

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 35. Amsterdam, 28 Augustus 1909. 6^e Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. H. A. LORENTZ, De beschouwingwijzen van de theorie der gassen, op ander gebied toegepast (voordracht gehouden in het Natuurkundig Gezelschap te Leiden, den 12^{den} Juni 1909). — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Nederlandsche Bibliografie (1909). — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie.

De beschouwingwijzen van de theorie der gassen, op ander gebied toegepast.

DOOR

H. A. LORENTZ.

Voordracht, gehouden in het Natuurkundig Gezelschap te Leiden,
den 12^{den} Juni 1909.

Terwijl de natuurkundigen die het eerst het overoude denkbeeld dat de materie uit van elkaar gescheiden in voortdurende beweging verkeerende deeltjes bestaat, nader uitwerkten, hoofdzakelijk de gasvormige lichamen op het oog hadden, is het naderhand gebleken dat de opvattingen waartoe zij geleid werden, op een veel ruimer gebied met vrucht kunnen worden toegepast. Het zij mij vergund dit, na een korte inleiding, met eenige voorbeelden toe te lichten.

De kinetische theorie der gassen in haar tegenwoordigen vorm heeft men inzonderheid aan CLAUSIUS, MAXWELL en BOLZMANN te danken. De eerste dezer physici preciseerde de algemeene onderstelling van een moleculaire beweging door aan te nemen dat de deeltjes van een gas slechts nu en dan, wanneer zij tegen elkaar

botsen, merkbare krachten op elkaar uitoefenen en dat zij zich dus telkens tusschen twee op elkaar volgende ontmoetingen langs een rechte lijn bewegen. Hiervan uitgaande berekende hij den druk dien zij door hun stooten tegen een begrenzen wand teweeg brengen en verkreeg hij de welbekende uitkomst, dat de druk per vlakke-eenheid door hetzelfde getal wordt voorgesteld als twee derde van de kinetische energie die wegens de voortgaande beweging der deeltjes in de volume-eenheid van het gas aanwezig is.

MAXWELL vestigde er de aandacht op, dat tengevolge van de onderlinge botsingen de molekulen van een gas noodzakelijk ongelijke snelheden hebben en voerde bij de beschouwing van dit punt de statistische methode in, die men tegenwoordig bij de strenge behandeling van molekulair-theoretische vraagstukken veelvuldig toepast. Evenals men in een bevolkingsstatistiek aangeeft op welke wijze de verschillende leeftijden over een bevolking verdeeld zijn, kan men de aandacht vestigen op de verdeling der snelheden over de molekulen van een gasmassa; men kan de vraag stellen welk gedeelte van al de molekulen snelheden tusschen deze of die bepaalde grenzen hebben. Hoe het hiermee gesteld is, kan graphisch, door den loop van een kromme lijn, worden uitgedrukt, en MAXWELL is er in geslaagd, de gedaante van die lijn en de vergelijking waardoor zij wordt voorgesteld te vinden; dit is wat men gewoonlijk de wet van MAXWELL noemt.

Wij zullen de snelheid van een gasmolekuul, of, juister gezegd, de snelheid waarmee het zwaartepunt daarvan zich beweegt, door v voorstellen; het daaraan beantwoordende arbeidsvermogen van beweging heeft dan, als wij de massa van een molekuul door m aanduiden, de waarde $\frac{1}{2} m v^2$. Deze kinetische energie is nu, evenals de snelheid zelf, niet even groot voor de verschillende deeltjes. Men kan intusschen van de *gemiddelde* kinetische energie van een molekuul spreken en hiervoor gelden eenvoudige regels. Vooreerst is zij evenredig met de absolute temperatuur T en ten tweede is zij voor alle gassen, bij dezelfde temperatuur, even groot. In een mengsel van waterstof en zuurstof b.v. hebben de waterstofmolekulen, waarvan de massa 16 maal kleiner is dan die der zuurstofmolekulen, gemiddeld een 4 maal grootere snelheid dan deze laatste, en hetzelfde geldt wanneer de twee gassen, bij gelijke temperatuur genomen, van elkaar gescheiden zijn. Ook dan hebben de deeltjes van het eene gemiddeld dezelfde energie als die van het andere. Men kan uit dezen regel de wet van AVOGADRO afleiden,

volgens welke gelijke volumina van twee gassen, bij dezelfde temperatuur en onder denzelfden druk genomen, evenveel molekulen bevatten.

Tot de merkwaardigste uitkomsten van MAXWELL behoort verder de stelling, dat in een gas dat aan een uitwendige kracht zooals de zwaartekracht onderworpen is, en waarin dientengevolge de dichtheid volgens een bepaalde wet van punt tot punt verandert, het gemiddelde arbeidsvermogen van beweging van een molekuul op alle plaatsen hetzelfde is.

Wij kunnen het tot nog toe gezegde samenvatten door voor de gemiddelde kinetische energie van een molekuul te schrijven

$$\alpha T,$$

in welke uitdrukking de factor α voor alle gassen en onder alle omstandigheden dezelfde waarde heeft. Hoe groot nu deze constante is kunnen wij uit den druk dien het gas uitoefent niet afleiden. Wel kan men daaruit de gemiddelde snelheid v der molekulen vinden, die b.v. voor waterstof van 0°C 184000 cm. per sec. bedraagt, maar om hiermede de gemiddelde kinetische energie van een molekuul en dan verder, daar $T = 273$ is, de waarde van α te berekenen, zou men nog de massa m van een molekuul, of het aantal molekulen in een bepaalde massa bevat moeten kennen.

Het verdient veelal aanbeveling als eenheid waarin men de hoeveelheid van een gas uitdrukt, een *gram-molekuul* te kiezen, d. w. z. een hoeveelheid van zooveel grammen als door het molekulaire gewicht wordt aangewezen. Uit deze definitie volgt onmiddellijk dat het aantal molekulen in een gram-molekuul, dat wij door N zullen voorstellen, voor alle gassen even groot is.

Let men nu op de wet van AVOGADRO, dan ziet men gemakkelijk dat de druk die bij een bepaalde temperatuur door een gas wordt uitgeoefend, dat één gram-molekuul per volume-eenheid bevat, door

$$RT$$

kan worden voorgesteld, waarin R steeds hetzelfde is. Deze coëfficiënt, de zoogenaamde *gasconstante*, heeft in het centimeter-gram-secondestelsel van eenheden de waarde

$$R = 82.7 \times 10^6.$$

Zijn er c gram-molekulen in de volume-eenheid, dan wordt de druk gegeven door

$$p = cRT. \dots \dots \dots (1)$$

Aan den anderen kant bedraagt in dit geval het aantal molekulen in de volume-eenheid cN , en dus, daar de gemiddelde kinetische energie van elk αT is, de kinetische energie per volume-eenheid

$cN\alpha T$. Het getal dat den druk voorstelt, moet het twee derde hiervan zijn, en wij hebben dus het verband

$$R = \frac{2}{3} N\alpha \dots \dots \dots (2)$$

Omtrent de grootheid α moet nog worden opgemerkt, dat zij niet alleen in de theorie der gassen een rol speelt, maar, zooals vooral door de onderzoekingen van BOLTZMANN werd bewezen, nog een veel verder gaande beteekenis heeft. Zij is een werkelijk *universeele* constante, want men moet zich voorstellen dat, in welken toestand men de materie ook beschouwt, steeds elk deeltje dat aan de warmtebeweging deelneemt, tengevolge der beweging van zijn zwaartepunt, gemiddeld genomen, de kinetische energie αT heeft. ¹⁾

Wij kunnen thans tot de uitbreidingen overgaan, waarover ik hoofdzakelijk zal hebben te spreken.

Aan twee daarvan zijn de namen van landgenooten verbonden.

Vooreerst heeft VAN DER WAALS een molekulaire theorie der vloeistoffen ontwikkeld, die zich van de zoeven in herinnering gebrachte theorie der gassen daardoor onderscheidt, dat de onderlinge aantreking der molekulen en hun uitgebreidheid in rekening worden gebracht; een der grondslagen is verder de zoeven vermelde algemeene stelling omtrent de kinetische energie van een deeltje.

De theorie van VAN DER WAALS heeft een verklaring gegeven van de afwijkingen van de eenvoudige gaswetten, die men waarneemt zoodra de dichtheid niet meer zeer klein is, en zij heeft licht verspreid over de omstandigheden waarvan het verdichten van gassen tot vloeistof afhangt. Bij het werk van KAMERLINGH ONNES, dat tot de vloeibaarmaking van het helium geleid heeft, heeft zij steeds als richtsnoer gediend.

Als een tweede uitbreiding kan men de theorie der oplossingen beschouwen, waarin, zooals U bekend is, het door VAN 't HOFF ingevoerde begrip van den osmotischen druk een voorname rol speelt.

Het is bijna overbodig, hier te zeggen wat men daaronder verstaat. Is een oplossing van deze of gene zelfstandigheid van het zuivere oplossingsmiddel gescheiden door een „half-doordringbaren” wand,

¹⁾ Bestaat b.v. een molekuul uit n atomen, dan heeft gemiddeld elk een kinetische energie αT , zoodat de geheele kinetische energie van het molekuul $n\alpha T$ bedraagt. Hiervan komt αT op rekening van de beweging van het zwaartepunt daarvan en is $(n-1)\alpha T$ toe te schrijven aan de relatieve beweging der atomen ten opzichte van dat punt.

d. w. z. door een wand die het oplossingsmiddel wel, maar de opgeloste stof niet doorlaat, dan overtreft in den evenwichtstoestand de druk in de oplossing dien aan de andere zijde met een bepaald bedrag; het is aan dit drukverschil, dat men den naam van osmotischen druk heeft gegeven en de grootte daarvan kan volgens de wet van VAN 't HOFF bij genoegzaam verdunde oplossingen door de bovenstaande formule (1) worden berekend, als men daarin onder R het opgegeven getal verstaat en onder c de concentratie der oplossing, uitgedrukt in gram-molekulen per volume-eenheid.

Aangaande het mechanisme der verschijnselen bij een half-doordringbaar tusschenschot kan men zich verschillende voorstellingen maken. Kan het elk watermolekuul ongehinderd doorlaten, maar verspert het, als een zeef met te kleine openingen, den weg aan elk molekuul der opgeloste stof, dan oefent het water in het geheel geen druk op het tusschenschot uit, en heeft men met niet anders te doen dan met de botsingen der deeltjes van de opgeloste stof aan de eene zijde. Nu is het wel aan geen twijfel onderhevig, dat de verschijnselen bij werkelijk bestaande half-doordringbare wanden lang zoo eenvoudig niet zijn, maar daar men goede gronden heeft om aan te nemen dat de osmotische druk onafhankelijk is van de omstandigheden waaraan in elk bijzonder geval de „half-doordringbaarheid” te danken is, mag men wel stellen dat de osmotische druk steeds even groot is als de druk dien de deeltjes der opgeloste stof, tegen een wand botsende, zouden uitoefenen. Dus wordt, per vlakke-eenheid gerekend, de osmotische druk gegeven door twee derde der kinetische energie van de per volume-eenheid aanwezige molekulen der opgeloste stof; men komt derhalve tot de formule (1) als men voor ieder molekuul een kinetische energie αT in rekening brengt, en mag omgekeerd uit de experimenteele bevestiging der wet van VAN 't HOFF het besluit trekken, dat men ook nu weer terecht de gemiddelde kinetische energie van een deeltje gelijk aan αT heeft gesteld.

Overigens leert de vergelijking (1) ons nog iets anders kennen dan het drukverschil aan weerskanten van een half-doordringbaar tusschenschot. Bij een gas stelt p ook de kracht voor, waarmee de eene laag tegen de andere drukt, en kunnen wij met behulp van de formule berekenen welke resulterende kracht de drukkingen opleveren, die het binnen een of andere kleine ruimte liggende deel van het gas van de omringende massa ondervindt; wij kunnen dan na-gaan of die resulterende kracht met andere, zooals de zwaarte-kracht, evenwicht maakt, en wanneer aan de daarvoor vereischte

voorwaarde niet voldaan is, de beweging onderzoeken, die het beschouwde deel van het gas onder den invloed van alle er op werkende krachten aanneemt. Op dergelijke wijze kunnen wij te werk gaan wanneer wij met een opgeloste stof te doen hebben. Door beschouwingen die hier achterwege moeten blijven, kan men aantonen dat ook bij het onderzoek naar het evenwicht of de beweging van een stelsel molekulen die tusschen die van het water verspreid zijn, mag worden gerekend dat de deeltjes aan de eene zijde van een of ander vlak op die aan de andere zijde eene door (1) bepaalde kracht, en wel in een richting loodrecht op het vlak uitoefenen. M. a. w., de osmotische druk kan ook als een in het binnenste der oplossing werkzame kracht, die de opgeloste stof naar de eene of de andere zijde voortdrijft, in rekening worden gebracht.

Daar de belangrijkste toepassingen hiervan op oplossingen van electrolyten betrekking hebben, zij het mij vergund nog met een enkel woord bij deze stil te staan. Vooreerst moge er op gewezen worden, dat men zich moet voorstellen dat de molekulen van een electrolyt in waterige oplossing in meerdere of mindere mate gesplitst zijn in de positief en negatief geladen deeltjes die men *ionen* noemt; volgens de door ARRHENIUS ontwikkelde theorie is deze ionisatie des te verder gevorderd, naarmate de oplossing minder geconcentreerd is, en mag zij bij zeer verdunde oplossingen, tot welke wij ons hier beperken zullen, als volledig beschouwd worden. De positief geladen deeltjes van het kation en de negatieve van het anion bewegen zich dan, geheel vrij van elkaar, tusschen de watermolekulen heen en weer.

In de tweede plaats moge worden opgemerkt dat men de grootte der electriche lading van een zekere hoeveelheid der ionen kan bepalen. Leidt men bijv. een electriche stroom door een oplossing van chloorwaterstof, dan kan men meten hoeveel gram waterstof gedurende zekeren tijd aan de kathode wordt afgescheiden, en tevens hoeveel electriciteit in dien tijd door een doorsnede van de keten vloeit. Aangezien deze hoeveelheid gelijk is aan de gezamenlijke lading die de in vrijheid gekomen waterstof uit de oplossing heeft meegebracht en aan de electrode heeft afgegeven, kan men de totale lading van de waterstof-ionen die te zamen een massa van een gram hebben, leeren kennen.

Ter vereenvoudiging zullen wij de hoeveelheden der bestanddeelen van een electrolyt in „gram-ionen” opgeven. Wij zagen reeds wat

met een gram-molekuul bedoeld wordt, en het is duidelijk dat men in een dergelijken zin van een gram-atoom van een element zou kunnen spreken. Aan elk ion kan men nu een „ion-gewicht” toekennen — dat bijv. voor NO_3 $14 + 3 \times 16 = 62$ bedraagt — en onder „gram-ion” een hoeveelheid van zooveel grammen verstaan als door het ion-gewicht wordt aangegeven. Nu dit is vastgesteld, zal het duidelijk zijn, dat het aantal der geladen deeltjes in een gram-ion hetzelfde is als het reeds vroeger ingevoerde getal N , en dat een electrolytische oplossing steeds evenveel gram-ionen van het anion als van het kation bevat.

Wat de grootte der elektrische ladingen betreft, hebben de metingen geleerd dat, wanneer men zich tot eenwaardige ionen beperkt, de positieve of negatieve lading van een gram-ion voor alle soorten van ionen door hetzelfde getal E kan worden voorgesteld, en wel is in het electromagnetische maatstelsel

$$E = 9650.$$

Klaarblijkelijk is nu, wanneer e de lading van één enkel, hetzij positief of negatief geladen deeltje is, bijv. die van een waterstof- of een chloor-ion,

$$E = Ne, \dots \dots \dots (3)$$

uit welke vergelijking volgt dat ook deze lading e voor alle soorten van eenwaardige ionen even groot is.

De lading e is de kleinste hoeveelheid electriciteit waarmee men, voor zoover wij weten, ooit bij eenig verschijnsel te doen heeft; zij kan als een natuurlijke eenheid van electriciteit beschouwd worden (een „atoom” electriciteit, heeft men wel eens gezegd), waarvan wel veelvoud en maar nooit onderdeelen voorkomen. Haar bedrag is, naast de vroeger ingevoerde grootte α , een tweede universeele constante, die bij onze beschouwingen herhaaldelijk in het spel zal komen. Daarbij verdient het de aandacht dat, evenals α door de betrekking (2) met de gasconstante R is verbonden, zoo ook e bijkens de vergelijking (3) met een bekende grootte, n.l. met de lading E van een gram-ion samenhangt.

Eindelijk zal het goed zijn, onze denkbeelden omtrent de beweging der ionen in een electrolytische oplossing nog eenigermate te preciezeeren. Zoolang er geen stroom door de oplossing geleid wordt, hebben de geladen deeltjes niet anders dan de onregelmatige warmtebeweging met zoodanige snelheden dat de gemiddelde kinetische energie van een enkel deeltje $\propto T$ bedraagt; die beweging heeft naar alle zijden in dezelfde mate plaats, zoodat er geen sprake is van een

strooming, hetzij van de anionen of van de kationen, naar een bepaalden kant. Anders wordt het, als wij op de vloeistof electriche krachten laten werken, wat wij kunnen doen door twee daarin staande electroden op verschillende potentialen te houden. Om de gedachten te bepalen, nemen wij aan dat de electroden evenwijdige metaalplaten zijn, de eene aan de rechter- en de andere aan de linkerzijde geplaatst, en dat de laatstgenoemde op den hoogsten potentiaal wordt gebracht. Dan ondervinden de positief geladen deeltjes van het kation een kracht naar rechts, en de deeltjes van het anion een kracht naar links; diensgevolge ontstaat een toestand waarin de ionen van de eene soort, ofschoon zij nog wel naar alle zijden gaan, zich toch iets meer naar rechts dan naar links, en evenzoo die van de andere soort zich iets meer naar links dan naar rechts bewegen. Men kan het zoo opvatten, dat de deeltjes van het kation, behalve de ongeordende warmtebeweging die zij reeds hadden, nu nog een gemeenschappelijke *verschuivingssnelheid* naar den rechterkant, en de deeltjes van het anion een dergelijke snelheid naar den linkerkant krijgen.

Wij kunnen nu in gedachten een plat vlak ergens tusschen de electroden, evenwijdig daaraan door de vloeistof brengen, en op de positief geladen ionen letten, die, hetzij in de eene of in de andere richting, door dat vlak heengaan. In den nieuwen toestand zal de hoeveelheid a van het kation, die per tijdseenheid naar rechts gaat, grooter zijn dan de hoeveelheid b die in denzelfden tijd in tegengestelde richting het vlak passeert; kortheidshalve zeggen wij dat een hoeveelheid $a-b$ zich naar rechts door het vlak heen verplaatst.

Men kan deze hoeveelheid meten en daaruit de zoo even genoemde verschuivingssnelheid afleiden; tusschen beide grootheden bestaat n.l. hetzelfde verband als bij een waterstroom in een buis tusschen de hoeveelheid die door een doorsnede gaat, en de snelheid.

Terwijl men aldus de verschuivingssnelheid van het kation en natuurlijk evenzoo die van het anion kan leeren kennen, kan men aan den anderen kant ook de krachten bepalen, waardoor de ionen worden voortgedreven en die als de oorzaken der verschuivingssnelheden moeten worden aangemerkt. Uit het potentiaalverschil tusschen de electroden en hun afstand volgt n.l. de electriche kracht F , d. i. de kracht die op de electriciteitseenheid, ergens binnen de vloeistof gedacht, werkt; daar E de lading van een gram-ion is, heeft men dan verder

$$K = FE$$

voor de kracht waarmee een gram-ion van het eene bestanddeel naar

rechts en een gram-ion van het andere bestanddeel naar links wordt gedreven.

Het is nu gebleken dat de verschuivingsnelheid van elk ion evenredig is met deze voortdrijvende kracht; zij kan dus worden voorgesteld, voor het kation b.v. door

$$u K$$

en voor het anion door

$$v K,$$

waarin u en v standvastige coëfficiënten zijn, die men blijkens het gezegde uit de waarnemingen kan afleiden. Zij geven de snelheden aan waarmee de ionen zouden worden voortgeschoven als de op een gram-ion werkende voortdrijvende kracht de waarde 1 had, en kunnen gevoegelijk *bewegelijkheidscoëfficiënten* genoemd worden.

Dat nu de hiervoor gevonden getallen voor de verschillende ionen zeer uiteenloopen, is te begrijpen. Kleine deeltjes kunnen allicht gemakkelijker dan grootere tusschen de molekulen van het water, waardoor zij telkens worden opgehouden, hun weg vinden, en zullen dus bij gelijke voortdrijvende kracht een grootere verschuivingsnelheid krijgen. De waterstofionen hebben van alle den hoogsten bewegelijkheidscoëfficiënt.

Wat de voortdrijvende kracht betreft, deze is in het beschouwde geval van electrischen oorsprong, maar het ligt voor de hand aan te nemen dat ook wanneer de ionen door werkingen van anderen aard worden voortgedreven, uit de kracht die op een gram-ion werkt, met behulp van denzelfden coëfficiënt u of v waarvan boven sprake was, de verschuivingsnelheid kan worden gevonden. Evenzoo zou men bij een oplossing eener niet geïoniseerde stof, waarvan de deeltjes op een of andere wijze worden voortgedreven, de verschuivingsnelheid kunnen berekenen door de per gram-molekuul werkende voortdrijvende kracht met zekeren bewegelijkheidscoëfficiënt te vermenigvuldigen.

Wij kunnen thans het beroemde onderzoek leeren kennen, waardoor NERNST in 1889 een verband heeft gelegd tusschen de diffusiesnelheid van een electrolyt en de grootheden die bij de electriciteitsbeweging daarin ter sprake komen. De zeer eenvoudige grondgedachte zijner diffusietheorie is trouwens niet tot electrolyten beperkt; voor niet geïoniseerde zelfstandigheden is de zaak zelfs nog iets eenvoudiger.

Verbeelden wij ons een verticalen cilinder met de horizontale doorsnede Q , gevuld met een suikerooplossing waarvan de concentratie van beneden naar boven afneemt. Dan kunnen wij de volgende beschouwing

toepassen, waarbij, zooals in menig geval geoorloofd is, van den invloed der zwaartekracht is afgezien.

Laat S een willekeurige horizontale doorsnede zijn, en S' een tweede op een zeer kleinen afstand δ boven de eerste liggende; zij verder c de concentratie (in gram-molekullen per cm^3 .) aan de eerste en c' die aan de tweede doorsnede. Dan is de osmotische druk op de beide plaatsen $p = cRT$ en $p' = c'RT'$ en wij mogen rekenen dat op de suiker tusschen de twee doorsnedes aan de benedenzijde een naar boven gerichte kracht pQ en aan de bovenzijde een kracht $p'Q$ naar beneden werkt. Dit geeft eene resulteerende kracht

$$(p - p') Q = (c - c') RTQ, \dots \dots \dots (4)$$

die de suiker naar boven drijft en als oorzaak der diffusie beschouwd mag worden.

Wij kunnen ook zeggen hoeveel suiker in de beschouwde laag aanwezig is. Daar wij deze zeer dun onderstellen kan men die hoeveelheid met voldoende nauwkeurigheid aangeven door als concentratie het gemiddelde $\frac{1}{2}(c + c')$ van die aan de beide grensvlakken in rekening te brengen. Dit geeft $\frac{1}{2}(c + c') Q\delta$ voor het aantal gram-molekullen in de laag en deelt men de uitdrukking (4) door deze waarde, dan krijgt men

$$\frac{2(c - c') RT}{(c + c') \delta} \dots \dots \dots (5)$$

voor de voortdrijvende kracht per gram-molekuul. Kende men nu nog maar den bewegelijkheidscoëfficiënt voor de suiker, dan zou men de verschuivingssnelheid die uit het concentratieverschil voortvloeit, kunnen berekenen en dus kunnen voorspellen hoe snel de diffusie de concentratieverschillen vereffenen zal.

Voor een stof als suiker hebben wij nu echter geen middel om uit andere verschijnselen den bewegelijkheidscoëfficiënt af te leiden, en kunnen wij dus niets anders doen dan juist diffusieproeven bezigen om dien coëfficiënt te leeren kennen. Anders is het bij de electrolyten, voor welke stoffen, zooals reeds gezegd werd, de gewenschte coëfficiënten uit proeven met electriche stroommen kunnen worden gevonden.

Intusschen doet zich bij nadere beschouwing een complicatie voor, en wel omdat wij den electrolyt als geheel geioniseerd zullen beschouwen, en er dus niet zoo zeer sprake kan zijn van de diffusie der stof in haar geheel als wel van de diffusie van elk bestanddeel afzonderlijk.

Verbeelden wij ons thans, om weer een bepaald geval voor oogen te hebben, in onzen verticalen cilinder een oplossing van chloorwaterstof met een concentratie die geleidelijk van boven naar beneden

toeneemt, maar ook in de onderste laag nog klein genoeg is om de ionisatie daar als volledig te mogen beschouwen. Elk ion diffundeert dan alsof het andere er in het geheel niet was, en berekent men op de zoeven geschetste wijze de snelheid waarmee het dit doet, dan vindt men voor de waterstof, wegens den grooten bewegelijkheids-coëfficiënt daarvan, een grootere waarde dan voor het chloor. Op het eerste gezicht zou men dus in het geheel niet van een diffusie der *chloorwaterstof* kunnen spreken.

Bij nadere overweging blijkt er echter een omstandigheid te bestaan, die na eenigen tijd aan de ongelijkheid der diffusiesnelheden een einde maakt. Men moet n.l. niet vergeten dat de waterstofionen een positieve en de chloorionen een negatieve lading hebben. Terwijl dus de ongelijke diffusiesnelheid een overmaat van waterstof aan den top en een overmaat van chloor aan den voet der kolom ten gevolge heeft, gaat daarmee een opeenhooping van positieve ladingen aan de eene en van negatieve ladingen aan de andere zijde gepaard. Zoo ontstaat er boven een hoogere potentiaal dan beneden en hieruit vloeien elektrische krachten voort, die de positieve ionen naar beneden en de negatieve naar boven trachten te drijven. Het is duidelijk dat hierdoor de naar boven gerichte diffusie voor de waterstof vertraagd en voor het chloor versneld wordt, en dat vroeg of laat het potentiaalverschil en de elektrische krachten zoo ver zullen zijn gestegen dat het aanvankelijk bestaande verschil tusschen de twee diffusiesnelheden is verdwenen; daarmee is dan tevens aan de aangroeiing van het potentiaalverschil een eind gekomen, omdat, zoodra evenveel waterstof als chloor naar boven gaat, geen verdere opeenhooping van ladingen meer plaats heeft.

Daarbij verdient het vooral de aandacht dat wegens de groote elektrische lading die aan een voor ons waarneembare hoeveelheid van een der ionen eigen is, de overmaat van waterstof aan den eenen en van chloor aan den anderen kant, die voor het gelijk worden der diffusiesnelheden vereischt wordt, zeer gering is. Dit is zoo zeer het geval, dat er geen denken aan is, die overmaat door chemische hulpmiddelen aan te toonen, en dat ook in den definitieven toestand op elke hoogte de verhouding tusschen de concentraties van de waterstof en het chloor niet noemenswaard van de eenheid verschilt. Tevens is de tijd, in welken die definitieve toestand ontstaat, uiterst kort, feitelijk zoo kort, dat men van wat er in dien tijd gebeurt, niets te zien krijgt, en dat men niet anders waarneemt dan de gelijke diffusie van waterstof en chloor, of, zooals men kan zeggen, de diffusie van *chloorwaterstof*.

De snelheid daarvan berekenen wij nu als volgt. De uit de concentratieverschillen voortvloeiende voortdrijvende kracht wordt zoowel voor de waterstof als voor het chloor door de uitdrukking (5) gegeven, in welke men nu onder c de, zooals wij zagen, gelijke concentraties, in gram-ionen per volume-eenheid, van waterstof en chloor aan de doorsnede S en onder c' hetzelfde voor de doorsnede S' moet verstaan; men geraakt tot deze uitkomst door bij de beschouwing van de beweging van een der bestanddeelen den osmotischen druk in rekening te brengen, die bij *dit* bestanddeel op zich zelf genomen behoort. Is nu verder F de op de gekozen hoogte naar beneden werkende elektrische kracht, dan heeft men voor de totale kracht waardoor een gram-ion waterstof naar boven wordt gedreven,

$$\frac{2(c - c') RT}{(c + c') \delta} - FE,$$

en evenzoo voor het chloor

$$\frac{2(c - c') RT}{(c + c') \delta} + FE.$$

Door deze uitdrukkingen met de bewegelijkheids-coëfficiënten u en v te vermenigvuldigen verkrijgt men de verschuivingssnelheden en daar deze ten slotte even groot zijn, heeft men

$$u \left\{ \frac{2(c - c') RT}{(c + c') \delta} - FE \right\} = v \left\{ \frac{2(c - c') RT}{(c + c') \delta} + FE \right\}.$$

Lost men hieruit F op en substitueert men de gevonden waarde in een der beide uitdrukkingen, dan vindt men de gemeenschappelijke verschuivingssnelheid van de ionen, waarmee de diffusiesnelheid voor den electrolyt bepaald is.

Dat nu op deze wijze voor verschillende electrolyten waarden verkregen worden, die zeer bevredigend met de waarnemingen over de diffusie (van GRAHAM, SCHEFFER en anderen) overeenstemmen, blijkt uit de volgende tabel van diffusiecoëfficiënten, d. w. z. van coëfficiënten die voor de opgegeven electrolyten de snelheid bepalen waarmee de concentratieverschillen vereffend worden. De getallen zijn niet in centimeter-gram-seconde-eenheden, maar in zekere andere eenheden uitgedrukt; wij behoeven die echter niet nader aan te geven, daar het er alleen op aankomt, de berekende met de waargenomen waarden te vergelijken.

Diffusiecoëfficiënten.

	waarg.	ber.		waarg.	ber.
Chloorwaterstof	2.30	2.49	Broomnatrium	1.10	1.13
Salpeterzuur	2.22	2.27	Natriumformiaat	0.95	0.95
Kali	1.85	2.10	Natriumacetaat	0.78	0.79
Natron	1.40	1.45	Natriumbenzol-	0.74	0.74
Chloornatrium	1.08	1.12	[sulfoaat		
			Zilvernitraat	1.27	1.25

Terwijl NERNST aldus over het verschijnsel der diffusie nieuw licht verspreide, slaagde hij er tevens in, men kan zeggen in het voorbijgaan, den grondslag te leggen van een belangrijk hoofdstuk der theoretische natuurkunde. Uit onze laatste vergelijking volgt n.l.

$$E' = \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{2(c - c') RT}{(c + c') E^2},$$

waardoor de elektrische kracht, d. w. z. het potentiaalverval in een willekeurig punt van de met chloorwaterstofoplossing gevulde kolom gevonden is.

Men kan hieruit het potentiaalverschil afleiden, dat tusschen de uiterste lagen, met de grootste concentratie c_1 en de kleinste c_2 , bestaat en vindt dan dat dit alleen van deze concentraties afhangt. Ook blijkt het bij nadere beschouwing even groot te zijn wanneer oplossingen van deze sterkte zich niet juist aan de uiteinden van een verticalen cilinder bevinden, maar op eenige andere wijze, zonder zich al te spoedig met elkaar te vermengen, door tusschenkomst van oplossingen van tusschengelegen concentraties met elkaar in gemeenschap staan, wanneer zich b.v. tusschen de beide oplossingen een met de vloeistof gevulde buis van willekeurigen vorm, b.v. een nauwe hevel, of een met de oplossing doortrokken poreuze wand bevindt. Kortom, men kan het potentiaalverschil bij de *aanraking* van twee oplossingen van eenzelfden electrolyt, die ongelijke sterkte hebben, theoretisch berekenen. PLANCK heeft deze theorie uitgebreid tot de aanraking van twee oplossingen van verschillende electrolyten, of, nog algemeener, tot twee oplossingen, waarin een willekeurig aantal anionen en kationen van dezen of genen aard voorkomen. De wiskundige berekeningen worden in dit geval vrij ingewikkeld, maar de gevolgde gedachtengang is dezelfde als in het door NERNST behandelde vraagstuk. Men stelt zich voor dat de opgeloste stoffen geheel geioniseerd zijn en dat dus elke soort van ionen op zich zelf diffundeert. Daardoor ontstaan elektrische ladingen, en het aldus teweeggebrachte potentiaalverschil groeit

zoo lang aan tot de daardoor gewijzigde diffusie der verschillende bestanddeelen door elke doorsnede evenveel positieve als negatieve electriciteit voert.

Daar men er eindelijk in geslaagd is, in verschillende gevallen ook het potentiaalverschil tusschen een electrolytische oplossing en een vaste electrode theoretisch te behandelen, is men nu zoo ver gekomen, dat men voor een groot aantal galvanische elementen van verschillende samenstelling van het potentiaalverschil tusschen de polen rekenschap kan geven.

Wij kunnen bij dit alles niet stilstaan en het moge voldoende zijn aan PLANCK eenige waarden (in volts uitgedrukt) van het potentiaalverschil tusschen verschillende electrolyten te ontleenen; de oplossingen waarop zij betrekking hebben, hadden een sterkte van 0.1 normaal. Dat niet alleen de grootte, maar ook de richting van het waargenomen potentiaalverschil met de gevolgtrekkingen uit de theorie overeenstemde, behoeft nauwelijks gezegd te worden.

Potentiaalverschil bij aanraking van	waarg.	ber.
Chloorwaterstof en chloorkalium	0.0285	0.0282
" " chloornatrium	0.035	0.034
" " chloorlithium	0.040	0.036

Evenals bij electrolyten spreekt men tegenwoordig ook bij gassen van „ionen”; de talrijke onderzoekingen over het geleidingsvermogen dat gassen onder verschillende omstandigheden vertoonen, hebben het buiten twijfel gesteld, dat dit steeds hieraan te danken is, dat een deel der molekulen in een positief en een negatief geladen deeltje gesplitst zijn. Deze ionisatie kan door kathodestrallen, Röntgen- en Becquerel-stralen, alsmede door ultraviolet licht van uiterst kleine golflengte worden teweeggebracht; bij de het langst bekende ontlaadingsverschijnselen wordt zij daardoor verkregen, dat het gas aan elektrische krachten van genoegzame sterkte is blootgesteld. Ik zal mij ertoe bepalen in het licht te stellen hoe de nieuwe theorie een feit kan verklaren, dat lang raadselachtig was gebleven, dit n.l., dat een gas tusschen twee electroden de electriciteit niet doorlaat zoo lang het potentiaalverschil beneden zeker bedrag blijft, terwijl, zoodra die grens is overschreden, eensklaps een ontlading plaats heeft, in den vorm van een vonk zoo de dichtheid niet te klein is. Van waar in een zoo bewegelijk medium dat *plotselinge* in den electriciteits-overgang?

Om deze vraag te beantwoorden, moet men beginnen met zich voor te stellen dat tengevolge van deze of gene werking al vast eenige vrije ionen in het gas aanwezig zijn. Wordt het nu aan een potentiaalverschil onderworpen, dan zal, zoolang dit klein is, niets anders gebeuren dan dat die vrije positief en negatief geladen deeltjes zich in tegengestelde richting bewegen; het gas heeft eenig, zij het dan ook slechts een gering geleidingsvermogen. Wordt echter het potentiaalverschil al grooter en grooter, dan komt het eindelijk zoover, dat de vrije ionen, door de electricische kracht voortgedreven, zoo groote snelheden verkrijgen, dat zij molekulen waartegen zij botsen kunnen stukslaan. De daardoor gevormde nieuwe ionen kunnen op hunne beurt, na eenigen tijd aan de electricische kracht blootgesteld te zijn geweest, hetzelfde doen, en daar dit zoo voortgaat, begrijpt men dat in korten tijd een groot aantal ionen gevormd en dus een aanmerkelijk geleidingsvermogen ontwikkeld kan worden.

In dezen gedachtengang ziet men gemakkelijk in dat de ontlading bij des te zwakkere electricische kracht plaats heeft, naarmate het gas meer verdund is. Hoe groot de snelheid is, die een electricische kracht aan een ion kan geven, hangt n.l. ook van den tijd af, gedurende welken die kracht haar invloed ongestoord kan doen gevoelen, en deze tijd is voor de ionen, die zich tusschen de gasmolekulen bewegen moeten, klaarblijkelijk beperkt, daar zij na een weg van zekere lengte doorloopen te hebben, tegen een gasmolekuul stooten en geheel van bewegingsrichting kunnen veranderen. Het is dus maar de vraag of de electricische kracht reeds dan wanneer een ion tegen een molekuul stoot, tijd heeft gehad om de voor het ioniseeren daarvan vereischte snelheid te doen ontstaan. Het is duidelijk, dat in dit opzicht bij verdunning van het gas de omstandigheden gunstiger voor een ontlading worden; een ion kan dan verder voortgaan voor het een molekuul ontmoet.

Dat bij zeer ver gedreven verdunning het doorlaten van de electriciteit weer moeilijker gaat, is hieraan toe te schrijven, dat er dan geen molekulen genoeg zijn om een merkbaar aantal ionen te leveren; aether, zonder materie en dus zonder ionen, weigert een ontlading geheel en al den doorgang.

In de laatste jaren heeft men de opvatting van een electricischen stroom als een transport der electriciteit door kleine geladen deeltjes ook met goed gevolg tot de electriciteitsgeleiding door metalen uitgebreid; alleen wijst alles er op dat men, wat deze lichamen betreft,

niet met ionen, maar met nog kleinere geladen deeltjes, de *electronen*, te doen heeft, en wel in het bijzonder met negatieve. Deze, die een massa hebben, ongeveer 1900 maal kleiner dan die van een waterstof-atoom, bevinden zich in grooter of kleiner aantal in vrijen toestand in de ruimten tusschen de metaalatomen, terwijl de positieve electriciteit op een of andere wijze aan deze laatste is gebonden.

Dat nu wegens de aanwezigheid van vrije electronen het metaal de electriciteit moet geleiden is duidelijk, en het uitspreken van dit denkbeeld zou dan ook op zichzelf van weinig beteekenis zijn geweest, zoo men er niet in geslaagd was, het geleidingsvermogen voor de electriciteit met iets anders in verband te brengen, zoodat er, evenals in de straks vermelde theorie van NERNST, een numeriek verband tusschen verschillende, onafhankelijk van elkaar waar te nemen grootheden kon worden opgesteld. Dit gedaan te hebben, is de verdienste van DRUDE geweest. Hij heeft doen zien dat ook de warmtegeleiding der metalen aan vrije electronen kan worden toegeschreven, en zoo heeft hij het begrijpelijk gemaakt, dat de metalen de beste geleiders zoowel voor warmte als voor electriciteit zijn, en dat over het geheel genomen de metalen die de electriciteit het best geleiden, ook de warmte het gemakkelijkst doorlaten.

Voor wij dit parallelisme nader ophelderen, wil ik erop wijzen, dat in de electronentheorie der metalen de straks genoemde universeele constanten α en e voortdurend voorkomen. De laatste omdat, zooals men op verschillende gronden aanneemt, de negatieve electronen juist een lading hebben, gelijk aan de kleinste die ooit bij de verschijnselen in electrolyten voorkomt, en de eerste omdat wij ook van de electronen onderstellen dat zij aan de warmtebeweging in het metaal deelnemen, en wel in zoodanige mate, dat de gemiddelde kinetische energie van een electron gelijk is aan die van een gasmolekuul bij dezelfde temperatuur en dus weer door het product αT wordt gegeven. Dit brengt mede, dat de electronen — daar hun massa zoo klein is — zeer groote snelheden hebben, ruim 60 maal zoo groot als die van waterstofmolekulen, maar men mag daaruit niet besluiten dat zij in het metaal over aanmerkelijke afstanden ongestoord voortvliegen. Integendeel, telkens tegen de metaalatomen botsende, beschrijven zij zigzag-lijnen, en men moet zich de gemiddelde lengte van de zijden daarvan, de gemiddelde lengte van den *vrijen weg* als zeer klein in vergelijking met voor ons waarneembare lengten voorstellen.

Hoe lang nu die vrije weg is, heeft een grooten invloed op het

electriche geleidingsvermogen. Immers, naarmate een electriche kracht langer ongehinderd kan werken, zal de verschuivingssnelheid die zij nu aan de electronen, evenals straks aan de ionen in een electrolyt, geeft, grooter zijn. Het geleidingsvermogen neemt toe als de vrije wegen langer worden, en wij kunnen er bij voegen dat het, zooals men aanstonds inziet, bovendien des te grooter zal uitvallen naarmate er meer vrije electronen in het metaal zijn.

Wat de warmtegeleiding betreft, de verklaring die DRUDE daarvan geeft, is geheel op dezelfde leest geschoeid als de theorie der warmtegeleiding in gassen. Het ontstaan van een gelijkmatige temperatuurverdeeling in een aanvankelijk niet overal even sterk verwarmd gas is toe te schrijven aan een langzame vermenging van de molekulen met groote en van die met kleine snelheid. Evenzoo zullen in een ongelijkmatig verhit metaal de electronen van het warme gedeelte, die zich snel bewegen, langzamerhand in het koude deel doordringen, terwijl omgekeerd op de verhitte plaatsen allengs electronen met kleine snelheid uit de koudere deelen komen. Tusschen de beide gevallen, van het gas en van het metaal, bestaat slechts dit onderscheid, dat de vermenging der gasmolekulen alleen door hun onderlinge botsingen vertraagd wordt, terwijl het vooral de botsingen tegen de metaalatomen zijn, die het doordringen der electronen van het eene deel van het metaal naar het andere belemmeren. Zoo doet zich ook bij de warmtegeleiding de invloed van de lengte van den vrijen weg gevoelen. Verder komt natuurlijk een groot aantal vrije electronen ook aan de vereffening der temperatuurverschillen ten goede, en men ziet dus dat gemakkelijk in algemeene bewoordingen kan worden aangewezen hoe *dezelfde* omstandigheden gunstig werken op de beide geleidingsvermogens.

Vergunt mij nu, U de formules te doen kennen, die DRUDE voor deze verschijnselen heeft afgeleid. Hij vindt voor den coëfficient die het geleidingsvermogen voor warmte bepaalt,

$$k = \frac{1}{3} n \alpha v,$$

waarin n het aantal vrije electronen per volume-eenheid, v de gemiddelde snelheid hunner warmtebeweging en l de gemiddelde lengte van den vrijen weg is.

Verder wordt, als m de massa van een electron voorstelt, het electriche geleidingsvermogen gegeven door

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{2 mv}.$$

Deelt men deze vergelijkingen op elkaar, dan komt er

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{2 \alpha m v^2}{3 e^2},$$

of, als men bedenkt, dat $\frac{1}{2} m v^2 = \alpha T$ is,

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T, \dots \dots \dots (6)$$

zoodat uit de verhouding alles waardoor het eene metaal zich van het andere onderscheidt, verdwenen is.

Het is nu opmerkelijk dat de in de uitkomst voorkomende verhouding onzer twee universeele constanten in de verhouding der bekende grootheden R en E kan worden uitgedrukt. Volgens (2) en (3) is n.l.

$$\frac{\alpha}{e} = \frac{3}{2} \frac{R}{E}, \dots \dots \dots (7)$$

waardoor (6) overgaat in

$$\frac{k}{\sigma} = 3 \left(\frac{R}{E} \right)^2 T \dots \dots \dots (8)$$

Volgens de theorie moet dus de verhouding der twee geleidingsvermogens voor alle metalen dezelfde en evenredig met de absolute temperatuur zijn. In hoeverre dit het geval is, ziet men in de volgende tabel, in welke $\frac{k}{\sigma}$ voor een aantal metalen bij 18° C. en 100° C. is opgegeven (naar metingen van JAEGER en DIESELHORST); de laatste kolom bevat de verhouding $\left(\frac{k}{\sigma} \right)_{100^\circ} : \left(\frac{k}{\sigma} \right)_{18^\circ}$, die volgens de theorie de waarde $\frac{273 + 100}{273 + 18} = 1.28$ zou moeten hebben.

	$\left(\frac{k}{\sigma} \right)_{18^\circ}$	$\left(\frac{k}{\sigma} \right)_{100^\circ}$.Verhouding
Aluminium	636 × 10 ⁸	844 × 10 ⁸	1.32
Koper	668 × 10 ⁸	866 × 10 ⁸	1.30
Zilver	686 × 10 ⁸	881 × 10 ⁸	1.28
Goud	727 × 10 ⁸	925 × 10 ⁸	1.27
Nikkel	699 × 10 ⁸	906 × 10 ⁸	1.30
Bismuth	962 × 10 ⁸	1077 × 10 ⁸	1.12

Er zijn, zooals men ziet, niet onbelangrijke afwijkingen, vermoedelijk omdat er bij de warmtegeleiding nog andere factoren in het spel zijn dan DRUDE in rekening heeft gebracht, en omdat deze bij het eene metaal meer en bij het andere minder op den voorgrond komen. Intusschen zijn alleen bij bismuth de afwijkingen zeer groot; de

getallen voor de andere metalen geven wel het recht in de theorie een goed geslaagde eerste benadering te zien.

De merkwaardigste bevestiging vindt zij echter hierin, dat de experimenteel gevonden waarden (die in zulke eenheden zijn uitgedrukt, dat zij onmiddellijk met de formule kunnen worden vergeleken), met de betrekking (8) in overeenstemming zijn. Wij kunnen dit op de proef stellen door met behulp der vroeger opgegeven waarden van de gasconstante R en de lading van een gram-ion E , de verhouding $\frac{k}{\sigma}$ te berekenen, en de uitkomsten met de waargenomen waarden daarvan te vergelijken, of wel, wat op hetzelfde neerkomt, door uit deze laatste, als wij tevens de waarde van E gebruiken, de gasconstante met behulp van (8) af te leiden. Doet men dit, gebruik makende van $\left(\frac{k}{\sigma}\right)_{18^\circ}$ voor zilver, dan vindt men

$$R = 85 \times 10^6.$$

De overeenstemming hiervan met de waarde 82.7×10^6 geeft een krachtigen steun aan de onderstellingen waarop de theorie van DRUDE berust, in het bijzonder aan deze, dat ook de electronen in een metaal de gemiddelde kinetische energie αT hebben.

Het is zeker hoogst opmerkelijk, dat men uit de eigenschappen van metalen, in verband met de elektrische lading van een gram-ion, een getalwaarde kan afleiden, die op gasvormige lichamen betrekking heeft.

De vraag rijst of de electronen, die zich met zoo groote snelheden bewegen, niet tengevolge daarvan uit een metaal kunnen ontsnappen. Bij lage temperaturen en onder gewone omstandigheden is dit niet het geval; dan moeten zij dus door deze of gene oorzaak in het metaal worden vastgehouden. Bij gloei-hitte echter vliegen de electronen werkelijk daaruit weg, en het nader onderzoek van dit verschijnsel, dat men aan RICHARDSON te danken heeft, verdient onze aandacht, omdat het een nieuwe bevestiging heeft opgeleverd van de onderstelling die wij omtrent de bewegingssnelheid der electronen gemaakt hebben.

Vooraf dient te worden gezegd dat een verhit metaal veelal ook positief geladen deeltjes, veel grooter dan de electronen, en die men ionen kan noemen, afgeeft. Dit hangt waarschijnlijk samen met gassen die in de oppervlakkige lagen geoccludeerd zijn, en er komt bij voortgezette verhitting een eind aan. Daarna gaat het ontsnappen

van negatieve electronen, waarover wij nu alleen te spreken hebben, aanhoudend door.

RICHARDSON bezigde bij zijne proeven een platinablاد A dat door een electrischen stroom tot gloeiing werd gebracht en waarvan het middelste punt op den potentiaal 0 werd gehouden; evenwijdig daaraan stond op kleinen afstand een niet verhit platinablاد B , dat met een electrometer was verbonden. Om alles zoo eenvoudig mogelijk voor te stellen, zullen wij aannemen dat de electronen in een richting loodrecht op de platen uit A ontsnappen, en dat zij alle eenzelfde snelheid hebben, beantwoordende aan de kinetische energie $\propto T$.

Door de electronen waardoor hij getroffen wordt, zal nu de plaat B een negatieve lading verkrijgen, die een uitslag van den electrometer tengevolge heeft, en wel wordt die uitslag allengs grooter en nadert tot een maximum, waardoor een bepaald potentiaalverschil V tusschen de beide platen wordt aangewezen. Men moet n.l. bedenken dat, zoodra er een potentiaalverschil ontstaan is, de uit A komende electronen door B worden teruggedreven. Eerst heeft dit alleen tengevolge dat de deeltjes de plaat B met ietwat verminderde snelheid bereiken, maar wanneer het potentiaalverschil al te groot was, zouden zij in het geheel niet op die plaat komen; reeds voor zij zoover waren zou hun beginsnelheid zijn uitgeput, zoodat zij naar A terugkeeren. Daar nu de lading van het blad B slechts aangroeit, zoolang het nog nieuwe electronen ontvangt, zal de grenswaarde V van het potentiaalverschil bereikt zijn, wanneer de electronen nog juist tot aan B toe kunnen komen, maar dan ook hun snelheid verloren hebben.

Het is dus een dergelijk vraagstuk als dat van het verband tusschen de beginsnelheid van een verticaal omhoog geworpen lichaam en de hoogte h waartoe het opstijgt. Men vindt dit verband door op te merken dat het arbeidsvermogen van beweging dat het lichaam eerst heeft, gelijk is aan het arbeidsvermogen van plaats op de hoogte h , of zooals men ook kan zeggen, aan den arbeid die noodig is om het tegen de zwaartekracht in tot de hoogte h op te heffen. Overeenkomstig hiermede is de voorwaarde waaruit wij het potentiaalverschil V kunnen vinden, deze, dat de kinetische energie waarmee een electron de plaat A verlaat, gelijk moet zijn aan den arbeid die vereischt wordt om het, tegen het potentiaalverschil in, van A naar B te brengen. Daar nu deze laatste arbeid, zooals onmiddellijk uit de definitie van een potentiaalverschil volgt, de waarde eV heeft, kan men schrijven

$$\alpha T = eV$$

en, als men (7) in aanmerking neemt,

$$V = \frac{3}{2} \frac{R}{E} T.$$

Men kan dus het te verwachten potentiaalverschil van te voren berekenen, of, zoo men wil, uit T , E en het waargenomen potentiaalverschil de gasconstante afleiden door de betrekking

$$R = \frac{2}{3} \frac{E V}{T}.$$

In werkelijkheid zijn de vergelijkingen, waarmee RICHARDSON zijne proeven berekent, vrij wat ingewikkelder, daar hij zich van de vereenvoudigende onderstellingen waarvan wij ons bediend hebben, zooveel mogelijk heeft vrij gemaakt; hij heeft in aanmerking genomen dat de electronen allerlei verschillende, volgens de wet van MAXWELL verdeelde snelheden hebben, en dat zij niet alleen in loodrechte, maar ook in scheve richtingen uit het metaal te voorschijn komen.

Wij moeten dit alles laten rusten en ons bepalen tot de vermelding der waarden die hij uit eenige proeven voor de gasconstante afleidt, n.l., met weglating telkens van den factor 10^6 ,

92 , 94 , 78 , 81 , 65 , 69 , 72 , 76 .

Wel stemmen deze uitkomsten slechts ten ruwste met de werkelijke waarde 82.7×10^6 overeen, maar zij bewijzen toch wel dat de gebezigde theoretische beschouwingen in hoofdzaak juist zijn.

Wij zijn van de gasmolekulen tot de ionen in vloeistoffen en gassen, en van deze tot de electronen in metalen overgegaan. Vergunt mij nu tot besluit nog iets te zeggen over de toepassing van de beschouwingen der gastheorie op veel grootere deeltjes, n.l. op in vloeistoffen gesuspenderde, mikroskopisch of althans ultramikroskopisch zichtbare korreltjes. Dat de daarbij waargenomen BROWN'sche beweging ongetwijfeld als een rechtstreeksch gevolg van de molekulaire beweging der vloeistof beschouwd mag worden, merken wij slechts in het voorbijgaan op, om iets langer stil te staan bij het belangrijke onderzoek over den invloed der zwaartekracht op eene emulsie, dat door PERRIN verricht is. Deze natuurkundige ging uit van het denkbeeld dat, al zijn de deeltjes zwaarder dan de omringende vloeistof, water bij zijne proeven, zij toch niet geheel zullen bezinken; evenals tengevolge der molekulaire beweging een gas zich over de volle hoogte van de beschikbare ruimte uitstrekt, zal de BROWN'sche beweging, die men de „warmtebeweging” der gesuspenderde stof kan noemen, bewerken dat ook

in de hogere lagen een zekere hoeveelheid daarvan aanwezig is. Wel zal echter, evenals de dichtheid van het gas onder den invloed der zwaartekracht naar beneden toe toeneemt, het aantal korrels in de benedenste lagen der emulsie grooter zijn dan in de bovenste; het was er juist om te doen, uit te maken hoe het hiermee gesteld is.

PERRIN had de stoutmoedigheid, te onderstellen, vooreerst dat de gemiddelde kinetische energie van een korrel gelijk is aan die van een molekuul, zoodat er αT voor geschreven kan worden, ten tweede dat aan deze kinetische energie een „osmotische druk” beantwoordt, die op dezelfde wijze als de osmotische druk van een oplossing kan worden berekend, en eindelijk dat in den evenwichtstoestand de tusschen twee horizontale vlakken aanwezige korrels „gedragen” worden door het verschil der osmotische drukkingen aan die vlakken. Neemt men dit alles aan, dan kan de wet volgens welke de opeenhooping der korrels naar boven toe afneemt, gevonden worden door een dergelijke redeneering als wij bij de bespreking der theorie van NERNST hebben leeren kennen.

Wij beschouwen weer een cilinder met het horizontale grondvlak Q . Laat S eene horizontale doorsnede daarvan zijn en S' een tweede doorsnede die op een kleinen afstand δ boven de eerste ligt, verder n het aantal korrels per volume-eenheid op de hoogte van S , n' dat aantal op de hoogte van S' , en P het gewicht van één korrel, verminderd met dat van het verplaatste water. Dan mogen wij voor het aantal korrels in de laag tusschen S en S' schrijven

$$\frac{1}{2} (n + n') Q \delta$$

en om deze te dragen is een kracht

$$\frac{1}{2} (n + n') Q P \delta$$

noodig, zoodat, wanneer de osmotische druk aan S en S' de waarden p en p' heeft,

$$p - p' = \frac{1}{2} (n + n') P \delta$$

moet zijn.

Nu is echter op de hoogte van S de kinetische energie der korrels per volume-eenheid $n \alpha T$ en moeten wij voor den osmotischen druk twee derde van deze uitdrukking nemen. Derhalve

$$p = \frac{2}{3} n \alpha T$$

en evenzoo

$$p' = \frac{2}{3} n' \alpha T,$$

waardoor de zooeven gevonden vergelijking overgaat in

$$\frac{2}{3} (n - n') \alpha T = \frac{1}{2} (n + n') P \delta,$$

of

$$\frac{n'}{n} = \frac{1 - \frac{3}{4} \frac{P \delta}{\alpha T}}{1 + \frac{3}{4} \frac{P \delta}{\alpha T}} \dots \dots \dots (9)$$

Hieruit blijkt dat bij korrels van bepaalde grootte de verhouding $\frac{n'}{n}$ door de hoogte δ bepaald wordt, en dat dus, wanneer men telkens over een gelijken afstand naar boven gaat, het aantal korrels per volume-eenheid in een meetkundige reeks moet afnemen.

PERRIN werkte met de bekende gele kleurstof guttegom en slaagde er in hiervan een emulsie te maken, waarvan de korrels vrijwel bolvormig en evengroot waren; de middellijn ervan bedroeg ongeveer 0.4μ (mikron). De emulsie vormde een laag van geringe hoogte en de korrels werden ultramikroskopisch, bij zijdelingsche verlichting waargenomen. Aangezien de diepte van het gezichtsveld zeer klein was, kan men zeggen, dat alleen de korrels zichtbaar waren, die in een bepaald horizontaal vlak lagen, en wel in een vlak waarvan de hoogte met de instelling van het mikroskoop veranderde.

Het is van belang dat in de theoretische formule alleen de *verhoudingen* der waarden van n voorkomen; deze verhoudingen kon men n.l. vinden door bij verschillende instellingen van het instrument de korrels te tellen, die in het gezichtsveld, of telkens in hetzelfde deel daarvan zichtbaar zijn. Door dit te doen voor vier instellingsvlakken, die op afstanden van 40μ boven elkaar lagen, vond PERRIN achterenvolgens een aantal korrels, evenredig met de getallen

100, 47, 22.6, 12.

Deze moeten nu volgens de theorie een meetkundige reeks vormen en zij doen dat inderdaad vrijwel; zij verschillen slechts weinig van de termen der meetkundige reeks

100, 48, 23, 11.1.

De waarnemingen lieten echter nog een veel verder reikende gevolgtrekking toe. Door na te gaan hoe snel de korrels, wanneer zij zich voor het grootste deel in de bovenste laag van een vloeistofmassa bevinden, en er dus in het geheel geen evenwicht is, *vallen*, kan men met behulp van een door STOKES hiervoor opgestelde formule, gebruik makende van den wrijvingscoëfficiënt van water en van de dichtheid van guttegom, de middellijn der korrels en hun schijnbaar gewicht P

bepalen. Daarmede zijn echter alle grootheden in de formule (9), behalve de universeele constante α gegeven, en men kan dus deze constante, die ons tot nog toe onbekend is gebleven, berekenen. Is echter eenmaal α gevonden, dan kent men ook verscheidene andere grootheden. Uit de vergelijking (2) volgt N , d. w. z. het aantal molekulen in een gram-molekuul, dus b.v. het aantal molekulen in 2 gram waterstof of het aantal atomen in één gram van dit element; de massa van een waterstof-atoom wordt $\frac{1}{N}$ gram, en hieruit kan de massa van alle andere atomen en ook die van de electronen worden afgeleid. Verder stelt de vergelijking (3) ons in staat, de tweede universeele constante e te berekenen, en dus het bedrag der electriche lading van ionen en electronen aan te geven.

Men kan de uitkomsten vergelijken met waarden die op geheel andere wijze zijn gevonden. Terwijl men uit verschillende gegevens die op de eigenschappen der gassen betrekking hebben, tot de schatting $N = 60 \times 10^{22}$ is gekomen, en het onderzoek van de warmtestraling het getal $N = 61 \times 10^{22}$ heeft opgeleverd, vindt PERRIN $N = 71 \times 10^{22}$. De overeenstemming bewijst wel dat hij met zijn „kinetische theorie der emulsies” op den goeden weg was. In welke mate nu echter het gebied waarop de beginselen der gastheorie worden toegepast, gaandeweg is uitgebreid, gevoelt men het best als men bedenkt dat de massa der guttegomkorrels ongeveer tienduizend millioen maal grooter was dan die van de electronen.

Boekaankondigingen.

Inleiding tot de technische thermodynamica door Dr. H. J. OOSTING, leeraar aan Kon. Instituut voor de Marine. Helder, C. DE BOER JR., 1909; 171 p.p., 38 fig., ing. f 2.90, geb. f 3.25.

Hoewel dit boek geschreven is ten dienste van het onderwijs aan bovengenoemde inrichting, waar men thans slechts wordt toegelaten, na eindexamen H. B. S. met 5-j. c. te hebben afgelegd, bevat het meer dan daar wordt behandeld. Dit maakt het beter geschikt voor anderen, die het willen gebruiken als inleiding tot meer uitvoerige bestudeering der mechanische warmtetheorie. Door zijn duidelijke behandeling leent het zich voortreffelijk voor eigen studie, terwijl de literatuur, aan het einde opgenomen, kan dienen als leidraad bij het zich verder inwerken in verschillende onderdeelen.

De stof is verdeeld in een zestal hoofdstukken: I. De gaswet, blz. 1–12. II. Het wezen der warmte, blz. 13–22. III. De uitdrukking voor de eerste hoofdwet der thermodynamica, blz. 23–50. IV. De tweede hoofdwet der thermodynamica, blz. 51–70. V. Dampen, blz. 71–134. VI. Toepassingen,

blz. 135—164. Als toepassingen worden behandeld: 1. het kringproces bij de stoommachine, 2. verbrandingsmotoren, 3. het principe der koelmachines, 4. het vloeibaar maken van gassen en het verkrijgen van lage temperaturen.

De economie in het ketelhuis. Schets der chemische technologie van den stoomketel met toebehooren door B. WIGERSMA, scheikundig ingenieur te Groningen. Delft, J. WALTERMAN JR., 1909; 128 blz., 51 fig.

Dit boek is in de eerste plaats geschreven voor fabrieksleiders, ingenieurs en fabrikanten, doch wij zijn overtuigd, dat ieder chemicus, die belang stelt in de fabriekspraktijk of daarmede op een of andere wijze te doen heeft, de verschijning er van met ingenomenheid zal begroeten. Dat het chemische gedeelte wat beknopt is (de reden er voor geeft de schrijver in de voorrede op), is voor hem geen bezwaar, daar hij daarover elders, indien gewenscht, gemakkelijk nadere gegevens kan vinden. Om het technische gedeelte zal het hem juist te doen zijn. De schrijver, die reeds geruimen tijd in de praktijk werkzaam is, kent het beschrevene uit eigen ervaring.

Regulatief voor het onderzoek van handelswaren in het Laboratorium van het Koloniaal Museum te Haarlem 1909 (niet in den handel).

Op de verschijning van dit handige boekje, samengesteld door Dr. M. GRESHOFF, onder medewerking van Dr. N. H. COHEN, willen wij hier — hoewel het niet in den handel is — de aandacht vestigen. Het behandelt het onderzoek van bruine catechu of cutch, cacao en chocolade, caoutchouc, caoutchouc-melksap en ge vulcaniseerde caoutchoucwaren, coca, copra, gele catechu of gambir, gommen, houtsoorten, indigo, kapok, kina, kofie, looi-middelen, papier, petroleum en petroleumresidus, steenkolen, tabak, thee, vanille en vezelstoffen.

De samenstellers hebben menigeen aan zich verplicht. Hopen we, dat de gebruikers daartegenover aan een tweede uitgave zullen willen medewerken door invulling van blz. 51.

Photographisches Reise-Handbuch. Ein Ratgeber für die photographische Ausrüstung und Arbeit auf Reisen von Dr. Ing. FR. WENTZEL und Dr. F. PAECH. Mit vielen Abbildungen im Text und einem Negativ-Register. Verlag von GUSTAV SCHMIDT (vorm. ROBERT OPPENHEIM, Berlin 1909, 208 p.p., geb. M. 3.—.

Niet alleen is van voorhanden literatuur op het gebied van de toepassing der fotografie op reis gebruik gemaakt bij de samenstelling van dit werkje; ook is rekening gehouden met de nieuwste vindingen op het gebied der fotografische techniek. Zoo is een bruikbaar boekje ontstaan, dat echter geen handleiding beoogt te zijn voor den reiziger met een wetenschappelijk doel.