a^2} + \frac{3}{4\kappa a} + \frac{3}{8} + \frac{\kappa a}{8} - \frac{\kappa^2 a^2}{16} + \frac{\kappa^3 a^3}{16} + \frac{\kappa^4 a^4 e^{\kappa a}}{16} E(\kappa a) \right) \right\}}{D \left( \frac{2}{\kappa^2 a^2} + \frac{2}{\kappa a} + 1 \right) + D_i \left( \frac{1}{\kappa^2 a^2} + \frac{1}{\kappa a} \right)}$$

Benadering voor groote  $\kappa a$

$$(86') \quad \frac{Pe^{-\kappa a}}{\kappa^2 a^2} = \frac{D(z_- - z_+) y_a \left( \frac{3\kappa a}{4} + \frac{3}{2} + \frac{3}{2\kappa a} + \frac{3}{2\kappa^2 a^2} \right)}{D \left( \kappa a + 2 + \frac{2}{\kappa a} \right) + D_i \left( 1 + \frac{1}{\kappa a} \right)} - \frac{D_i \left\{ \frac{3}{2} + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{3}{4} - \frac{3}{4\kappa a} + \frac{33}{4\kappa^2 a^2} - \frac{45}{\kappa^3 a^3} \dots \right) \right\}}{D \left( \kappa a + 2 + \frac{2}{\kappa a} \right) + D_i \left( 1 + \frac{1}{\kappa a} \right)}$$

Aangezien wel steeds  $D \gg D_i$  is, is voor kleine resp. voor groote  $\kappa a$   $\frac{Pe^{-\kappa a}}{\kappa a}$  van de orde  $y_a$  resp. van de orde  $y_a \kappa a$ .

### C - DE ELECTROPHORESEFORMULE

Ten slotte moet nu uit de vergelijking

$$(87) \quad \frac{U}{X} = \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \int_{\frac{z_-}{2}}^{\frac{\kappa a}{2}} \left\{ \frac{I}{x} \frac{dy}{dx} - 2x \int_{\frac{z_-}{2}}^x \left( \frac{1}{x^2} \frac{dI}{dx} - \frac{I}{x^3} \right) \frac{dy}{dx} dx \right\} dx$$

na invullen van  $I$  uit (71) en  $y$  uit (55b) en rekening houdend met de in (82), (84) en (86) gevonden waarden voor de integratieconstanten  $C$  en  $B$  en  $P$  de definitieve electrophorseformule berekend worden. Hierbij wordt rekening gehouden met alle termen van de 1<sup>e</sup> en 2<sup>e</sup> benadering (evenredig met  $y_a$  en met  $y_a^2$ ) terwijl de termen van de 3<sup>e</sup> benadering (evenredig met  $y_a^3$ ) gedeeltelijk meegerekend worden, n.l. voor zoover ze voor een symmetrisch electrolyt niet nul worden. Dus termen evenredig met  $(z_- - z_+) y_a^3$  en  $(z_- - z_+)^2 y_a^3$  worden weggelaten.

Bij het uitwerken der integraties ontstaan 2 termen evenredig met  $(z_- - z_+) Pe^{-\kappa a} y_a^2$ , die juist tegen elkaar wegvallen. Bovendien zijn deze termen elk op zich zelf reeds evenredig met  $(z_- - z_+) y_a^3$  (vgl. (86)), zoodat ze verwaarloosd mochten worden. Het blijkt dus, dat, ten minste in de door ons doorgerekende benadering, de waarde van de constante  $P$  geen invloed heeft op de E.S.

(88) geeft het resultaat van de berekening van  $U$ . Teneinde het verband met de electrophoreseformule van HENRY duidelijk te

doen uitkomen, is hierbij voor  $\frac{kTy_a}{\varepsilon}$  de waarde  $\zeta$  gesubstitueerd, terwijl het verband tusschen  $y_a$  en  $A$  uit (55b) is afgeleid.

In de marge is aangegeven uit welke termen van  $I$  de verschillende termen van (88) zijn ontstaan en tevens, indien dat zin had, met welke stukken van (10') van blz. 52 de termen van (88) overeenkomen.

$$\begin{aligned}
 & I = x \text{ volledig} \\
 & I = \frac{B}{x^2} \\
 & \text{1e ben } y \text{ (55)} \\
 (88) \quad \frac{U}{X} &= \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ 1 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^3 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \right. \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. \left. - \left( \frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right\} + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad + (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa a e^{\kappa a}}{4} E(\kappa a) - \frac{\kappa a e^{3\kappa a}}{4} E(3\kappa a) \right\} \times \\
 & \qquad \qquad \qquad \times \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^3 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \left( \frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right\} + \\
 & \qquad \qquad \qquad + (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{60} - \frac{7\kappa^3 a^3}{240} + \frac{193\kappa^4 a^4}{1440} + \frac{17\kappa^5 a^5}{1440} - \frac{83\kappa^6 a^6}{2880} + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \left( \frac{7\kappa^5 a^5}{24} - \frac{83\kappa^7 a^7}{1440} \right) e^{2\kappa a} E(2\kappa a) - \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. - \left( \frac{\kappa^3 a^3}{64} - \frac{5\kappa^4 a^4}{192} - \frac{\kappa^5 a^5}{384} + \frac{\kappa^6 a^6}{384} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \left( \frac{\kappa^3 a^3}{64} - \frac{5\kappa^4 a^4}{192} - \frac{\kappa^5 a^5}{384} + \frac{\kappa^6 a^6}{384} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) + \right. \\
 & \qquad \qquad \qquad \left. + \left( \frac{\kappa^5 a^5}{32} - \frac{\kappa^7 a^7}{384} \right) e^{2\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-x} E(x)}{x} dx - \left( \frac{\kappa^5 a^5}{32} - \frac{\kappa^7 a^7}{384} \right) e^{2\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^x E(3x)}{x} dx \right\} + \\
 & \qquad \qquad \qquad + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2 e^{4\kappa a}}{3} E(4\kappa a) - \frac{\kappa^2 a^2 e^{2\kappa a}}{6} E(2\kappa a) \right\} \times \\
 & \qquad \qquad \qquad \times \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^3 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \left( \frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right\} + \\
 & I = \frac{B}{x^2} \\
 & \text{3e ben } y \text{ (55)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{288} - \frac{\kappa^3 a^3}{160} + \frac{3\kappa^4 a^4}{640} - \right. \\
& - \frac{427\kappa^5 a^5}{5760} - \frac{59\kappa^6 a^6}{11520} + \frac{79\kappa^7 a^7}{3840} - \left. \left( \frac{15\kappa^6 a^6}{64} - \frac{79\kappa^8 a^8}{1280} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) + \right. \\
& + \left( \frac{\kappa^4 a^4}{96} - \frac{5\kappa^5 a^5}{288} - \frac{\kappa^6 a^6}{576} + \frac{\kappa^7 a^7}{576} \right) e^{2\kappa a} E(2\kappa a) - \\
& - \left( \frac{\kappa^4 a^4}{48} + \frac{5\kappa^5 a^5}{144} - \frac{\kappa^6 a^6}{288} - \frac{\kappa^7 a^7}{288} \right) e^{4\kappa a} E(4\kappa a) + \\
& + \left. \left( \frac{\kappa^6 a^6}{24} - \frac{\kappa^8 a^8}{288} \right) e^{3\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^x E(4x)}{x} dx - \left( \frac{\kappa^6 a^6}{48} - \frac{\kappa^8 a^8}{576} \right) e^{3\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-x} E(2x)}{x} dx \right\} + \\
& + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{1}{8} - \frac{\kappa a}{4} - \frac{\kappa^2 a^2 e^{2\kappa a}}{2} E(2\kappa a) \right) - \\
& - (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^2 a^2}{120} - \frac{\kappa^3 a^3}{40} - \frac{\kappa^4 a^4}{90} + \frac{\kappa^5 a^5}{90} - \frac{\kappa^6 a^6}{45} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{\kappa^4 a^4 e^{\kappa a}}{24} E(\kappa a) - \frac{2\kappa^7 a^7 e^{2\kappa a}}{45} E(2\kappa a) \right) - \\
& - z_+ z_- y_a^2 \left\{ \kappa a + \kappa^2 a^2 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^3 a^3}{8} - \frac{\kappa^4 a^4}{24} + \frac{\kappa^5 a^5}{48} - \frac{\kappa^6 a^6}{48} - \right. \right. \\
& \quad \left. - \frac{\kappa^7 a^7 e^{\kappa a}}{48} E(\kappa a) \right\} \left\{ \frac{1}{60\kappa a} - \frac{1}{120} + \frac{31\kappa a}{180} - \frac{\kappa^2 a^2}{180} + \frac{\kappa^3 a^3}{90} + \frac{\kappa a e^{\kappa a}}{12} E(\kappa a) + \right. \\
& \quad \left. + \left( \frac{\kappa^2 a^2}{3} + \frac{\kappa^4 a^4}{45} \right) e^{2\kappa a} E(2\kappa a) \right\} + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \left\{ \frac{1}{60} - \frac{\kappa a}{80} + \frac{89\kappa^2 a^2}{720} + \frac{\kappa^3 a^3}{480} - \frac{\kappa^4 a^4}{160} + \right. \\
& \quad \left. + \left( \frac{\kappa^2 a^2}{12} + \frac{3\kappa^3 a^3}{8} - \frac{3\kappa^5 a^5}{160} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) \right\} - \\
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{960} - \frac{7\kappa^3 a^3}{2880} - \frac{97\kappa^4 a^4}{11520} - \frac{131\kappa^5 a^5}{1280} + \right.
\end{aligned}$$

I  
 hoogere  
 termen  
 1<sup>e</sup> ben y  
 $\frac{\partial v}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r}$

oΨ

$\frac{\partial v}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r}$



$$\begin{aligned}
& + \frac{3\kappa^6 a^6}{512} - \frac{9\kappa^7 a^7}{512} - \frac{\kappa^4 a^4 e^{\kappa a}}{192} E(\kappa a) - \frac{8\kappa^5 a^5 e^{2\kappa a}}{45} E(2\kappa a) + \\
& \quad + \left( \frac{21\kappa^5 a^5}{160} - \frac{189\kappa^6 a^6}{640} - \frac{27\kappa^8 a^8}{512} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) \Big\} + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \times \\
& \times \left\{ \frac{\kappa a}{32} + \frac{19\kappa^2 a^2}{288} - \frac{\kappa^3 a^3}{192} + \frac{\kappa^4 a^4}{64} + \left( \frac{\kappa^2 a^2}{6} + \frac{3\kappa^3 a^3}{16} + \frac{3\kappa^5 a^5}{64} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) \right\} - \\
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^2 a^2}{720} - \frac{\kappa^3 a^3}{240} + \frac{\kappa^4 a^4}{60} + \frac{\kappa^5 a^5}{16} - \frac{3\kappa^6 a^6}{320} + \right. \\
& + \frac{9\kappa^7 a^7}{320} + \frac{2\kappa^5 a^5 e^{2\kappa a}}{15} E(2\kappa a) - \left. \left( \frac{3\kappa^5 a^5}{40} - \frac{27\kappa^6 a^6}{160} - \frac{27\kappa^8 a^8}{320} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) \right\} + \\
& + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left\{ 1 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^3 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \left( \frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) \right\} \left\{ \frac{1}{8} - \frac{\kappa a}{4} - \frac{\kappa^2 a^2 e^{2\kappa a}}{2} E(2\kappa a) \right\} - \\
& - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left\{ 3 + 3\kappa a + \kappa^2 a^2 + \right. \\
& + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^3 a^3}{10} - \frac{\kappa^4 a^4}{40} + \frac{\kappa^5 a^5}{120} - \frac{\kappa^6 a^6}{240} + \frac{\kappa^7 a^7}{240} + \frac{\kappa^8 a^8 e^{\kappa a}}{240} E(\kappa a) \right\} \times \\
& \times \left\{ \frac{1}{120} - \frac{\kappa a}{40} - \frac{\kappa^2 a^2}{90} + \frac{\kappa^3 a^3}{90} - \frac{\kappa^4 a^4}{45} - \frac{\kappa^2 a^2 e^{\kappa a}}{24} E(\kappa a) - \frac{2\kappa^5 a^5 e^{2\kappa a}}{45} E(2\kappa a) \right\} + \\
& + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \left\{ \frac{1}{40} - \frac{9\kappa a}{80} - \frac{\kappa^2 a^2}{80} + \right. \\
& \quad \left. + \frac{3\kappa^3 a^3}{160} - \frac{9\kappa^4 a^4}{160} - \left( \frac{3\kappa^2 a^2}{8} + \frac{27\kappa^5 a^5}{160} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) \right\} + \\
& + \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ \frac{\kappa^3 a^3}{1200} + \frac{611\kappa^4 a^4}{38400} - \frac{6913\kappa^5 a^5}{115200} + \right. \\
& + \frac{173\kappa^6 a^6}{76800} - \frac{559\kappa^7 a^7}{76800} + \left. \left( \frac{\kappa^4 a^4}{128} - \frac{47\kappa^5 a^5}{1920} + \frac{\kappa^6 a^6}{3840} - \frac{\kappa^7 a^7}{1920} \right) e^{\kappa a} E(\kappa a) - \right.
\end{aligned}$$

$$-\frac{2\kappa^5 a^5 e^{2\kappa a}}{15} E(2\kappa a) + \left( \frac{27\kappa^5 a^5}{128} - \frac{45\kappa^6 a^6}{256} - \frac{559\kappa^8 a^8}{25600} \right) e^{3\kappa a} E(3\kappa a) - \left( \frac{\kappa^6 a^6}{64} + \frac{\kappa^8 a^8}{960} \right) e^{3\kappa a} \int_0^{\kappa a} \frac{e^{-2x} E(x)}{x} dx \Bigg\}. \quad 59)$$

Worden nu met gebruikmaken van de reeksontwikkeling voor  $E(x)$  (vgl. blz. 49) voor de verschillende termen benaderingen voor groote  $\kappa a$  berekend, dan neemt de formule (88) de volgende vorm aan:

$$(88') \quad \frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ 1 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) \right. \\ + (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( -\frac{1}{6} + \frac{2}{9\kappa a} - \frac{13}{27\kappa^2 a^2} + \frac{40}{27\kappa^3 a^3} \dots \right) \times \\ \times \left( \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) \\ + (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{12} - \frac{35}{72\kappa a} + \frac{269}{108\kappa^2 a^2} - \frac{2815}{216\kappa^3 a^3} \dots \right) + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( -\frac{1}{48} + \frac{1}{32\kappa a} - \frac{7}{128\kappa^2 a^2} + \right. \\ \left. + \frac{15}{128\kappa^3 a^3} \dots \right) \left( \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) + \\ + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{96} - \frac{3}{64\kappa a} + \frac{491}{2304\kappa^2 a^2} - \frac{1371}{1728\kappa^3 a^3} \dots \right) + \\ + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{1}{8\kappa a} - \frac{3}{16\kappa^2 a^2} + \frac{3}{8\kappa^3 a^3} - \frac{15}{16\kappa^4 a^4} \dots \right) - \\ - (z_- - z_+) y_a \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{8\kappa a} - \frac{3}{2\kappa^2 a^2} + \frac{57}{4\kappa^3 a^3} - \frac{525}{4\kappa^4 a^4} \dots \right) - \\ - z_+ z_- y_a^2 \left\{ \kappa^2 a^2 + \kappa a + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^2 a^2}{2} - \frac{5\kappa a}{2} + 15 - \right. \right.$$

59) De waarde van de integralen

$$\int \frac{e^{-x} E(x)}{x} dx, \int \frac{e^x E(3x)}{x} dx, \int \frac{e^x E(4x)}{x} dx, \int \frac{e^{-x} E(2x)}{x} dx \text{ en } \int \frac{e^{-2x} E(x)}{x} dx$$

kan met voor ons doel voldoende nauwkeurigheid door grafische integratie bepaald worden.

$$\begin{aligned}
& - \frac{105}{\kappa a} \dots \left. \right\} \left\{ \frac{1}{8\kappa^3 a^3} - \frac{15}{16\kappa^4 a^4} + \frac{51}{8\kappa^5 a^5} - \frac{729}{16\kappa^6 a^6} \dots \right\} + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y a^2 \left( \frac{1}{54\kappa a} - \frac{2}{81\kappa^2 a^2} + \frac{19}{486\kappa^3 a^3} - \frac{1}{54\kappa^4 a^4} \dots \right) - \\
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{54\kappa a} - \frac{71}{324\kappa^2 a^2} + \frac{1979}{972\kappa^3 a^3} - \frac{53347}{2916\kappa^4 a^4} \dots \right) + \\
& + (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y a^2 \left( \frac{1}{108\kappa a} - \frac{7}{324\kappa^2 a^2} + \frac{49}{972\kappa^3 a^3} - \frac{95}{729\kappa^4 a^4} \dots \right) - \\
& - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{108\kappa a} - \frac{25}{324\kappa^2 a^2} + \frac{959}{1944\kappa^3 a^3} - \frac{4333}{1458\kappa^4 a^4} \dots \right) + \\
& + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \times \\
& \times \left\{ 1 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) \right\} \left\{ \frac{1}{8\kappa a} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{3}{16\kappa^2 a^2} + \frac{3}{8\kappa^3 a^3} - \frac{15}{16\kappa^4 a^4} \dots \right\} - \\
& - \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left\{ \kappa^2 a^2 + 3\kappa a + 3 + \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{\kappa^2 a^2}{2} - \right. \right. \\
& \left. \left. - 3\kappa a + 21 - \frac{168}{\kappa a} \dots \right) \right\} \left\{ \frac{1}{8\kappa^3 a^3} - \frac{3}{2\kappa^4 a^4} + \frac{57}{4\kappa^5 a^5} - \frac{525}{4\kappa^6 a^6} \dots \right\} + \\
& + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \left( \frac{1}{36\kappa^2 a^2} - \frac{5}{54\kappa^3 a^3} + \frac{23}{81\kappa^4 a^4} - \frac{74}{81\kappa^5 a^5} \dots \right) + \\
& + \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y a^2 \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left( \frac{1}{72\kappa^2 a^2} - \frac{8}{27\kappa^3 a^3} + \frac{2903}{648\kappa^4 a^4} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{16043}{108\kappa^5 a^5} \dots \right) \left. \right\}.
\end{aligned}$$

Hiermee is dan ons doel bereikt en hebben we inderdaad een formule voor de electrophoresesnelheid gevonden, die rekening houdt met het relaxatieëffect en voor elke waarde van  $\kappa a$  d.w.z. van electrolytconcentratie en deeltjesstraal toegepast kan worden.

Bij beschouwing van de formules (88) en (88') valt het op, dat

zoovele der correctietermen een *positief* teeken dragen d.w.z. versnellend op de electrophorese werken. Hierbij moet echter niet uit het oog verloren worden, dat ook in  $\frac{2B}{\kappa^3 a^3}$  termen evenredig met  $y_a$  en  $y_a^2$  voorkomen. Indien men de overeenkomstige termen van  $U$  (88) en  $\frac{2B}{\kappa^3 a^3}$  (84) samen neemt, blijken de meeste hier uitgerekende effecten remmend te werken. Als voorbeeld zullen we voor het geval van groote  $\kappa a$  de correctieterm behandelen, die evenredig is met  $(z_- - z_+) y_a$ . Volgens (84') is

$$\begin{aligned} \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \left\{ 1 + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{1}{\kappa a} - \frac{5}{\kappa^2 a^2} + \frac{30}{\kappa^3 a^3} - \frac{210}{\kappa^4 a^4} \dots \right) + \text{etc.} \right\} = \\ = 1 - (z_- - z_+) y_a \left( \frac{2}{\kappa a} + \frac{2}{\kappa^2 a^2} \right) + \text{etc.} \end{aligned}$$

Met verwaarloozen van grootheden van de orde  $(z_- - z_+)^2 y_a^2$  (dus met dezelfde nauwkeurigheid, waarmee de geheele berekening voor asymmetrische electrolyten hier uitgevoerd is) kan hiervoor geschreven worden

$$\frac{2B}{\kappa^3 a^3} = 1 - (z_- - z_+) y_a \left( \frac{3}{\kappa a} - \frac{3}{\kappa^2 a^2} + \frac{30}{\kappa^3 a^3} - \frac{210}{\kappa^4 a^4} \dots \right) + \text{etc.}$$

Gesubstitueerd in (88') levert dit:

$$\begin{aligned} \frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ 1 + \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots - \right. \\ \left. - (z_- - z_+) y_a \left( \frac{3}{\kappa a} - \frac{3}{\kappa^2 a^2} + \frac{30}{\kappa^3 a^3} - \frac{210}{\kappa^4 a^4} \dots \right) \left( \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) + \right. \\ \left. + (z_- - z_+) y_a \left( -\frac{1}{6} + \frac{2}{9\kappa a} - \frac{13}{27\kappa^2 a^2} + \frac{40}{27\kappa^3 a^3} \dots \right) \left( \frac{1}{2} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} \dots \right) + \right. \\ \left. + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{1}{12} - \frac{35}{72\kappa a} + \frac{269}{108\kappa^2 a^2} - \frac{2815}{216\kappa^3 a^3} \dots \right) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I = & (z_- - z_+) y \left[ + (z_- - z_+) y_a \left( \frac{1}{8\kappa a} - \frac{3}{16\kappa^2 a^2} + \frac{3}{8\kappa^3 a^3} - \frac{15}{16\kappa^4 a^4} \dots \right) - \right. \\
 & \left. - (z_- - z_+) y_a \left( \frac{1}{8\kappa a} - \frac{3}{2\kappa^2 a^2} + \frac{57}{4\kappa^3 a^3} - \frac{525}{4\kappa^4 a^4} \dots \right) + \text{etc.} \right] = \\
 & = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[ \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3} - (z_- - z_+) y_a \left( \frac{9}{8\kappa a} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{181}{16\kappa^2 a^2} + \frac{305}{3\kappa^3 a^3} \dots \right) + \text{etc.} \right].
 \end{aligned}$$

Aan dit voorbeeld is ook heel duidelijk te zien, dat het noodzakelijk is de hoogere termen uit de betrekking (55b) voor  $y(x)$  mee te rekenen. De tweede benadering van  $y$  geeft hier n.l. aanleiding tot een correctie  $+ (z_- - z_+) y_a \left( \frac{3}{8\kappa a} - \frac{5}{\kappa^2 a^2} \dots \right)$ , die van dezelfde orde is als de andere correctietermen.

Door alle termen uit (84) en (88) op deze wijze te combineren, krijgen we voor de E.S. een formule van de volgende vorm

$$\begin{aligned}
 \frac{U}{X} = & \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[ f_1(\kappa a) - (z_- - z_+) y_a f_2(\kappa a) + z_+ z_- y_a^2 g_3(\kappa a) - \right. \\
 & \left. - (z_+^2 - z_+ z_- + z_-^2) y_a^2 g_4(\kappa a) - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 f_4(\kappa a) \right].
 \end{aligned}$$

In deze betrekking zijn de term  $(z_- - z_+)^2 y_a^2 g(\kappa a)$  en alle bijdragen evenredig met hoogere machten van  $y_a$  verwaarloosd. De termen  $g_3(\kappa a)$  en  $g_4(\kappa a)$  mogen dus slechts gebruikt worden in die gevallen, waarin  $z_+ = z_-$ , omdat ze, als  $z_+ \neq z_-$  van dezelfde orde zijn als de verwaarloosde term  $(z_- - z_+)^2 y_a^2 g(\kappa a)$ .

We splitsen daarom de electrophoreseformule in een formule (89a), geldig voor symmetrische electrolyten, en een formule (89b), die voor onsymmetrische electrolyten geldt.

(89a) symmetrisch electrolyt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[ f_1(\kappa a) - z^2 y_a^2 f_3(\kappa a) - \frac{\varrho_+ + \varrho_-}{2\varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 f_4(\kappa a) \right]$$

(89b) onsymmetrisch electrolyt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\xi}{6\pi\eta} \left[ f_1(\kappa a) - (z_- - z_+) y_a f_2(\kappa a) - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} y_a^2 f_4(\kappa a) \right].$$

In de formule voor onsymmetrische electrolyten is, ondanks het feit, dat bijdragen evenredig met  $z_+z_-ya^2$ ,  $(z_+^2 - z_+z_- + z_-^2) ya^2$  en  $(z_- - z_+)^2ya^2$  verwaarloosd zijn, de term

$\frac{z_+q_+ + z_-q_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} ya^2 f_4(za)$  niet weggelaten, omdat deze term, die de invloed van de vloeistofstroom op de ionenverdeling beschrijft, voor kleine  $za$  overweegt over de andere (aansluiting bij de theorie van ONSAGER) en omdat hierin tenminste tot uiting komt, dat er bij onsymmetrische electrolyten behalve de term, evenredig met  $(z_- - z_+) ya$ , een negatieve correctieterm, evenredig met  $ya^2$  optreedt.

## HOOFDSTUK V

### DE ELECTROPHORESESNELHEID VAN NIET-GELEIDENDE DEELTJES

In het vorige hoofdstuk is afgeleid, dat de electrophoreseformule voor een niet-geleidende bol in een oplossing van een symmetrisch resp. onsymmetrisch electrolyt samengevat kan worden in de vergelijkingen

(89a) symmetrisch electrolyt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a, \zeta) = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ f_1(\kappa a) - z^2 \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 f_3(\kappa a) - \frac{\rho_+ + \rho_-}{2\varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 f_4(\kappa a) \right]$$

(89b) onsymmetrisch electrolyt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} f(\kappa a, \zeta) = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[ f_1(\kappa a) - (z_- - z_+) \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right) f_2(\kappa a) - \frac{z_+\rho_+ + z_-\rho_-}{(z_+ + z_-)\varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 f_4(\kappa a) \right].$$

Hierin is  $f_1(\kappa a)$  identiek met  $f(\kappa a)$  van HENRY<sup>60</sup> en beschrijft, tezamen met  $\zeta$  uit de factor  $\frac{D\zeta}{6\pi\eta}$ , de invloed van de electrophoretische remming.

Het relaxatieëffect komt tot uiting in de correctietermen  $f_2(\kappa a)$  t.e.m.  $f_4(\kappa a)$ , die op te vatten zijn als de eerste termen van een reeksontwikkeling naar opklimmende machten van  $\left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)$ . In de formule voor symmetrische electrolyten (89a), die geen bijdrage evenredig met  $\left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^1$  bevat, is de term evenredig met  $\left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2$  volledig

<sup>60</sup> D. C. HENRY, Proc. Roy. Soc. London. **A 133**, 106 (1931).

uitgewerkt. In formule (89b) zijn enkele van de termen evenredig met  $\left(\frac{\varepsilon\zeta}{kT}\right)^2$  verwaarloosd, n.l. voor zoover ze de invloed van het elektrische veld op de ionenverdeling weergeven. (vgl. hoofdstuk IV). Deze invloed komt toch reeds tot uiting in de term  $(z_- - z_+) \frac{\varepsilon\zeta}{kT} f_2(\kappa a)$  en het zou zeer veel extra rekenwerk gekost hebben de tweede benadering voor dit geval volledig uit te rekenen. De laatste term van (89b) beschrijft de invloed van de vloeistofstroom op de ionenverdeling, die zich pas in de tweede benadering doet gevoelen. We moeten er ons echter van bewust blijven, dat in (89b) een bijdrage evenredig met  $\left(\frac{\varepsilon\zeta}{kT}\right)^3$  verwaarloosd is en dat dus in zooverre (89b) minder goed is dan (89a).

De fysische beteekenis van de termen kan als volgt omschreven worden.  $f_2$  en  $f_3$  weerspiegelen de invloed van het elektrische veld op de ionenverdeling en komen in laatste instantie voort uit de termen  $\frac{v_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \text{grad } \Phi$  en  $\frac{\sigma_{\pm} z_{\pm} \varepsilon}{\varrho_{\pm}} \text{grad } \Psi$  uit (10), terwijl  $f_4$  de invloed van de vloeistofstroom beschrijft ( $uv_{\pm}$  uit (10)). De invloed van de diffusie  $\left(\frac{kT}{\varrho_{\pm}} \text{grad } \sigma_{\pm}\right)$  is in elk der termen  $f_2$  t.e.m.  $f_4$  voor een gedeelte verwerkt.

$f_2$ ,  $f_3$ , en  $f_4$  zijn voor elke  $\kappa a$  positief, de correctietermen  $f_3$  en  $f_4$  geven dus altijd tot een verlaging van de E.S. aanleiding; het teken van de correctieterm  $(z_- - z_+) \frac{\varepsilon\zeta}{kT} f_2(\kappa a)$  hangt echter van het teken van  $(z_- - z_+)$  af. Is de valentie van het tegen-ion grooter dan die van het met het deeltje gelijk geladen ion, dan geeft deze term tot een verlaging, in het omgekeerde geval tot een verhooging van de E.S. aanleiding.

In de eerste plaats zullen we nu formule (89) specialiseeren voor zeer kleine en zeer groote  $\kappa a$ . Voor zeer kleine  $\kappa a$  naderen  $\{f_1(\kappa a) - 1\}$  en  $f_3(\kappa a)$  sneller naar nul dan de andere termen (als  $\kappa^2 a^2$  tegenover  $\kappa a$ ), zoodat dan overblijft

$$(89I) \quad \frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 - (z_- - z_+) \frac{\varepsilon\zeta \kappa a}{kT} \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon\zeta}{kT}\right)^2 \frac{\kappa a}{6} \right\}$$



waarbij beide formules (89a en b) in één formule zijn samengevat.

Indien in deze betrekking  $6\pi\eta a = \varrho_+$  en  $\zeta = \frac{z_+\varepsilon}{Da}$  gesubstitueerd wordt, gaat zij over in

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 - \frac{z_- \varrho_ + z_- \varrho_ + + z_+ \varrho_-}{z_+ \varepsilon (z_+ + z_-)} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{\kappa a}{6} \right\},$$

welke formule volkomen te vergelijken is met de formules, die DEBYE en HÜCKEL en ONSAGER voor de loopsnelheid van ionen afgeleid hebben. Vgl. hoofdstuk III blz. 26 en 27.

In het andere extreme geval van *grote*  $\kappa a$  gaan (89a en b) over in (89a<sub>II</sub>) symmetrisch electrolyt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} - z^2 \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{1}{2\kappa a} - \frac{\varrho_+ + \varrho_-}{2\varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{9}{8\kappa a} \right\}$$

(89b<sub>II</sub>) onsymmetrisch electrolyt

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{2} - \frac{9}{2\kappa a} - (z_- - z_+) \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \frac{9}{8\kappa a} - \frac{z_+ \varrho_+ + z_- \varrho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right)^2 \frac{9}{8\kappa a} \right\}$$

De correctietermen zijn evenredig met  $\frac{1}{\kappa a}$ , en naderen dus voor zeer groote waarden van  $\kappa a$  tot nul. We komen hier tot de merkwaardige conclusie, dat de vergelijking van VON SMOLUCHOWSKI

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}$$

inderdaad juist is, ook als men rekening houdt met de vervorming van de dubbellaag, mits de dubbellaag maar zeer dun is!

We hebben er in hoofdstuk III op gewezen dat HERMANS<sup>61</sup> tot een andere conclusie komt, en dat hij correctietermen voor het relaxatieëffect vindt, die ongeveer  $\kappa a$  maal zoo groot zijn als de onze. Wij kunnen thans bewijzen, dat dit verschil vooral daaraan te wijten is, dat HERMANS geen rekening heeft gehouden met de wisselwerking van electrophoretische remming en relaxatieëffect en dus  $U$  niet berekend heeft volgens onze betrekking (87) resp. (48), maar volgens de electrophoreseformule van noot 51, blz. 45 en 46.

<sup>61</sup> J. J. HERMANS, Phil. Mag. VII, 26, 650 (1938).

Wij hebben daartoe met behulp van onze betrekking (70) de waarde van  $f(r)$  uit noot 51 berekend, volgens  $I = \kappa R = \kappa r + \frac{\kappa \lambda a^3}{2r^3} + \kappa f(r)$ , en deze waarde in de electrophoresevergelijking van noot 51 gesubstitueerd<sup>62</sup>. Dan vinden we

$$\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \frac{1}{2} - (z_- - z_+) \frac{\varepsilon\zeta}{kT} (1 - \dots) + \text{hogere machten van } \left( \frac{\varepsilon\zeta}{kT} \right) \right\}.$$

D.w.z. het relaxatieëffect wordt een factor van de orde  $\kappa a$  te groot gevonden en het is dus zeker niet geoorloofd bij groote  $\kappa a$  de invloed van electrophoretische remming en relaxatieremming als twee afzonderlijke correcties te beschouwen. De electrophoretische remming is daar zoo groot<sup>63</sup>, dat ze merkbaar gewijzigd wordt door de betrekkelijk kleine veranderingen, die de relaxatie in het veldverloop teweeg brengt.

Bij kleine  $\kappa a$ , waar ook de electrophoretische remming klein is, speelt deze wisselwerking geen rol van beteekenis, zoodat dan uit formule (87), resp. (48) dezelfde E.S. berekend wordt, als uit de electrophoresevergelijking van noot 51.

We hebben nu dus laten zien, dat in de extreme gevallen van zeer ijle en zeer compacte dubbellaag de correcties voor het relaxatie-effect zeer klein zijn.

In het tusschenliggende, uit het oogpunt der kolloïdchemie meest interessante gebied is dit echter niet het geval, zooals het duidelijkst blijkt uit een grafische voorstelling van de verschillende correctie-termen

<sup>62</sup> Het is daarbij noodzakelijk ook de term  $Pe^{-x} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right)$  mee te rekenen, daar deze nu wel een bijdrage tot de E.S. geeft, hetgeen niet het geval is als men de electrophoreseformule (87) of (48) gebruikt.

<sup>63</sup> Immers (verg. blz. 6)  $k_1 = n\epsilon X$ , de electrophoretische remming  $k_3 = (D\zeta a - n\epsilon) X$  en  $n\epsilon = D\zeta a (1 + \kappa a)$  dus  $k_3 = -\frac{\kappa a}{1 + \kappa a} n\epsilon X$  d.w.z. voor groote  $\kappa a$  is de electrophoretische remming bijna even groot als de drijvende kracht  $k_1$ , zoodat alleen al ten gevolge van de electrophoretische remming de E.S. met een factor  $\frac{1}{\kappa a}$  verlaagd wordt.

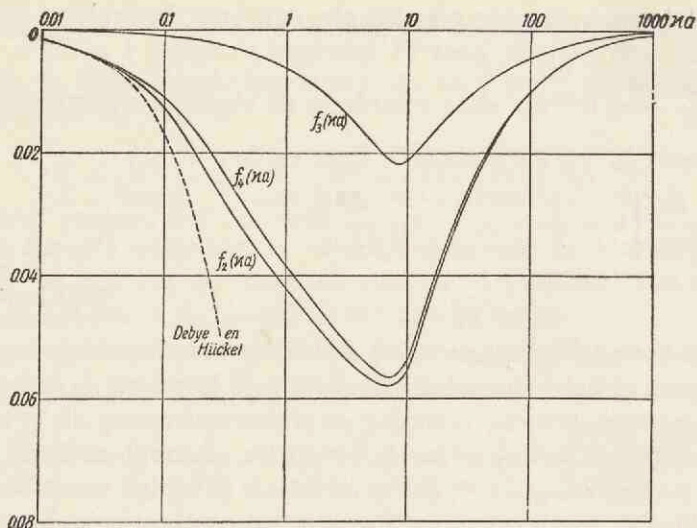


Fig. 9

Waarden van  $f_2(\kappa a)$ ,  $f_3(\kappa a)$  en  $f_4(\kappa a)$  uit formule (89).

TABEL III <sup>64</sup> \*

Waarden van de verschillende correctietermen uit de electrophoreseformule (89).

$\kappa a$	0.1	0.3	1	3	5	10	20	50	100
$f_1(\kappa a)$	1.000545	1.00398	1.0267	1.1005	1.163	1.25	1.34	1.424	1.458
$f_2(\kappa a)$	0.0125	0.0279	0.0411	0.053	0.057	0.05 <sub>6</sub>	0.04	0.0188	0.0102
$f_3(\kappa a)$	0.00090	0.0044	0.0116	0.020	0.022	0.021	0.014 <sub>5</sub>	0.00796	0.00444
$f_4(\kappa a)$	0.0107	0.0218	0.0387	0.051 <sub>5</sub>	0.054 <sub>6</sub>	0.05 <sub>5</sub>	0.04	0.0177	0.00992

<sup>64</sup> De waarden der  $f(\kappa a)$  voor  $\kappa a = 10$  en  $\kappa a = 20$  zijn minder nauwkeurig dan de andere, omdat de reeksen voor groote  $\kappa a$  daar slecht convergeeren, en het toepassen van de reeksen voor kleine  $\kappa a$  geen nauwkeurige uitkomsten geeft, daar  $E(x)$  (vgl. hoofdstuk IV) niet voldoende nauwkeurig bekend is.

\* Opm. bij de correctie. Bij controle bleek in de waarden voor  $f_3(\kappa a)$  tusschen  $\kappa a = 0.3$  en  $\kappa a = 5$  een rekenfout te zijn geslopen. Deze (overigens niet belangrijke) fout is in de tabellen III en V nog hersteld. Het was echter niet meer mogelijk de bijbehorende figuren 9 en 10 te veranderen, zoodat deze op enkele punten niet volkomen met de cijfers in overeenstemming zijn, zonder dat het verloop en de onderlinge ligging der curven echter in principe veranderd wordt.

In fig. 9 en tabel III worden de waarden van  $f_1$  t.e.m.  $f_4$  gegeven als functie van  $\kappa a$ . In het gebied tusschen  $\kappa a = 0.1$  en  $\kappa a = 100$  bereiken de  $f(\kappa a)$ 's waarden varierende van 0,005 tot 0,05. Zij worden nog vermenigvuldigd met een factor  $\frac{\varepsilon \zeta}{kT}$ , resp.  $\left(\frac{\varepsilon \zeta}{kT}\right)^2$ , die voor  $\zeta$ -potentialen van 0, 25 en 100 millivolt 0,1 en 4 resp. 16 is, en met een valentiefactor resp. de factor  $\frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon}$ , die zooals uit tabel IV blijkt van 0 — 4 resp. van 0,1 — 0,6 varieren.

TABEL IV  
Valentie en Geleidingsvermogenfactoren<sup>65</sup> uit formule (89a en b).

Electrolytttype	$\frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon}$				
	— +	$(z_- - z_+)$	$z^2$	$A_+ = A_- = 70$	$A_- = 70$ $A_+ = 350$
1 — 1		0	1	0.184	0.110 <sub>3</sub>
1 — 2		—1	—	0.307	0.110 <sub>2</sub>
1 — 3		—2	—	0.460	0.129
1 — 4		—3	—	0.625	0.154 <sub>5</sub>
2 — 1		1	—	0.307	0.258
2 — 2		0	4	0.368	0.221
3 — 1		2	—	0.460	0.422
4 — 1		3	—	0.625	0.595

Het blijkt ook, dat de term  $z^2 \left(\frac{\varepsilon \zeta}{kT}\right)^2 f_3(\kappa a)$ , die voor kleine  $\kappa a$  tegenover de andere correctietermen te verwaarloozen is, voor groote  $\kappa a$  van dezelfde orde wordt als de term

$$\frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon \zeta}{kT}\right)^2 f_4(\kappa a)$$

en dat het in het algemeen dus niet geoorloofd is, die term te verwaarloozen.

De stippellijn in fig. 9 geeft de waarde van het relaxatieëffect volgens de theorie van DEBYE en HÜCKEL aan. Hier blijkt dus, dat onze berekening merkbaar van die van DEBYE en HÜCKEL

<sup>65</sup> De factor  $\frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \varepsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\varepsilon}$  is voor twee bijzondere gevallen gegeven: 1. beide ionensoorten hebben „normale” bewegelijkheid, 2. het kation heeft de bewegelijkheid van het H<sup>+</sup> ion, het anion heeft normale bewegelijkheid.

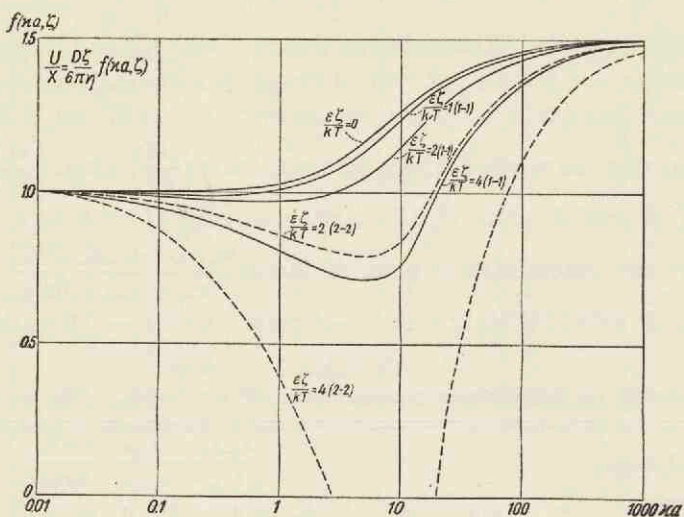


Fig. 10

$f(\kappa a, \zeta)$  voor symmetrische electrolyten.

afwijkt als  $\kappa a > 1/10$ , waarmee onze bewering uit hoofdstuk I, blz. 11 over het gebied, waar de methode van PAINE geldig is, gerechtvaardigd wordt.

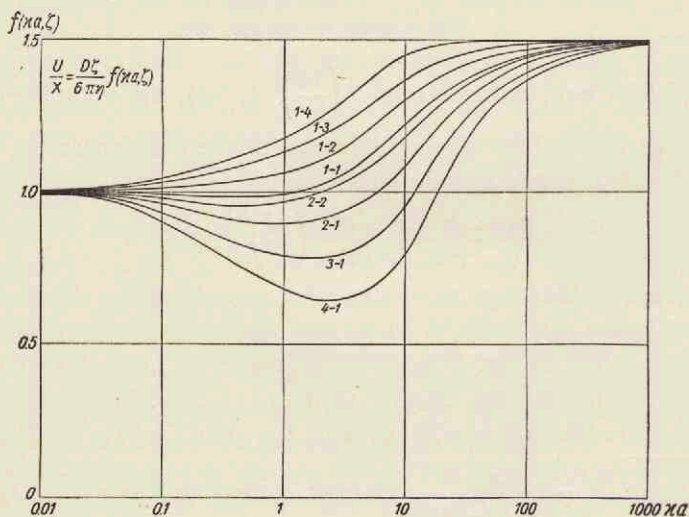


Fig. 11

$f(\kappa a, \zeta)$  voor onsymmetrische electrolyten bij  $\frac{\epsilon \zeta}{kT} = 2$  ( $\zeta = 50$  mV).

TABEL V

 $f(\kappa a, \zeta)$  voor symmetrische electrolyten

electrolyt type	$\frac{\epsilon\zeta}{kT}$	$\kappa a$						
		0.01	0.1	1	5	10	100	1000
1 — 1	0	1.000	1.000	1.027	1.163	1.25	1.458	1.495
	1	1.000	1.00	1.01	1.13	1.22	1.45	1.495
	2	0.999	0.99	0.95	1.03	1.12	1.43	1.493
	4	0.995	0.95	0.73	0.65	0.75	1.36	1.484
2 — 2	0	1.000	1.000	1.027	1.163	1.25	1.458	1.495
	1	0.999	0.99	0.97	1.05 <sup>5</sup>	1.15	1.44	1.493
	2	0.998	0.97	0.77	0.73	0.83	1.37	1.486
	4	0.990	0.88	0.06	-0.57	-0.41	1.11	1.457

In de figuren 10 en 11 en de tabel V wordt voor verschillende waarden van  $\frac{\epsilon\zeta}{kT}$  en van  $\kappa a$  het bedrag aangegeven, waarmee de grootheid  $\frac{D\zeta}{6\pi\eta}$  vermenigvuldigd moet worden om de E.S. op te leveren. Wij hebben daarbij onze formule ook toegepast op grotere waarden van  $\zeta$ , ondanks het feit, dat daarvoor onze benaderingen zeker niet meer juist zullen zijn. Daar de formules (89a en b) te beschouwen zijn als het begin van een reeksontwikkeling naar opklimmende machten van  $\frac{\epsilon\zeta}{kT}$  mogen we ons slechts met de eerste hier uitgerekende termen tevreden stellen als  $\frac{\epsilon\zeta}{kT} \ll 1$ , d.w.z. als  $\zeta \ll 25$  mV.

Om de formules ook toe te mogen passen op gevallen, waar  $\zeta > 25$  mV is, zouden we moeten weten, dat de coëfficiënten ( $f(\kappa a)$ ) van de volgende termen veel kleiner zijn dan die van de eerste term. En dat weten we niet. Alleen voor kleine  $\kappa a$  moet dat wel het geval zijn, anders zou de theorie van ONSAGER voor de sterke electrolyten, waarbij ook de eerste benadering op hoge  $\zeta$ -potentialen wordt toegepast, niet zoo precies uit kunnen komen.

Omdat het nu voor de kolloidchemicus van zoo groot belang is, te weten welke conclusies hij uit electrophoresemetingen mag trekken, hebben we toch geprobeerd (89a en b) zonder meer ook op hoge  $\zeta$ -potentialen toe te passen. De daarbij verkregen resultaten

zijn zoo zeer met de experimenten in overeenstemming, dat we toch blijkbaar, ook voor hooge  $\zeta$ -potentialen, uit (89a en b) wel de goede orde van grootte van het relaxatieëffect berekenen. Toch moet men de hier gegeven getallenwaarden met de noodige reserve beschouwen en b.v. zeker niet uit het feit, dat  $f(\kappa a, \zeta)$  voor 2—2 electrolyten bij  $\frac{e\zeta}{kT} = 4$  negatief kan worden, de conclusie trekken, dat alleen reeds tengevolge van het relaxatieëffect de E.S. van teeken kan omkeeren!

De fig. 11 voor onsymmetrische electrolyten is berekend met behulp van  $f_1(\kappa a)$ ,  $f_2(\kappa a)$  en  $f_4(\kappa a)$ , terwijl op grond van de eerder gemelde overwegingen de aan  $f_3(\kappa a)$  analoge term verwaarloosd is. Om nu toch onsymmetrische electrolyten met symmetrische te kunnen vergelijken, zijn in deze figuur ook waarden voor symmetrische electrolyten opgenomen, waarbij  $f_3(\kappa a)$  verwaarloosd is. Deze waarden zullen echter de waarheid minder goed benaderen, dan die uit tabel V en fig. 10.

In figuur 10 valt allereerst op, dat de theorie van HENRY volkomen bevestigd wordt voor zeer kleine  $\zeta$ -potentialen (lijn  $\frac{e\zeta}{kT} = 0$ ) en dat de afwijkingen bij  $\zeta$ -potentialen beneden 25 mV nog slechts gering zijn. Deze conclusie is theoretisch van belang, omdat we hieruit leeren, dat bij lage  $\zeta$ -potentialen het relaxatieëffect zeer weinig invloed heeft, terwijl de electrophoretische remming daarbij wél groot kan zijn (immers  $\frac{D\zeta}{6\pi\eta} f_1(\kappa a)$  is althans voor groote  $\kappa a$  veel kleiner dan  $\frac{n\varepsilon}{6\pi\eta a}$ ). Ook practisch is dit feit van belang, in het bijzonder voor de interpretatie van de E.S. van biokolloïden, daar hier vele gevallen van lage E.S. voorkomen en we daaruit nu dus met zekerheid de  $\zeta$ -potentiaal (en de lading) kunnen berekenen.

Als echter de  $\zeta$ -potentiaal groter is dan 25 mV ( $\frac{e\zeta}{kT} > 1$ ) heeft het relaxatieëffect een merkbare invloed op de E.S. Deze invloed is het grootst, wanneer de afmetingen van deeltje en dubbellaag van dezelfde orde zijn. Doordat het relaxatieëffect zoo sterk toeneemt met toenemende  $\zeta$ -potentiaal, behoeft een ongelimiteerde verhooging van  $\zeta$  geen ongelimiteerde verhooging van de E.S. met

zich mee te brengen. Dit blijkt heel duidelijk uit fig. 12, waar de E.S. als functie van  $\zeta$  en  $\kappa a$  is geteekend voor 1—1 electrolyten. Terwijl  $U$  voor zeer groote en voor zeer kleine  $\kappa a$  evenredig met  $\zeta$  toeneemt, heeft de  $U - \zeta$  kromme voor tusschengelegen waarden

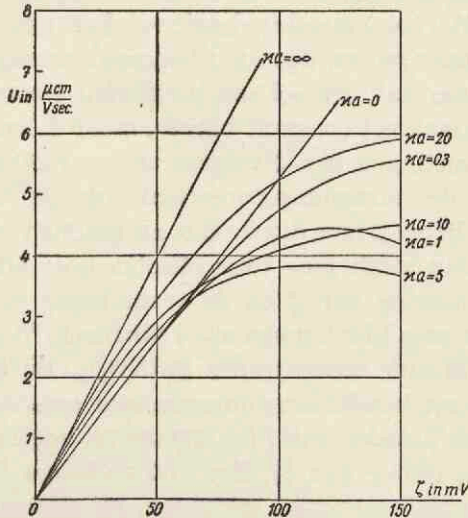


Fig. 12. De electrophoresesnelheid als functie van  $\zeta$  bij verschillende waarden van  $\kappa a$  (1—1 electrolyt).

van  $\kappa a$  een maximum. Voor de gebruikelijke waarden van  $\kappa a$  liggen deze maxima bij electrophoresesnelheden van de orde van  $5 \frac{\mu \text{ cm}}{\text{V sec}}$ , in goede overeenstemming met de door VON HEVESY gesignaleerde maximumsnelheid der electrophorese (vgl. blz. 2). Ook het door TROELSTRA<sup>66</sup> waargenomen verschijnsel, dat de E.S. van AgJ bij afnemende  $p_J$ , dus bij toenemende deeltjespotentiaal, door een maximum gaat, sluit hier volkomen bij aan. Zoowel de hoogte van dit maximum  $\left(6 \frac{\mu \text{ cm}}{\text{V sec}}\right)$ , als de potentiaal waarbij het gevonden wordt (totale dubbellaagpotentiaal 250 mV,  $\zeta$ -potentiaal dus  $< 250$  mV) kloppen goed met onze kromme voor  $\kappa a = 20$  uit fig. 12, terwijl uit de door TROELSTRA opgegeven waarden voor de

<sup>66</sup> S. A. TROELSTRA, Diss. Utrecht 1941, figuren 38, 34 en 37.



deeltjesstraal (32 mm) en de electrolytconcentratie (12 mmol  $\text{KNO}_3$ ) volgt, dat bij zijn meting  $\kappa a = 11$  was.

Uit de figuren 10 en 11 blijkt voorts, dat bij constante  $\zeta$  en bij toenemende *electrolytconcentratie* (toenemende  $\kappa a$ ) de E.S. eerst daalt, een minimum bereikt tusschen  $\kappa a = 1$  en  $\kappa a = 10$  en daarna weer oploopt. Met toenemende valentie van het tegen-ion verschuift dit minimum naar rechts, dus naar hogere electrolytconcentratie.

Als men echter aan een sol een indifferent electrolyt toevoegt, zal de  $\zeta$ -potentiaal niet constant blijven, maar dalen, zooals duidelijk blijkt uit metingen van  $\zeta$  volgens andere methoden, b.v. met behulp van de stroomingspotentiaal of de methode van DE BRUYN<sup>67</sup>). Bepaalt men dus de E.S. als functie van de electrolytconcentratie, dan vindt men twee effecten door elkaar heen, n.l. de echte verandering van  $\zeta$  en de verandering van de  $f(\kappa a, \zeta)$ . In fig. 13b ziet men hiervan een mooi voorbeeld<sup>68</sup>) in de E.S. van AgJ bij verschillende concentraties  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Bij toenemende  $\kappa a$  daalt de E.S. eerst, bereikt een minimum voor  $\kappa a \approx 2$  ( $a = 3 \times 10^{-6}$ ) en stijgt daarna (invloed van  $f(\kappa a, \zeta)$ ) om bij nog hogere  $\kappa a$  weer te dalen (echte daling van  $\zeta$ ). Een zoo volledige  $U - c$  kromme wordt echter maar heel zelden gevonden. Bij electrolyten met éénwaardig tegen-ion ontbreekt meestal de eerste daling, zoodat we wel moeten aannemen, dat de E.S. van het schoone sol dan ongeveer in het minimum van de curven van fig. 10 en 11 gevonden wordt. We vinden dan curven met een stijgend stuk (vergrootten van  $f_1(\kappa a)$  en verminderen van het relaxatieeffect) en een dalend stuk (afnemen van  $\zeta$ ). Vgl. fig. 13a, ontleend aan het werk van POWIS<sup>68</sup> over de E.S. van olie-emulsies. Indien een tot groote concentratie continu dalende electrophoresecurve gevonden wordt, zooals dat bij meerwaardige tegen-ionen vaak het geval is, mogen we daaruit wel de conclusie trekken, dat de daling van  $\zeta$  overheerscht over de andere effecten.

Uit fig. 11 komt ook duidelijk naar voren, in welke mate electrolyten van verschillend *valentietype* de E.S. beïnvloeden. De voor spelde volgorde klopt goed met de experimenten (fig. 13a en b). Omgekeerd zegt dus een dergelijke ionenspreiding alleen iets over

<sup>67</sup> H. DE BRUYN, Diss. Utrecht 1938.

<sup>68</sup> F. POWIS, Z. physik. Chem. **89**, 91 (1915).

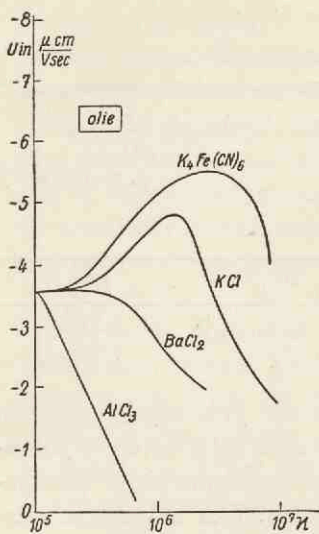


Fig. 13a.

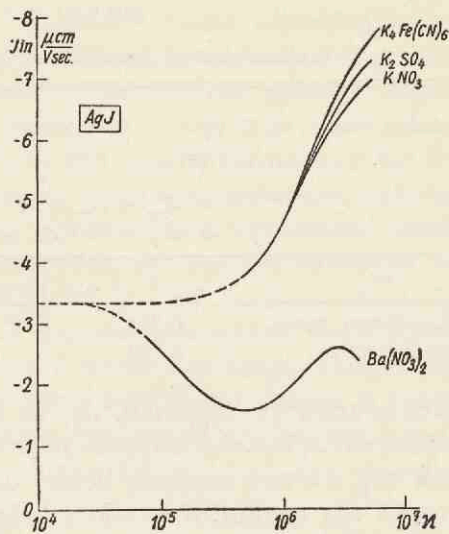


Fig. 13b.

Electrophoresesnelheden van olie (POWIS) en AgJ (TROELSTRA) bij verschillende electrolytconcentraties.

het electrophoreseverschijnsel, niet over de bijbehorende  $\zeta$ -potentialen.

Ook de *straal van de deeltjes* moet een invloed op de E.S. hebben. Bij gelijke  $\zeta$ -potentiala zullen in het algemeen groote deeltjes sneller loopen dan kleine, terwijl misschien in zeer schoone solen met kleine deeltjes (kleine  $\kappa a$ ) het omgekeerde het geval is. De metingen van MOONEY<sup>69</sup> aan betrekkelijk groote oliedruppels en van KEMP<sup>69</sup> aan met gliadine bedekte kwartsdeeltjes zijn kwalitatief wel in overeenstemming met onze theorie.

De *bewegelijkheid* der ionen heeft ook eenige invloed op de relaxatiecorrectie. Zeer bewegelijke ionen als  $H^+$  en  $OH^-$  (dus met kleine  $\rho_+$  resp.  $\rho_-$ ) veroorzaken een kleiner relaxatieëffect, dan langzame. Zie tabel VI.

Deze conclusie wordt niet door de feiten bevestigd, daar in het algemeen zuren de E.S. juist sterker verlagen dan zouten. Hier moet dus wel een directe invloed van de  $H^+$ -ionen op de  $\zeta$ -potentiala worden aangenomen.

<sup>69</sup> M. MOONEY, J. Phys. Chem. **35**, 331 (1931).

J. KEMP, Trans. Far. Soc. **31**, 1347 (1935).

TABEL VI

Invloed van de ionenbeweeglijkheid op  $f(\kappa a, \zeta)$ 

Waarden van  $f(\kappa a, \zeta)$  voor 1—1 waardige electrolyten bij  $\frac{\epsilon \zeta}{kT} = 4$   
( $\zeta = 100$  mV).

$$\begin{aligned} a. A_+ &= A_- = 70 \\ b. A_+ &= 350 \quad A_- = 70 \end{aligned}$$

$\kappa a$	1	10	100
a. Langzame ionen	0.728	0.75	1.358
b. Snelle ionen	0.774	0.83	1.369

Het is zeker te betreuren, dat de in dit proefschrift gegeven methode om de E.S. van kolloïden te berekenen bij grotere  $\zeta$ -potentialen nog zooveel onzekerens bevat, dat onze conclusies noodgedwongen een kwalitatief karakter behouden. Het is daarom misschien goed op deze plaats nog eens scherp te formuleeren in hoeverre onze berekening te kort schiet.

1. De BROWNSCHE beweging van het beschouwde deeltje is niet in rekening gebracht. Dit zal misschien voor solen met kleine deeltjes tot fouten aanleiding kunnen geven.
2. De onderlinge wisselwerking der soldeeltjes is verwaarloosd, hetgeen in zeer geconcentreerde solen niet geoorloofd is. Een sol is in dit verband als geconcentreerd te beschouwen, wanneer de totale lading van de soldeeltjes minstens van dezelfde orde is als de totale lading van andere ionen in het sol.
3. De ionen in de dubbellaag zijn als puntladingen opgevat, terwijl alleen met de COULOMBSche energie is rekening gehouden. Het zou noodzakelijk zijn, ongeveer op de wijze zooals STERN<sup>70</sup> heeft aangegeven, rekening te houden met ionenstraal en adsorptiekrachten.
4. Er zijn in de laatste tijd aanwijzingen gekomen, dat de structuur van de dubbellaag ingewikkelder is, dan wij ons tot nu toe voorstelden. VERLENDE<sup>71</sup> vindt, dat het geleidingsvermogen van de dubbellaag 10—50 maal grooter is dan met zijn

<sup>70</sup> O. STERN, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).

<sup>71</sup> ED. VERLENDE, Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetenscd., Amsterdam **42**, 764 (1939). Diss. Gent, 1940 blz. 50.

lading overeenkomt. M. KLOMPÉ<sup>72</sup> maakt aannemelijk, dat er een groote electrophoresesnelheid kan bestaan, in gevallen waar het potentiaalverschil in het diffuse gedeelte van de dubbellaag practisch nul is.

5. Het grootste bezwaar echter tegen onze berekeningen is het feit, dat de reeksontwikkelingen zoo vroeg zijn afgebroken, waardoor de resultaten slechts geldig zijn voor kleine  $\zeta$ -potentiaal. Gezien het enorm omslachtige rekenwerk, dat aan het uitwerken van hoogere benaderingen verbonden is, lijkt het meer aan te bevelen, de in hoofdstuk IV gegeven principiële vergelijkingen (59a t.e.m. e) voor grootere  $\zeta$ -potentialen langs grafische weg op te lossen. Ook dit zal zeker tijdroovend zijn en in opeenvolgende benaderingen uitgevoerd moeten worden, maar waarschijnlijk voert het toch vlugger tot het doel, dan de zuiver analytische methode.

Resumeerend moeten wij concludeeren, dat dit werk ons nog niet in staat stelt, het verband tusschen E.S. en  $\zeta$ -potentiaal nauwkeurig aan te geven. Wel echter is ons inzicht in het mechanisme der electrophorese en de met het relaxatieëffect samenhangende verschijnselen verdiept.

1. Wij hebben scherp kunnen aangeven, met welke factoren bij de berekening van de E.S. rekening moet worden gehouden en hoe deze berekening uitgevoerd kan worden.
2. Er is een electrophoreseformule (48) afgeleid, die volledig rekening houdt met de electrophoretische remming en met het relaxatieëffect.
3. Uit (48) is na invoeren van een aantal benaderingen de formule (89) afgeleid, die het verband tusschen E.S. en  $\zeta$  voor kleine  $\zeta$ -potentialen nauwkeurig beschrijft. Daarbij wordt de formule van HENRY bevestigd voor  $\zeta \rightarrow 0$ , en bewezen, dat voor  $\zeta$ -potentialen beneden 25 mV voor het relaxatieëffect slechts kleine correcties (enkele %) behoeven te worden aangebracht.
4. Wordt (89) ook op grootere  $\zeta$ -potentialen toegepast, dan blijkt het relaxatieëffect belangrijke correcties op de E.S. met zich mee te brengen. De orde van grootte van deze correcties, de

---

<sup>72</sup> M. KLOMPÉ, Diss. Utrecht (1941).

afhankelijkheid van  $\kappa a$  en de daarmee samenhangende verschijnselen komen in groote trekken overeen met de experimentele feiten zooals:

- a.* invloed van de valentie van neven- en tegen-ionen,
- b.* maximum van de E.S. (VON HEVESY),
- c.* Maxima en minima in de  $U-c$  curve, gepaard gaande met een monotoon verloop van de  $\zeta-c$  curve,
- d.* verhooging van de diëlectrische constante (vgl. hoofdstuk VIII).

Aangezien onze resultaten voor hogere  $\zeta$ -potentialen een kwalitatief karakter blijven dragen, moet de kolloidchemie vooralsnog uit electrophoresemetingen niet meer dan half-quantitatieve conclusies trekken, tenzij de E.S. klein is ( $< 1 \frac{\mu \text{ cm}}{\text{V sec}}$ ). Wil men over nauwkeuriger waarden van de  $\zeta$ -potentiaal beschikken, dan trachte men deze volgens andere methoden te leeren kennen.

## HOOFDSTUK VI

### DE ELECTROPHORESESNELHEID VAN GELEIDENDE DEELTJES

Alvorens wij onze berekeningen uit hoofdstuk IV toe kunnen passen op de E.S. van geleidende deeltjes, moeten wij ons afvragen, of geleidende deeltjes zich bij electrophorese als zoodanig gedragen. Zeer terecht is er door verschillende auteurs (HENRY, VERWEY, VAN GILS) op gewezen, dat dit aan twijfel onderhevig is, aangezien er bij stroomdoorgang door de grens geleidend deeltje-vloeistof, electrolyse optreedt en deze electrolyse met polarisatieverschijnselen gepaard gaat. Men kan deze polarisatie uitdrukken in de overspanning en men zou nu moeten nagaan, of deze overspanning grooter of kleiner is dan het spanningsverschil, dat bij electrophorese tusschen de voor- en de achterkant van het deeltje bestaat. Nu worden electrophoreseproeven als regel gedaan bij een spanningsverschil van eenige Volts/cm en, daar de afmetingen van kolloide deeltjes van de orde van  $10^{-6}$  cm zijn, zal tusschen voor- en achterkant een spanningsverschil van enkele microvolts liggen. De stroomdichtheid bij electrophoreseproeven kan tusschen  $10^{-6}$  en  $10^{-1}$  Amp/cm<sup>2</sup> variëren en nu is dus de vraag of de overspanning bij deze stroomdichtheid aan het materiaal, waaruit geleidende kolloide deeltjes bestaan (Ag, Au, Pt, Hg etc.) grooter of kleiner is dan enkele *microvolts*. Bij metingen aan macro-electroden worden bij de genoemde stroomdichtheden overspanningen van enkele tot vele *millivolts* gevonden en daaruit zou men onmiddellijk de conclusie kunnen trekken, dat geleidende deeltjes zich bij electrophorese toch als isolatoren gedragen. De overspanning is echter ook afhankelijk van de aard van het oppervlak van de electrode en wordt sterk verminderd, indien het aantal actieve plaatsen op het oppervlak toeneemt (ruwe, geplatineerde electrode). Het oppervlak van een kolloid deeltje heeft in vergelijking met een macro-electrode, zeer veel actieve plaatsen en daardoor zal de over-

spanning weer aanmerkelijk lager kunnen worden. Men komt dus langs deze weg niet tot een definitieve conclusie.

Ook het experiment brengt ons hier niet veel verder. In eerste benadering zal de E.S. van een geleidend deeltje door de kromme ( $\mu = \infty$ ) van fig. 3, blz. 8 worden gegeven. D.w.z. bij kleine en gemiddelde  $\kappa a$  is er een E.S. van normale grootte, bij zeer groote  $\kappa a$  is de E.S. practisch nul. Het feit, dat kolloide metalen een normale electrophoretische beweeglijkheid vertoonen, zegt, zoolang  $\kappa a$  niet zeer groot is, dus weinig over de stroomdoorgang door de kolloide deeltjes. HENRY<sup>73</sup> citeert één geval, waarbij de polarisatie bewust zeer klein was gehouden en waar dan ook bij zeer groote  $\kappa a$  geen electrophorese gevonden is (Ag-draad in AgNO<sub>3</sub>-oplossing). Hier tegenover staan de metingen van BULL en SÖLLNER<sup>74</sup>, die de E.S. van betrekkelijk grove Hg-emulsies in Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-oplossing bepaald hebben en daarvoor bij  $\kappa a = 10-100$  nog een waarde van ruim  $3 \mu \text{ cm/Vsec}$  gevonden hebben. Wij zouden willen concluderen, dat geleidende kolloide deeltjes zich bij electrophoreseproeven waarschijnlijk als isolatoren voordoen, maar dat het niet uitgesloten is, dat ze zich in bepaalde gevallen als geleiders gedragen. Dit beteekent, dat in het algemeen onze randvoorwaarden voor het stroomtransport (7 en 8 van blz. 20 en blz. 71 e.v.) voor een geleidend deeltje onveranderd blijven gelden, zoodat de constanten  $C$  en  $B$  de waarden volgens (82) en (84) behouden en dus ook formule (89) ongewijzigd mag worden toegepast. In de randvoorwaarde 5 van blz. 20 moet wel rekening gehouden worden met de oneindig groote diëlectrische constante van een geleider, waardoor de waarde van  $P$  (86) beïnvloed wordt. Dit heeft echter op de grootte van de E.S. geen invloed.

Wij willen ook nog enkele zinnen wijden aan de E.S. van deeltjes, die de stroom wel goed geleiden. In dat geval zouden niet alleen de randvoorwaarde 5, maar ook de randvoorwaarden 7 en 8 gewijzigd worden, terwijl overigens de berekeningen van hoofdstuk IV onveranderd overgenomen kunnen worden. Het in rekening brengen van de randvoorwaarden levert nu echter onverwacht moeilijkheden op, doordat twee der randvoorwaarden identiek

<sup>73</sup> D. C. HENRY, Proc. Roy. Soc. London A 133, 122 (1931).

<sup>74</sup> H. B. BULL en K. SÖLLNER, Kolloid Z. 60, 263 (1932).

worden en dientengevolge één der coëfficiënten  $B$ ,  $C$  en  $P$  onbepaald zou blijven. Immers voor een geleider luiden de randvoorwaarden:

1. Stroomsterkte  $\perp$  boloppervlak is binnen en buiten de bol gelijk. Aangezien binnen de bol het geleidingsvermogen zeer hoog is, is de veldsterkte zeer klein. Dus  $\Phi_i = 0$ , dus  $(\Phi)_{r=a} = 0$ , dus  $(I)_{x=\kappa a} = 0$ . Vgl. (74), (17) en (58).
2. De stroom dóór het oppervlak wordt in een bepaalde (gegeven) verhouding der kationen en anionen overgebracht. Het is b.v. denkbaar, dat alleen de  $H^+$ -ionen (bij het Pt-sol) of de  $Ag^+$ -ionen (bij een Ag-sol) aan de grens bol-vloeistof ontladen worden, en dat de anionen in het geheel niet meedoen.
3. De veldsterkten binnen en buiten de bol verhouden zich als de diëlectrische constanten. Dus volgens (77')  $D \left( \frac{dI}{dx} \right)_{x=\kappa a} = D_i \left( \frac{I}{x} \right)_{x=\kappa a}$ . Daar van een goede geleider de diëlectrische constante zeer hoog is, eischt deze voorwaarde, dat  $(I)_{x=\kappa a} = 0$ , hetgeen dus met de eerste voorwaarde identiek is. Zou men exact willen zijn, dan zou ook de ladingsverdeeling binnen de bol ruimtelijk gedacht moeten worden, waardoor als het ware een electronendubbellaag zou ontstaan. Daarbij zou dan de polariseerbaarheid van het metaalrooster en de eindige waarde van het geleidingsvermogen in rekening gebracht moeten worden en dan zouden voorwaarden 1 en 3 niet meer precies samenvallen. Dit samenvallen gebeurt alleen in de limiet van oneindig groot geleidingsvermogen en diëlectrische constante.

Het lijkt niet nuttig, dit zeer ingewikkelde probleem nader uit te werken, zoolang er niet meer experimenteele aanwijzingen zijn, dat metalen deeltjes zich bij de electrophorese werkelijk als geleiders gedragen. We doen dus verstandig, tot nader order de E.S. van geleidende deeltjes op dezelfde manier te behandelen als die van isoleerende, en er onze formule (89) ongewijzigd op toe te passen.



## HOOFDSTUK VII

### GELEIDINGSVERMOGEN EN TRANSPORTGETAL

Indien men geheel afziet van de wisselwerking tusschen soldeeltjes en hun tegenionen kan men zich het geleidingsvermogen van een sol opgebouwd denken uit drie bijdragen. Eén bijdrage wordt geleverd door de soldeeltjes zelf, die met hun electrophorese-snelheid  $\frac{U}{\bar{X}}$  hun lading  $n\varepsilon$  transporteerden. De tweede bijdrage komt van de tegenionen, die met hun loopsnelheid  $\frac{z_{-}\varepsilon}{\varrho_{-}}$  elk een lading  $z_{-}\varepsilon$  vervoeren. De derde bijdrage berust op het eigen geleidingsvermogen van de intermicellaire vloeistof. We zullen verder alleen over de eerste twee bijdragen spreken en aannemen dat de derde bijdrage klein is, resp. dat het gemeten geleidingsvermogen daarvoor gecorrigeerd is <sup>73</sup>.

Het geleidingsvermogen van een sol met  $N$  deeltjes per  $\text{cm}^3$  (lading per deeltje  $n\varepsilon$ ; tegenionen  $z_{-}$  waardig) wordt dan gegeven door

$$(90) \quad \lambda_{prim} = N \frac{U}{\bar{X}} n\varepsilon + N \frac{z_{-}\varepsilon}{\varrho_{-}} \frac{n}{z_{-}} z_{-}\varepsilon = Nn\varepsilon \left( \frac{U}{\bar{X}} + \frac{z_{-}\varepsilon}{\varrho_{-}} \right)$$

terwijl het transportgetal van de tegenionen, d.i. de fractie van de stroom, die door de tegenionen getransporteerd wordt, gegeven is door

$$(91) \quad \frac{\frac{z_{-}\varepsilon}{\varrho_{-}}}{\frac{U}{\bar{X}} + \frac{z_{-}\varepsilon}{\varrho_{-}}}$$

Wordt echter wel met de wisselwerking tusschen soldeeltjes en hun tegenionen rekening gehouden, dan beteekent dit, dat, verge-

<sup>73</sup> Dat deze splitsing in drie bijdragen en het apart bepalen van de derde bijdrage niet volkomen consequent is door te voeren, zullen we daarbij in het midden laten.

leken met (90), de geleidingsvermogenbijdrage van de tegenionen kleiner wordt, terwijl die van de soldeeltjes zelf niet verandert. Tengevolge van de relaxatie is immers de veldsterkte in de dubbellaag kleiner dan  $X$ , zoodat de ionen, die zich dicht bij het deeltje bevinden, een kleinere bijdrage tot het geleidingsvermogen geven, dan ionen op grotere afstand van het deeltje. Bovendien worden de tegenionen door de vloeistofstroming om het deeltje geremd met een bedrag, gelijk aan de vloeistofsnelheid ter plaatse.

Door deze invloeden worden het transportgetal van de tegenionen en het totale geleidingsvermogen kleiner dan volgens de primitieve berekening.

De grootte van de relaxatieremming der tegenionen kan gemakkelijk in rekening gebracht worden op grond van de overweging, dat de dubbellaag op het deeltje een remmingskracht  $k_4$  (zie blz. 9) uitoefent, en dus omgekeerd ook op de tegenionen in totaal diezelfde kracht werkt.

Uit de figuren 10 en 11 is af te lezen, dat het relaxatieëffect bij  $\kappa a = 0.1$  hoogstens enkele procenten bedraagt, terwijl het voor  $\kappa a = 1$  bij niet te lage  $\zeta$ -potentiaal vele tientallen procenten bedragen kan. In diezelfde mate zal de geleidingsvermogenbijdrage van de tegenionen verminderd zijn en dus op  $\frac{f(\kappa a, \zeta)}{f_1(\kappa a)}$  van zijn oorspronkelijke waarde komen <sup>74</sup> (vgl. formule (89)).

De vloeistofstroom dringt de tegenionen een snelheid op, die varieert tusschen  $+U$  (dicht bij het deeltje) en nul (op groote afstand).

We kunnen de hierop berustende vermindering van het geleidingsvermogen berekenen, indien we bedenken, dat de vloeistofsnelheid in de richting  $\vartheta = 0$  ten opzichte van een rustend coördinatenstelsel  $U - u_\vartheta \sin \vartheta + u_r \cos \vartheta$  bedraagt. Daardoor wordt het geleidingsvermogen verminderd met

$$\lambda_{electroph.} = N \int_a^\infty \int_0^\pi \frac{U - u_\vartheta \sin \vartheta + u_r \cos \vartheta}{X} \rho(r) 2\pi r \sin \vartheta dr d\vartheta,$$

<sup>74</sup> Hierbij is afgezien van de wisselwerking tusschen relaxatie en electrophorese, hetgeen wel geoorloofd is, omdat deze beschouwingen toch alleen toegepast kunnen worden op gevallen, waar de intermicellaire vloeistof weinig electrolyt bevat en dus  $\kappa a$  klein is.

hetgeen met  $U$  volgens (48a) en  $u_\vartheta$  en  $u_r$  volgens (49a en b) herleid kan worden tot

$$\lambda_{\text{electroph.}} = \frac{4\pi ND}{6\pi\eta} \int_a^\infty r^2 \varrho(r) \int_\infty^r \xi dr dr.$$

Om een indruk over de orde van grootte van dit effect te krijgen, substitueeren we

$$\varrho(r) = -\frac{D}{4\pi} \Delta\Psi \approx -\frac{D\kappa^2 \Psi}{4\pi}, \quad \int_\infty^r \xi dr \approx \Psi, \quad \Psi = \zeta \frac{\kappa a e^{\kappa a - \kappa r}}{\kappa r} \text{ en}$$

$$n\varepsilon = -Da^2 \left( \frac{d\Psi}{dr} \right)_{r=a} = Da\zeta (1 + \kappa a),$$

hetgeen voor kleine  $\kappa a$  en  $\Psi$  juist is, en voor niet te groote waarden van  $\kappa a$  en  $\Psi$  een redelijke benadering levert. Daarmee vinden we

$$(92) \quad \lambda_{\text{electroph.}} = \frac{Nn\varepsilon D\zeta}{6\pi\eta} \frac{\kappa a}{2(1 + \kappa a)} \approx Nn\varepsilon \frac{U}{X} \frac{\kappa a}{2(1 + \kappa a)}.$$

In totaal zal dus de geleidingsvermogenbijdrage van de vrije tegenionen niet meer

$$Nn\varepsilon \frac{z-\varepsilon}{\varrho_-} \text{ zijn, maar } Nn\varepsilon \frac{z-\varepsilon}{\varrho_-} \frac{f(\kappa a, \zeta)}{f_1(\kappa a)} = Nn\varepsilon \frac{U}{X} \frac{\kappa a}{2(1 + \kappa a)}.$$

Er moet daarbij bovendien nog rekening gehouden worden met de mogelijkheid, dat een deel der tegenionen vast aan het deeltje verbonden is (niet gedissocieerde ionen) en dat dus de „vrije” lading  $Nn\varepsilon$  kleiner kan zijn, dan de totale lading van de analytisch bepaalbare tegenionen.

Een enkel getallenvoorbeeld moge de invloed van de electrophoretische en de relaxatieremming van de tegenionen nader toelichten.

$$\text{We kiezen } \frac{f(\kappa a, \zeta)}{f_1(\kappa a)} = 0.5, \quad \frac{U}{X} = 5 \frac{\mu \text{ cm}}{\text{V sec}} \text{ en } \kappa a = 1.$$

$$\text{We beschouwen twee gevallen n.l. } \frac{z-\varepsilon}{\varrho_-} = 5 \frac{\mu \text{ cm}}{\text{V sec}} \text{ (langzame)}$$

tegenionen, komt overeen met  $\lambda = 52$ ) en  $\frac{z \cdot \varepsilon}{e} = 34 \frac{\mu \text{ cm}}{\text{Vsec}}$  (snelle tegenionen, komt overeen met  $\lambda = 350$ ).

In 't eerste geval wordt de gemiddelde snelheid der tegenionen gebracht van  $5$  op  $5 \times 0.5 - 5 \times \frac{1}{4} = 1,25$ .

In 't tweede geval komt de gemiddelde snelheid van  $34$  op  $34 \times 0.5 - 5 \times \frac{1}{4} = 15,75$ .

We zien dus, dat in ieder geval de geleidingsvermogenbijdrage aanmerkelijk verminderd kan worden en dat bij snelle tegenionen hierin het relaxatieëffect de hoofdrol speelt, terwijl bij langzame tegenionen ook de tweede (electrophorese) term een belangrijke bijdrage leveren kan, omdat loopsnelheid van deeltje en ion van dezelfde orde worden.

Het is dus niet geoorloofd de „vrije” lading van een sol volgens de primitieve formule (90) te berekenen. Brengt men de hierboven bedoelde correcties op de geleidingsvermogenbijdrage van de tegenionen aan, dan zal men tot een vrije lading concluderen, die eenige malen grooter is dan volgens de primitieve beschouwing.

Dit brengt met zich mee, dat dus de totale titreerbare lading zeker belangrijk grooter moet zijn dan de primitieve vrije lading, hetgeen ook voor verschillende solen het geval is ( $AgJ$ ,  $S$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ )<sup>75</sup>. Waar PAULI<sup>76</sup> en medewerkers echter bij acidoïde zilver- en goudsolen constateeren, dat de primitieve vrije lading en de totale lading practisch aan elkaar gelijk zijn, rijst de verdenking, dat de door hen bepaalde  $H^+$ -ionen niet of slechts ten deele als tegenionen van de soldeeltjes gefungeerd hebben, maar vrij in de intermicellaire vloeistof aanwezig waren<sup>77</sup>.

<sup>75</sup> *S-sol* A. CHARIN, Acta Physicochimica U.R.S.S. **12**, 703 (1940).

*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sol* en *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sol* PAULI—VALKÓ, Elektrochemie der Kolloide, Springer 1929, blz. 275.

Voor een geconcentreerd *AgJ-sol* (10 %) is de vrije lading volgens (90), ongeveer  $\frac{1}{5}$  van de totaal titreerbare lading.

<sup>76</sup> W. PAULI en L. FUCHS, Kolloid Beih. **21**, 195, 412 (1925).

W. PAULI en E. FRIED, Kolloid Z. **36**, 138 (1925).

<sup>77</sup> Om deze groote vrije ladingen bij de edelmetalsolen te kunnen verklaren, namen A. J. RUTGERS en J. TH. G. OVERBEEK (Z. physik. Chem. **A 177**, 29 (1936)) aan, dat zich dicht bij het deeltje (in de vastzittende watermantel) zeer vele conductometrisch actieve tegenionen zouden bevinden. Wanneer voor dit model echter ook met het relaxatieëffect rekening wordt gehouden,

Het is zeker van belang, de geleiding van de electriche stroom in solen nader te analyseeren en in 't bijzonder de remming van tegenionen met verschillende loopsnelheid b.v.  $H^+$  en  $Na^+$  met elkaar te vergelijken, aangezien daar een mogelijkheid ligt, langs experimenteele weg nadere gegevens over de invloed van electrophoretische remming en relaxatieëffect te verkrijgen.

---

blijkt dat deze ionen zoo sterk geremd worden, dat ze practisch geen bijdrage tot het geleidingsvermogen kunnen leveren, waarmee deze verklaring dus moet vervallen.

## HOOFDSTUK VIII

### DIËLECTRISCHE CONSTANTE

De diëlectrische constante (D.C.) van een kolloide oplossing is in het algemeen niet gelijk aan die van het zuivere dispersiemiddel. De kolloide deeltjes hebben een andere (meestal lagere) D.C. en geleidingsvermogen dan het dispersiemiddel, waardoor de D.C. van het sol verlaagd wordt. Als gevolg van de deformatie van de dubbellaag vormt zich bij elk deeltje een dipool, die tegengesteld gericht is aan het aangelegde veld. Hierdoor zal de D.C. juist verhoogd worden. Bovendien kunnen een eigen dipoolmoment van de soldeeltjes (eiwitten!) en de hydratatie nog invloed op de D.C. hebben. Bij hydrophobe solen kunnen we van de laatstgenoemde twee effecten afzien en ons nu afvragen hoe de D.C. onder invloed van de eerste twee effecten zal worden. We beperken ons daarbij tot de D.C. gemeten bij zeer lage frequentie, waar dus de asymmetrie in de dubbellaag volkomen gelegenheid heeft zich in te stellen.

Op betrekkelijk groote afstand van een kolloid deeltje wordt het elektrische veld volgens (17), (58) en (71) beschreven door

$$(92) \quad \Phi = -X \left( r + \frac{B}{\kappa^3 r^2} \right) \cos \vartheta .$$

Alle andere termen uit  $I$  (71) naderen n.l. met groote  $r$  sneller naar nul dan  $\frac{B}{r^2}$ . Elk deeltje gedraagt zich dus naar buiten als een dipool met moment

$$(93) \quad m = -D \frac{B}{\kappa^3} X.$$

We kunnen dan de D.C. van het sol gelijk stellen aan de D.C. van het dispersiemiddel, waarin  $N$  dipolen elk met moment  $m$  gedispergeerd zijn. De D.C. van het sol is dan

$$(94) \quad D_{sol} = D + \frac{4\pi Nm}{X} = D - \frac{4\pi Na^3}{3} \frac{3}{2} \frac{2B}{\kappa^3 a^3} D = D \left( 1 - \frac{3}{2} \delta \frac{2B}{\kappa^3 a^3} \right),$$

als  $\delta$  de volumeconcentratie van de gedispergeerde fase voorstelt.

Met behulp van formule (84) voor  $\frac{2B}{\kappa^3 a^3}$  kan nu direct de D.C. van een sol worden berekend als functie van concentratie,  $\zeta$ -potentiaal en  $\kappa a$ . In tabel VII zijn een aantal waarden vereenigd van  $\frac{D_{sol} - D}{D}$  voor een solconcentratie van één volumeprocent in een 1—1 waardig electrolyt met ionenbeweeglijkheden  $A_+ = A_- = 70$ .

TABEL VII

Increment van de D.C. bij een solconcentratie van 1 volumeprocent

$\zeta$	$\kappa a$					
	0.1	0.3	1	5	20	100
25 mV	+ 0.59	+ 0.065	— 0.0028	— 0.0087	— 0.014	— 0.015
50 mV	+ 2.32	+ 0.29	+ 0.031	+ 0.0080	— 0.012	— 0.015
100 mV	+ 8.40	+ 0.99	+ 0.128	+ 0.054	— 0.005	— 0.015

Terwijl voor groote  $\kappa a$  de invloed van de lage D.C. (lage geleidingsvermogen) van de soldeeltjes verre overweegt over alle dubbellaag-invloeden zijn bij kleine  $\kappa a$  en niet te kleine  $\zeta$ -potentialen flinke verhoogingen van de D.C. te verwachten op grond van de vervorming van de dubbellaag. Bij zeer kleine  $\kappa a$  mag formule (94) echter niet meer toegepast worden, omdat dan de verschillende dubbellagen elkaar gaan doordringen en daarmee is bij de afleiding van (92), (93) en (94) geen rekening gehouden. In dat geval wordt de D.C. verhooging kleiner dan volgens onze berekening en kan dan beter volgens DEBYE en FALKENHAGEN<sup>78</sup> benaderd worden.

Uit formule (94) en tabel VII blijkt, dat de verhooging van de D.C. evenredig is met de solconcentratie, sterk toeneemt met toenemende  $\zeta$ -potentiaal en bij toenemende electrolytconcentratie snel kleiner wordt en zelfs in een verlaging overgaat. Uit formule (84) voor  $\frac{2B}{\kappa^3 a^3}$  volgt nog dat ook met toenemende valentie ( $z$ ) en af-

<sup>78</sup> P. DEBYE en H. FALKENHAGEN, Physik. Z. **29**, 401 (1928).

nemende ionenbewegelijkheid  $\left(\frac{1}{\rho}\right)$  de D.C. verhooging groter wordt.

We kunnen deze conclusies toetsen aan de metingen van KUNST<sup>79</sup>. Hij bepaalde bij verschillende frequenties de D.C. van een aantal hydrophobe solen (AgBr, AgJ, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), en vond daarbij dat de D.C. niet onbelangrijk boven die van water lag. Uit zijn cijfers blijkt, dat ook de laagst gebruikte frequentie ( $1.5 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$ ) nog in het dispersiegebied lag en dat dus de statische D.C. nog groter moet zijn, dan de gemeten waarde bij de frequentie  $1.5 \times 10^5$ .

Uit zijn metingen volgt, dat de D.C. verhooging evenredig met de solconcentratie is en omgerekend op een gehalte van 1 volume-percent varieert van 0.055—0.230. Ook de orde van grootte klopt dus goed met de door ons voorspelde waarde voor  $za \approx 1$ . De voorspelde invloed van de bewegelijkheid der tegenionen wordt bevestigd door het feit, dat de D.C. verhooging van zure solen ongeveer 10 % kleiner is dan die van neutrale solen.

Niet met onze verwachtingen in overeenstemming is het feit, dat alle electrolyten de D.C. verhoogen. Voor meerwaardige electrolyten (toenemen van  $z$ ) en potentiaalbepalende electrolyten (toenemen van  $\zeta$ ) zou dit nog te begrijpen zijn, niet echter voor éénwaardige electrolyten als  $KNO_3$ .

Over het geheel mogen we echter wel zeggen, dat onze berekeningen voldoende bij de metingen aansluiten, zoodat omgekeerd de conclusie geoorloofd is, dat we deze D.C. verhoogingen inderdaad aan het relaxatieëffect moeten toeschrijven. Dat daarmee ook de dispersiefrequentie in overeenstemming is, kunnen we als volgt laten zien. Om de dubbellaag op te bouwen is tijd noodig, de relaxatietijd. Indien de duur van een periode van het wisselveld, waarmee de D.C. gemeten wordt kleiner is dan deze relaxatietijd, heeft de dubbellaag niet voldoende tijd zich aan de telkens wisselende toestand aan te passen en wordt niet of ter nauwernood meer gedeformeerd, zoodat de D.C. verhooging achterwege blijft.

Volgens DEBYE en FALKENHAGEN<sup>80</sup> is de relaxatietijd van de dubbellaag

<sup>79</sup> H. KUNST, Diss. Utrecht 1940.

<sup>80</sup> P. DEBYE en H. FALKENHAGEN, Physik. Z. **29**, 123 (1928).

$\rho$  = gemiddelde wrijvingsconstante van de ionen in de dubbellaag.



$$\Theta = \frac{\varrho}{\kappa^2 kT}.$$

Uit hun afleiding is te zien, dat deze tijd *niet* afhangt van de afmetingen van het deeltje, als men de Brownsche beweging van dit deeltje verwaarloost.

Voor ionen met normale bewegelijkheid ( $A = 70$ ) en  $\kappa = 10^5$  resp.  $10^6$ , overeenkomend met een electrolytconcentratie van  $10^{-5}$  resp.  $10^{-3}$  normaal, is de relaxatietijd  $\Theta = \frac{1}{2 \times 10^5}$  sec resp.  $\frac{1}{2 \times 10^7}$  sec. in goede overeenstemming met het feit dat de dispersie van de D.C. zich over het geheele door KUNST gemeten frequentiegebied ( $1.5 \times 10^5 - 5 \times 10^7$ ) uitstrekt.

## SUMMARY

In this thesis a theoretical treatment of the relation between electrophoretic velocity (E.V.) and the potential of the double layer of colloidal particles is presented.

The derivation of an electrophoresis equation, expressing the total sum of hydrodynamic and electric forces accompanying electrophoresis was aimed at. In this equation the relaxation effect, due to the distortion of the double layer, should be fully accounted for.

After an introduction the principles underlying the derivation of the E.V. of a spherical particle are treated in the second chapter. The problem is separated in two parts; in chapter II A (electric section) the formation of the electric field and the distribution of the ions surrounding the sphere under the influence of electric forces, diffusion and streaming of the liquid is described. Particular attention is paid to the conditions, to which the distribution of the ions at the interface of sphere and liquid is subjected. In chapter II B (hydrodynamic section) is shown how, by application of the usual equations of motion of a viscous liquid, the E.V. may be calculated, when the structure of the electric field is known.

In chapter III a critical survey of the results of other investigators in this field is given.

In chapter IV the calculations are further developed. The hydrodynamical problem can be solved without the introduction of approximations. This leads to equation (48) in which, in addition to the driving force and the viscous resistance the electrophoretic friction, the relaxation effect and the mutual interaction of these effects are accounted for.

The integration of the differential equations for the distribution of ions in the double layer can not be carried out without the introduction of approximations. The solution may be found by development as a series of increasing powers of  $\frac{e\zeta}{kT}$  ( $e$  = the charge

of the electron,  $\zeta$  = potential of the double layer,  $k$  = constant of BOLTZMANN,  $T$  = absolute temperature). Of this series the first and second term are calculated. With these data concerning the distribution of ions, the electrophoresis equation (89) can be derived from equation (48), which gives the relation between E.V.,  $\zeta$ -potential, radius of the sphere and dimensions of the double layer. In this derivation the sphere is assumed to consist of an insulating substance.

In chapter V the consequences of equation (89) are examined. The results for small values of the  $\zeta$ -potential can be considered to be certain. Application of (89) to larger values of the  $\zeta$ -potential, although not justified by the derivation, leads to acceptable results. For values of the  $\zeta$ -potential not exceeding 25 mV the electrophoresis equation of HENRY requires only small corrections (a few percents). For larger values of  $\zeta$  the relaxation effect may effect a considerable, usually diminishing influence upon the E.V. As consequences of the relaxation effect may be considered

1<sup>st</sup>. the fact that only in very exceptional cases electrophoretic

velocities surpassing  $5 \frac{\mu \text{ cm}}{\text{V sec}}$  are found;

2<sup>nd</sup>. the influence of the valency of ions of both signs;

3<sup>rd</sup>. the presence of maxima and minima in the E.V.-concentration curve at a monotonous course of the  $\zeta$ -concentration curve.

In chapter VI the electrophoresis of conducting particles is shortly examined.

In chapter VII the conductivity of concentrated sols and the influence which may be effected by the electrophoretic forces and the relaxation effect is dealt with.

Eventually, in chapter VIII an explanation, based on the relaxation effect, is given of the rather high value of the dielectric constant of concentrated hydrophobic sols.

Utrecht, April 1941.

## APPENDIX

### Vectorrekening\*

Als  $a$  en  $b$  willekeurige vectoren voorstellen en  $\Psi$  een willekeurige scalair, dan gelden voor bolcoördinaten de volgende formules.

$$\text{grad}_r \Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \quad \text{grad}_\vartheta \Psi = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \quad \text{grad}_\varphi \Psi = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}$$

$$\text{div } a = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 a_r) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial a_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (a_\vartheta \sin \vartheta)$$

$$\Delta \Psi = \text{div grad } \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right)$$

$$\text{rot}_r a = \frac{1}{r \sin \vartheta} \left\{ \frac{\partial a_\vartheta}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \vartheta} (a_\varphi \sin \vartheta) \right\}$$

$$\text{rot}_\varphi a = \frac{1}{r} \frac{\partial a_r}{\partial \vartheta} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r a_\vartheta)$$

$$\text{rot}_\vartheta a = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (r a_\varphi) - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial a_r}{\partial \varphi} \right\}$$

$$\text{rot grad } \Psi = 0$$

$$\text{div rot } a = 0$$

$$(a \cdot b) = a_r b_r + a_\vartheta b_\vartheta + a_\varphi b_\varphi$$

$$\text{div } (a\Psi) = \Psi \text{ div } a + (a \cdot \text{grad } \Psi)$$

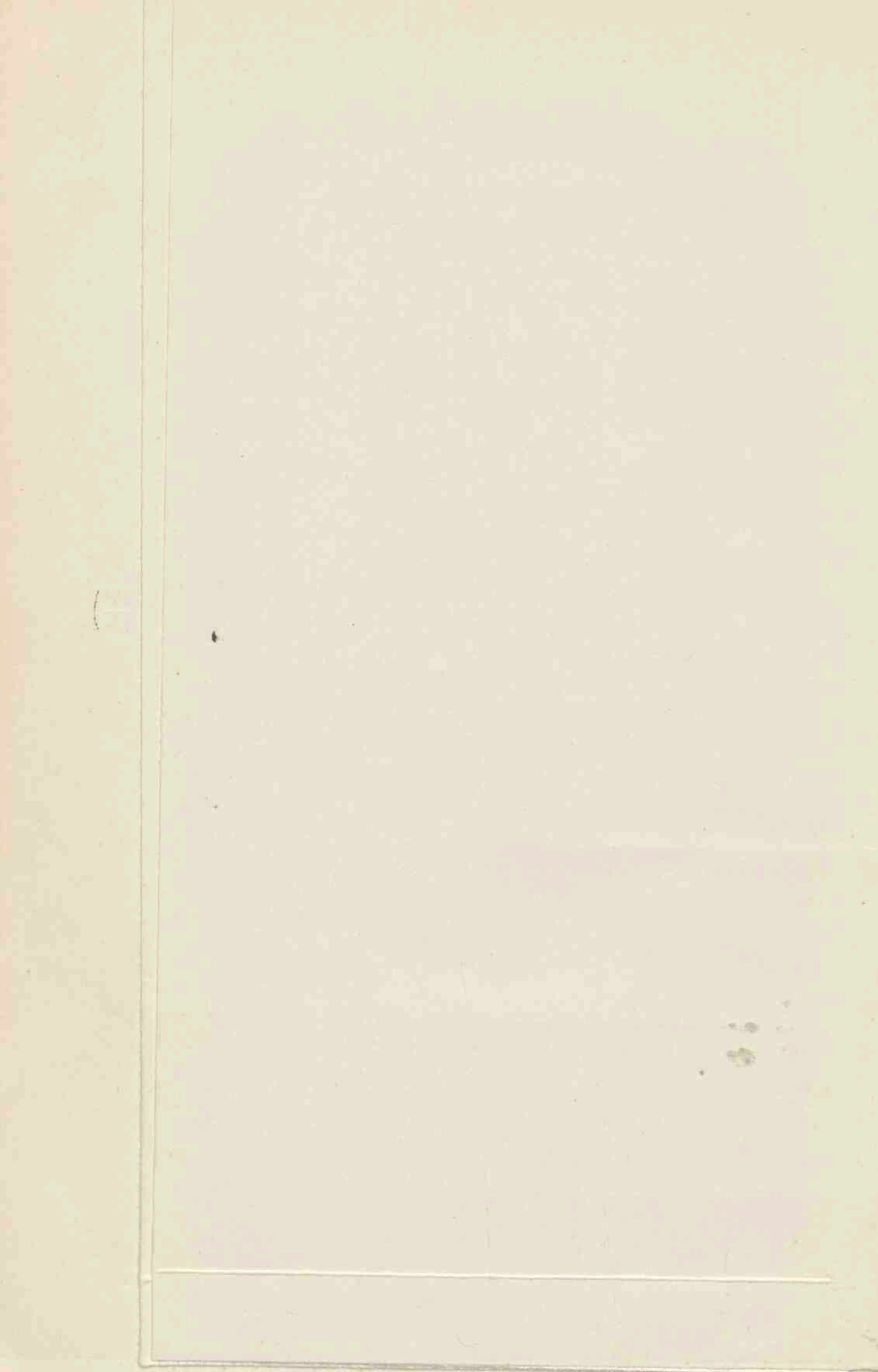
\* Overgenomen uit E. MADELUNG, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, Springer Berlin 1936, blz. 145.



OVERZICHT DER GEBRUIKTE SYMBOLEN

$a$  ..... straal van de bol.  
 $A$  ..... integratieconstante uit (55b), blz. 51.  $y_a = \frac{Ae^{-\kappa a}}{\kappa a} + \dots$   
 $\alpha$  ..... ladingsdichtheid op de bol, blz. 20.  $\alpha = \frac{n\epsilon}{4\pi a^2}$ .  
 $B$  ..... integratieconstante uit (61), blz. 56. Volgens (84)  $\frac{2B}{\kappa^3 a^3} = 1 - \dots$   
 $c$  ..... electrolytconcentratie.  
 $c_1$  t.e.m.  $c_6$  ..... integratieconstanten uit de hydrodynamische vergelijkingen. Hoofdstuk IV A.  
 $C$  ..... integratieconstante uit (66), blz. 58. Volgens (82)  $C = -\frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{Ae^{-\kappa a}}{\kappa a} \left\{ \dots \right\}$ .  
 $D$  ..... diëlectrische constante van de vloeistof.  
 $D_i$  ..... diëlectrische constante van de bol.  
 $D_+, D_-$  ..... diffusieconstante van de + resp. - ionen.  
 $e$  ..... basis van het natuurlijke logaritmenstelsel.  
 $E(x)$  .....  $\int_{\infty}^x e^{-t} dt$  (56), blz. 50.  
 $-\epsilon$  ..... lading van het electron.  
 $n\epsilon$  ..... lading van de bol.  
 $\epsilon_i$  ..... lading van een i-ion.  
 $\zeta$  ..... elektrokinetische potentiaal.  
 $f(\kappa a, \zeta)$  ..... zie hoofdstuk V.  
 $f_{1-4}(\kappa a)$  ..... zie hoofdstuk V.  
 $F$  ..... constante; (67) en (67'), blz. 59.  $F = \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \frac{Ae^{-\kappa a}}{\kappa a} \left\{ 3\kappa a + \dots \right\}$ .  
 $G$  ..... constante; (69), blz. 62.  $G = \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{UA}{2}$ .  
 $H$  ..... constante; (69), blz. 62.  $H = \frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{FA}{4}$ .  
 $\eta$  ..... viscositeitscoëfficiënt van de vloeistof.  
 $\vartheta$  ..... hoek tusschen radiusvector en veldrichting. Fig. 7, blz. 32.  
 $I$  .....  $I = \kappa R = -\frac{\kappa\Phi}{X \cos \vartheta}$  (58), blz. 52. Volgens (71), blz. 64  $I = \kappa + \frac{B}{x^2} + \dots$   
 $J$  ..... constante; (69), blz. 62.  $J = -\frac{z_+ \rho_+ + z_- \rho_-}{(z_+ + z_-) \epsilon} \frac{3DkT}{6\pi\eta\epsilon} \frac{A^2}{4}$ .  
 $k$  ..... constante van BOLTZMANN.  
 $k_1$  t.e.m.  $k_4$  ..... krachten op de bol; blz. 5-10.  
 $\frac{1}{\kappa}$  ..... „dikte van de dubbellaag”.  $\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{DkT}{4\pi\sum\epsilon_i^2\nu_{i0}}}$ .  
 $L$  ..... constante uit (75), blz. 71.  $L = \frac{R_a}{a}$ .  
 $\lambda$  .....  $\frac{1-\mu}{1+\mu}$  zie noot 51, blz. 45.  
 $\lambda_{prim}$  } bijdragen tot het geleidingsvermogen van een sol; zie hoofdstuk VII.  
 $\lambda_{electroph.}$  }  
 $A$  ..... ionenbewegelijkheid.  
 $m$  ..... dipoolmoment.  
 $\mu$  ..... verhouding van de geleidingsvermogens van bol en vloeistof; blz. 8.  
 $n\epsilon$  ..... lading van de bol.  
 $n_i$  ..... aantal i-ionen per  $\text{cm}^3$ .  
 $N$  ..... aantal soldeeltjes per  $\text{cm}^3$ .

$\nu_i$  ..... aantal i-ionen per  $\text{cm}^3$  in de rusttoestand.  
 $\nu_{i0}$  ..... aantal i-ionen per  $\text{cm}^3$  op groote afstand van de bol.  
 $\xi$  ..... Volgens (37'), blz. 38.  $\xi = \frac{R}{r} \frac{d\Psi}{dr} - 2r \int_{\infty}^r \left( \frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr$ .  
 $p$  ..... druk in de vloeistof; zie (43), blz. 41.  
 $p_1$  .....  $p = p_1 - \int_{\infty}^r \rho_{\Psi} \left( \frac{d\Psi}{dr} \right) dr$  (19), blz. 33.  
 $P$  ..... integratieconstante uit (63), blz. 57. Volgens (86), blz. 80  $P \frac{e^{-\kappa a}}{\kappa a} \approx -\frac{3}{4}(z_- - z_+) y_a$ .  
 $P_1$  .....  $p_1 = -\frac{DX \cos \vartheta}{4\pi} P_1$  (24), blz. 34.  
 $r$  ..... afstand tot het middelpunt van de bol. Fig. 7, blz. 32.  
 $R$  .....  $\Phi = -XR \cos \vartheta$  (17), blz. 33. Volgens (58), blz. 52  $I = \kappa R$ .  
 $R_1$  .....  $u_r = R_1 \cos \vartheta$ ; zie blz. 39.  
 $R_2$  .....  $u_{\vartheta} = R_2 \sin \vartheta$ ; zie blz. 39/40.  
 $\rho$  ..... ladingsdichtheid.  
 $\rho_{\Phi}$  ..... extra-ladingsdichtheid bij electrophorese; (15), blz. 33.  $\rho_{\Phi} = -\frac{D\Delta\Phi}{4\pi}$ .  
 $\rho_{\Psi}$  ..... ladingsdichtheid in de rusttoestand; (15), blz. 33.  $\rho_{\Psi} = -\frac{D\Delta\Psi}{4\pi}$ .  
 $\rho_+, \rho_-$  ..... wrijvingsconstante van de + resp. - ionen.  
 $s$  ..... dichtheid van de vloeistof.  
 $S$  .....  $S = \frac{\Delta\Phi}{\kappa X \cos \vartheta}$  (58), blz. 52. Volgens (70), blz. 62  $S = P \left( \frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} \right) e^{-x} + \dots$   
 $\sigma_+, \sigma_-$  ..... veranderingen van de concentratie van de + resp. - ionen bij electrophorese. (7), blz. 17.  $n_{\pm} = \nu_{\pm} + \sigma_{\pm}$ .  
 $\Sigma_+, \Sigma_-$  .....  $\Sigma_{\pm} = \frac{4\pi z_{\pm} \epsilon}{DX \cos \vartheta} \sigma_{\pm}$  (58), blz. 52. Volgens (73), blz. 67  $\Sigma_{\pm} = \frac{C}{x^2} \mp \dots$   
 $t_+, t_-$  ..... transport van ionen per  $\text{cm}^2$  per sec. (5), blz. 16.  
 $T$  ..... absolute temperatuur.  
 $u$  ..... snelheid in een punt van de vloeistof. Zie (43), blz. 42 en (49), blz. 46.  
 $U$  ..... electrophoresesnelheid. Zie (48), blz. 45, (88), blz. 82, en (89), blz. 89.  $\frac{U}{X} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left\{ 1 + \dots \right\}$ .  
 $w$  .....  $\text{rot}_{\varphi} u$  (32), blz. 37; zie ook (38), blz. 38.  
 $W$  .....  $w = \frac{DX \sin \vartheta}{4\pi\eta} W$  (34), blz. 38.  
 $x$  .....  $x = \kappa r$  (51), blz. 47.  
 $X$  ..... sterkte van het veld, waaronder de electrophorese plaats vindt.  
 $y$  .....  $y = \frac{\epsilon\Psi}{kT}$  (52), blz. 47. Volgens (55b), blz. 51.  $y = \frac{Ae^{-\kappa x}}{x} + \dots$   
 $z_+, z_-$  ..... valentie van de + resp. - ionen.  
 $\varphi$  ..... hoek tusschen  $r\vartheta$  vlak en verticale vlak. Fig. 7, blz. 32.  
 $\Phi$  ..... extra-potentiaal bij electrophorese. Blz. 14. Volgens (17), blz. 33.  $\Phi = -XR \cos \vartheta$ .  
 $\Phi_i$  ..... extra-potentiaal binnen de bol. Blz. 19. Volgens (76), blz. 71  $\Phi_i = -XLr \cos \vartheta$ .  
 $\chi$  ..... Volgens (28), blz. 36.  $\chi = \frac{dR}{dr} \frac{d\Psi}{dr} + 4r \int_{\infty}^r \left( \frac{1}{r^2} \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^3} \right) \frac{d\Psi}{dr} dr$ .  
 $\Psi$  ..... potentiaal in de dubbellaag in rust. Blz. 14. Volgens (52), blz. 47.  $y = \frac{\epsilon\Psi}{kT}$ .  
 $\Psi_i$  ..... potentiaal van de bol in rust  $\Psi_i = \zeta$ .



# STELLINGEN

## I

De manier waarop EYRING en medewerkers afleiden dat de smeltempotie ongeveer gelijk  $R$  is, is niet bevredigend.

J. HIRSCHFELDER, D. STEVENSON en H. EYRING,  
J. Chem. Phys. **5**, 896 (1937).

R. W. GURNEY en N. F. MOTT, J. Chem. Phys.  
**6**, 222 (1938).

N. F. MOTT en R. W. GURNEY, Trans. Far.  
Soc. **35**, 364 (1939).

## II

De kinetische afleiding van de wetten van RAOULT en van VAN 'T HOFF voor verdunde oplossingen door FRAHM bevat eenige elkaar compenseerende denkfouten.

H. FRAHM, Z. Physik. Chem. **A 184**, 399 (1939).  
Z. Physik. Chem. **B 48**, 119 (1941).

K. FREDENHAGEN, Z. Physik. Chem. **B 48**, 219  
(1941).

## III

SCHULZ heeft niet aannemelijk gemaakt, dat de vorming van stoffen met hoog moleculair gewicht in het levende organisme op reacties moet berusten die in vitro niet realiseerbaar zijn.

G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. **A 182**, 127 (1938).

## IV

De uitspraak van JAEGER, dat een optisch actieve stof  $A$  gelijke affiniteit zou hebben tot de optische antipoden van een stof  $B$  is onjuist.

F. M. JAEGER, Chem. Weekblad **33**, 522 (1936).

F. M. JAEGER, Optical Activity and High Temperature Measurements (1930), 205.

M. M. JAMISON en E. E. TURNER, J. Chem. Soc.  
(1940), 264.



Bij het bepalen van  $\xi$ -potentialen heeft DE BRUYN de gemeten potentiaalverschillen ten onrechte gecorrigeerd voor de invloed van het toegevoegde indifferente electrolyt op de activiteitscoëfficiënt der potentiaalbepalende ionen.

H. DE BRUYN, diss. Utrecht (1938) 47.

## VI

Uit het verloop van de conductometrische titratie van zure  $AgJ$ -solen en  $S$ -solen met loog, blijkt dat de verhouding van  $Na^+$ - en  $H^+$ -ionen in de dubbellaag gelijk is aan die in de evenwichtsvloeistof.

H. DE BRUYN en J. TH. G. OVERBEEK, *Kolloid Z.* **84**, 186 (1938).

A. CHARIN, *Acta Physicochimica, U.R.S.S.* **12**, 703 (1940).

## VII

Bij metingen van de extinctie van geconcentreerde kolloide systemen speelt de herhaalde verstrooiing vaak een belangrijke rol. Men kan een eenvoudige methode aangeven om de hierdoor veroorzaakte complicaties te vermijden.

## VIII

Het toepassen van het begrip „intermicellaire vloeistof” op geconcentreerde kolloide systemen voert tot tegenstrijdigheden.

## IX

Op morphologische gronden zijn de twee typen van schiervlakten, die door W. PENCK „Primärrumpf” en „Endrumpf” genoemd zijn, niet van elkaar te onderscheiden.

W. PENCK, *Die morphologische Analyse* (1924).

J. C. OVERBEEK-EDIE en TH. RAVEN, *Comptes Rendus du Congrès International de Géographie*, Amsterdam (1938) II, 169.

WARBURG en CHRISTIAN hebben niet bewezen, dat de binding van eiwit en prosthetische groep in *d*-aminozuuroxydase volgens het eenvoudige door hen aangegeven schema verloopt.

O. WARBURG en W. CHRISTIAN, Biochem. Z. **298**, 150, 369 (1938).

E. NEGELEIN en H. BRÖMEL, Biochem. Z. **300**, 225 (1938).









