Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Oplossen en groeien van kristallen

https://hdl.handle.net/1874/266567

A° 192
1918.

OPLOSSEN EN GROEIEN VAN KRISTALLEN

H.C. BURGER

A. qu.
192

ERRATA.

Blz. 7, regel 3 v. o. staat $\frac{c\,\partial}{s\,\partial}$; lees $\frac{\partial c}{\partial s}$.

„ 38, „ 13 v. b. „ $\frac{c}{t} = D\,\frac{^2 c}{x^2}$; lees $\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$.

„ 38, „ 9 v. o. „ $\frac{c}{x} = 0$; lees $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$.

„ 40, „ 3 v. b. „ $c = C + \lambda\,\frac{c}{x}$; lees $c = C + \lambda\,\frac{\partial c}{\partial x}$.

„ 96, „ 2 v. b. „ $\frac{c}{\theta} = \frac{^2 c}{\eta^2} - \eta\,\frac{\partial c}{\partial z}$; lees $\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{\partial\,^2 c}{\partial \eta^2} - \eta\,\frac{\partial c}{\partial z}$.

Oplossen en Groeien van Kristallen.

A" 192. (1918)

Oplossen en Groeien van Kristallen

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. P. VAN ROMBURGH,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag 31 Mei 1918, des namiddags te 3 uur

DOOR

HERMAN CAREL BURGER

geboren te UTRECHT.

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Electr. drukkerij «de Industrie» J. VAN DRUTEN — Utrecht,
1918.

AAN MIJN MOEDER

EN AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER.

Bij het voltooien van mijn proefschrift is het mij een aangename taak U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn dank te betuigen voor het van U genoten onderwijs en voor de welwillendheid, die ik in vele gevallen van U heb mogen ondervinden.

Het valt mij moeilijk Hooggeleerde Ornstein, Hooggeachte Promotor, hier in enkele woorden mijn gevoel van groote dankbaarheid jegens U uit te drukken. Ik beschouw het als een nooit genoeg te waardeeren voorrecht, dat ik de eerste mag zijn, die onder Uw leiding een proefschrift heb bewerkt. Uw nimmer verflauwende belangstelling in mijn persoon en werk en Uw vriendschappelijke omgang hebben het jaar, gedurende hetwelk ik reeds Uw assistent was, tot het aangenaamste gedeelte van mijn studietijd gemaakt.

Hooggeleerde Julius, in ruime mate heb ik gebruik kunnen maken van de gastvrijheid, die Gij de Theoretische Natuurkunde in Uw laboratorium verleent. Ik dank U voor de bereidwilligheid, waarmede Gij de noodige instrumenten tot mijn beschikking hebt gesteld.

Het is mij een groot voorrecht Hooggeleerde Kapteijn, mij onder Uw leerlingen te mogen rekenen. De groote welwillendheid, die ik steeds van U heb mogen ondervinden, zal mij in dankbare herinnering blijven.

Zeergeleerde Moll, ik dank U voor de goede raad, die Gij mij bij mijn experimenteel werk verschillende malen hebt gegeven en ik hoop, dat ik ook in het vervolg op Uw steun zal mogen rekenen.

U, Zeergeleerde van Oss dank ik voor hetgeen Gij tot mijn wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen.

INHOUD.

Blz.

Inleiding.

§ 1. Doel van het onderzoek 1

§ 2. Oudere experimenten. 2

§ 3. Onderzoek van G. Wulff e. a. 4

§ 4. Theorie van Noyes-Whitney en Nernst en hare toepassing op het groeien en oplossen van kristallen 6

HOOFDSTUK I. Theorie van het oplossen en groeien van kristallen.

§ 1. Algemeene beschouwingen 13

§ 2. Differentiaalvergelijking 17

§ 3. Grensvoorwaarde 21

§ 4. De heerschende meeningen in verband met de gegeven theorie. 27

HOOFDSTUK II. Oplossen in een vloeistof in rust.

§ 1. Oplossen uitsluitend door diffusie 30

§ 2. Oriënteerende proeven 33

§ 3. Refractometer-methode 34

§ 4. Theorie der methode. 38

§ 5. Wijze waarop de theorie met de waarnemingen kan worden vergeleken 41

§ 6. Correcties 44

§ 7. Discussie der resultaten. 48

HOOFDSTUK III. Oplossen in een stroomende vloeistof.

§ 1. Experimenteele methode 50

§ 2. Theorie van de strooming in een buis van rechthoekige doorsnede 54

§ 3. Theorie der diffusie in een stroomende vloeistof 59

§ 4. Bepaling van de opgeloste hoeveelheid stof zonder de differentiaalvergelijking op te lossen 63

Blz.

§ 5. Oplossing der differentiaalvergelijking met de speciale grensconditie 70
§ 6. Behandeling van het probleem met de algemeene grensconditie 81
§ 7. Correcties en benaderingen 88
§ 8. Resultaten der waarnemingen. 98
HOOFDSTUK IV. Groeien in een vloeistof in rust.
§ 1. Waarnemingsmethode 107
§ 2. Resultaten der waarnemingen. 114
HOOFDSTUK V. Invloed der afmetingen en capillaire krachten.
§ 1. Gedrag van een natuurlijk en een kunstmatig vlak bij het oplossen en groeien 120
§ 2. Invloed der capillaire krachten 128
Samenvatting. 137

INLEIDING.

§ 1. *Doel van het onderzoek.*

Het kenmerk, waardoor men oorspronkelijk de kristallen heeft onderscheiden van andere stoffen, is hun begrenzing door platte vlakken. Het onderzoek dezer begrenzing is het onderwerp der geometrische kristallographie.

Later is gebleken, dat de physische eigenschappen der kristalstof zich onderscheiden van die der amorphe stoffen, door het feit, dat in een kristal verschillende richtingen niet gelijkwaardig zijn.

De theorie dezer eigenschappen kan voor een groot deel ontwikkeld worden op grond van algemeene thermodynamische en electrodynamische stellingen en van symmetrie-overwegingen [1]). Het denkbeeld van de netstructuur der kristallen maakt het mogelijk een moleculair-kinetische theorie van verschillende eigenschappen te geven [2]).

Het eenige verband, dat op het oogenblik tusschen geometrische en physische krystallographie bestaat, is de betrekking tusschen de symmetrie der physische eigenschappen en die der begrenzing.

Een physische verklaring der wetten van de geometrische kristallographie, moet worden voorafgegaan door een onderzoek naar het mechanisme der verschijnselen, welke zich voordoen bij het ontstaan en verdwijnen der vlakke begrenzing van een kristal. Dit proefschrift heeft ten doel hiertoe een bijdrage te leveren. Het

---

[1]) Verg. bijv. W. Voigt, Lehrbuch der Krystallphysik.
F. Pockels, Lehrbuch der Krystalloptik.

[2]) M. Born, Dynamik der Krystallgitter.

beperkt zich tot de behandeling van het oplossen en groeien van kristallen in hun oplossing [1]).

§ 2. *Oudere experimenten.*

Een der oudst bekende feiten, die met ons onderwerp in verband staan, is, dat een kristalvlak, dat korten tijd in aanraking wordt gebracht met een oplosmiddel of een onverzadigde oplossing, bedekt wordt met etsfiguren. Gelijk bekend is zijn deze etsfiguren plaatselijke verdiepingen van het kristalvlak, waarvan de vorm samenhangt met de symmetrie van het kristal. Daar deze etsfiguren op elk kristalvlak een karakteristieken vorm hebben, blijkt dat het oplossen een verschijnsel is, dat van de richting afhangt [2]).

Werkt het oplosmiddel echter langer in, dan verdwijnen de etsfiguren en het oppervlak wordt weer glad. Dientengevolge heeft men zich afgevraagd of het verschil tusschen de vlakken, dat zich voordoet in het allereerste stadium van het oplossen, ook nog bestaat in het verdere stadium als de etsfiguren verdwenen zijn.

Om een eventueele ongelijkwaardigheid van verschillende richtingen in de kristalstof, wat het oplossen betreft, aan te toonen heeft Lavizzari een bol, geslepen uit kalkspaath, gebracht in een zuur. Hij zorgde door roeren, dat gemiddeld alle deelen van het oppervlak van de bol onder dezelfde omstandigheden oplosten. Het onderscheid van verschillende richtingen kon zoo duidelijk worden aangetoond. Het bleek n.l. dat de bolvorm niet bleef bestaan; het eene deel van het oppervlak werd dus sneller opgelost dan het andere. Het lichaam nam ten slotte de gedaante aan van een hexagonale dubbelpyramide.

---

[1]) Het groeien van kristallen in hun smelt heeft plaats volgens geheel andere wetten, welke ik later hoop te onderzoeken.

[2]) Zie ook hoofdstuk V.

Meijer en Penfield onderzochten op analoge wijze een bol van kwarts in een oplossing van fluorwaterstofzuur. Er ontstond door het oplossen aan de polen der bol een spiraalsgewijze structuur. De hemimorphie van het kwarts uitte zich door een verschil dezer structuur voor de beide polen.

Een der eersten, die het oplossen quantitatief onderzocht hebben, is Lavizzari. Deze heeft de snelheid gemeten, waarmee CO_2 werd ontwikkeld, wanneer verschillende vlakken van kalkspaath, werden blootgesteld aan de inwerking van een zuur. Deze metingen, herhaald door Spring, hadden tot resultaat, dat de snelheden zich voor vlakken evenwijdig aan den optischen as en er loodrecht op, verhouden als de brekingsindices van buitengewonen en gewonen lichtstraal. De gasontwikkeling, die in dit geval plaats heeft, vormt een zoo groote complicatie, dat deze uitkomst vrijwel waardeloos is.

Quantitatieve onderzoekingen betreffende het oplossen van een kwartsbol in fluorwaterstofzuur zijn uitgevoerd door Gill. Deze nam waar, dat de vermindering van de middellijn, veroorzaakt door de inwerking van het oplosmiddel, sterk van de richting afhing.

Men heeft het steeds als vanzelf sprekend beschouwd, dat een kristal in verschillende richtingen met verschillende snelheid groeit, overwegende dat de afmetingen van een kristal afhankelijk van de richting zijn. Toch heeft men vrij veel waarnemingen gedaan over het aangroeien van bollen en andere lichamen, die uit een kristal waren gesneden.

A. Rauber onderzocht qualitatief het groeien van een uit een kristal geslepen bol en cylinder en van kristallen waarvan hoeken waren afgesneden. Hij nam waar hoe de zoo misvormde kristallen zich in een oververzadigde oplossing regenereerden. Ze bleken het snelst te groeien in die richtingen, waarin de meeste kristalstof was weggenomen, zoodat tenslotte de natuurlijke vorm zich min of meer volkomen herstelde.

De regeneratie van kristallen is later door verschillende onderzoekers waargenomen; hun resultaten stemmen in hoofdzaak met die van RAUBER overeen.

§ 3. *Onderzoek van G. WULFF e. a.*

Zeer interessante onderzoekingen over oplossen en groeien van kristallen zijn verricht door G. WULFF [1]).

Deze gaat uit van het denkbeeld, dat ieder kristalvlak zich bij het groeien (en oplossen) verplaatst met een snelheid, die voor dat vlak kenmerkend is. Het is duidelijk, dat door deze onderstelling de vlakke begrenzing der kristallen kan verklaard worden. Zich baseerende op een theorie van P. CURIE [2]), omtrent het evenwicht van een kristal in een oplossing, heeft WULFF deze „groeisnelheden" in verband gebracht met de capillaire constanten der kristalvlakken. Daar echter de theorie van CURIE onhoudbaar is gebleken [3]) vervalt met haar ook de theorie van WULFF.

Dit neemt echter niet weg, dat het experimenteel gedeelte van zijn onderzoek van groot belang is; daarom zullen wij de hoofdzaken van zijn onderzoek bespreken.

WULFF plaatste kristallen van $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ in een over- of onverzadigde oplossing en nam waar dat tengevolge van concentratie-verschillen stroomingen in de vloeistof optreden. Hij wijst op den grooten invloed van deze stroomen bij het groeien van een kristal. Zij veroorzaken afronding der ribben en ook zgn. vicinaalvlakken en als ze ophouden staat ook de groei stil. Blijkbaar groeien de kristallen tengevolge van het transport van opgeloste stof, dat door deze stroomen wordt bewerkt.

De lineaire snelheid, waarmee zich de kristalvlakken verplaatsen bij het groeien en oplossen, werd door WULFF

---

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. 34, p. 449, 1901.

[2]) P. CURIE, Bull. de la Soc. Min. de France 8, p. 145, 1885 en Oeuvres, p. 153.

[3]) Zie bijv. J. J. P. VALETON, Dissertatie, Amsterdam, 1915.

bepaald door de dikte te meten van de laag zout, die zich in een bekenden tijd op het kristal had afgezet. [1]).

Hij vond, dat deze snelheden bij verschillende vlakken van een kristal ongelijk waren, afhankelijk van den aard van het vlak. Terwijl echter bij het oplossen de verschillen slechts van de orde van 10 % waren, verschilden de snelheden bij het groeien soms in verhouding 1 : 2. Hij besluit hieruit dus, dat het oplossen en groeien van kristallen geen reciproke processen zijn.

WULFF merkt hierbij op, dat, tengevolge van het optreden van etsfiguren bij het oplossen, niet alleen het onderzochte vlak, doch ook kleine vlakjes van andere richtingen met het oplosmiddel in aanraking zijn, zoodat men kan verwachten, dat bij het oplossen een gemiddelde snelheid zal worden waargenomen. Hij meent, dat dit de oorzaak is, dat de contrasten bij het oplossen zooveel geringer zijn dan bij het aangroeien [2]).

Een belangrijk resultaat van deze metingen is het feit, dat de „groeisnelheid" van een bepaald kristalvlak afhangt van de helling van dit vlak ten opzichte van de verticaal. Dit bewijst ten duidelijkste, dat de concentratiestroomen het groeiproces geheel beheerschen. De richting der verticaal, d.w.z. der zwaartekracht kan nl. slechts indirect, door de concentratiestroomen, invloed hebben op het groeien [3]).

---

[1]) Op een kristal van $Zn(NH_4)_2(SO_4)_2$ liet WULFF het daarmee isomorphe $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ afzetten. In een doorsnede van het kristal kon nu onder het microscoop de dikte van de aangegroeide laag gemeten worden.

[2]) Het oplossen ging bij deze proeven veel sneller dan het groeien. Daarom heeft WULFF waarnemingen gedaan waarbij het kristal zeer langzaam oploste, maar ook dan bleken de verschillen van de snelheden der verschillende vlakken gering te blijven.

[3]) Het is mij gebleken, dat kristallen van $CuSO_4$, welke ontstaan door aangroeien van een grillig gevormde kern, bij voorkeur zóó georiënteerd zijn, dat de doorsnede der vlakken [110] en [1$\bar{1}$0] verticaal is. Dit zal waarschijnlijk ook een gevolg zijn der concentratiestroomen.

De resultaten van WULFF zijn later door verschillende onderzoekers bevestigd.

Zoo vond bijv. S. WEIBERG [1]) bij aluin zeer groote verschillen in groeisnelheid nl. 1 : 4 à 9.

A. KÖRBS [2]) vond weinig verschil in oplossnelheid aan de verschillende vlakken van Na Cl, K Cl, aluin, seignette zout en KNO_3 doch groote verschillen bij $CuSO_4$, wijnsteenzuur en geel bloedloogzout. Hij meent, dat de waarnemers, die dezelfde oplossnelheid vinden aan verschillende kristalvlakken, toevallig een stof onderzocht hebben waarbij de verschillen te klein zijn om waargenomen te worden.

Als regel heeft men de waarneming van WULFF bevestigd gevonden, dat de verschillen in oplossnelheid der verschillende vlakken geringer zijn dan die der groeisnelheid.

De meeste onderzoekers beschouwen de groei- en oplossnelheid van een kristalvlak als een voor dat vlak karakteristieke grootheid, die echter ook nog van omstandigheden, als bijv. de concentratie der oplossing, afhangt. Zij beschouwen het echter als vanzelf sprekend dat de verhouding der snelheden voor verschillende vlakken niet meer van deze omstandigheden afhangt, doch uitsluitend van de vlakken waarop de snelheden betrekking hebben.

§ 4. *Theorie van NOIJES—WHITNEY en NERNST en hare toepassing op het groeien en oplossen van kristallen.*

Door A. A. NOIJES en W. R. WHITNEY [3]) is het oplossen van vaste, niet gekristalliseerde stoffen onderzocht. Gegoten staven van een oplosbare stof werden in een onverzadigde oplossing van die stof gebracht, welke

---

[1]) Bull. d. l'Sec. d. Natural. á l'Univ. d. Varsorie, Sect. phys. et chim. 2, 1—30, 1897 en Zeitschr. f. Krystallogr. 31, p. 510, 1899 (ref.).

[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. 43, p. 433, 1907.

[3]) Zeitschr. f. Phys. Chem. 23, p. 689, 1897.

in voortdurende beweging werd gehouden. De concentratie c bleek te voldoen aan de betrekking:

$$\frac{dx}{dt} = A\,(C - c)$$

Hierin beteekent x de hoeveelheid stof, die reeds is opgelost, A een constante en C de verzadigingsconcentratie.

NERNST [1]) interpreteert deze vergelijking op de volgende wijze.

De heterogeene reactie, die zich afspeelt tusschen vaste stof en oplossing, verloopt praktisch oneindig snel, zoodat de oplossing, die met de vaste stof in aanraking is, steeds verzadigd is.

Het verloop van het oplosproces wordt geheel bepaald door de snelheid waarmee de opgeloste stof door diffusie en door convectiestroomen wordt weggevoerd. Om goed gedefinieerde omstandigheden te verzekeren, oordeelt NERNST het wenschelijk om de oplossing constant te roeren. Aan de vaste stof zal dan een laag der oplossing van de dikte δ geadhaereerd blijven en in deze laag wordt door diffusie de opgeloste stof van het oppervlak der vaste stof naar de oplossing getransporteerd. Buiten die laag zal de concentratie, door het roeren, niet van de plaats afhangen. NERNST merkt op, dat de dikte der geadhaereerde laag kan berekend worden uit de constante A in de genoemde vergelijking en de diffusie-constante, als men aanneemt dat in die laag het concentratie-verval constant is. Is n.l. F het oppervlak der vaste stof waaraan de oplossing plaats heeft, dan is volgens de diffusie vergelijking:

$$\frac{dx}{dt} = F\,D\,\frac{c\delta}{s\delta} = F\,D\,\frac{C - c}{\delta} = A\,(C - c) \text{ dus } \delta = \frac{F\,D}{A}.$$

Een onderzoek van E. BRUNNER [2]) dient om deze opvattingen te toetsen. Deze heeft de grootheid A bepaald

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. Chem. 47, p. 52, 1904; Verg. ook L. BRUNER en ST. TOLLOCZKO, Zeitschr. f. Phys. Chem. 35, p. 283, 1900.

[2]) Zeitschr. f. Phys. Chem. 47, p. 56, 1904.

voor verschillende stoffen en bij verschillende snelheid van roeren. De grootheid A bleek ongeveer evenredig te zijn met de $^2/_3$e macht der snelheid waarmede geroerd wordt. Uit de waarde van A heeft hij δ berekend en hiervoor waarden gevonden van de orde van 0.02 m.M. bij gemiddelde roersnelheid. Daar echter A niet constant is, is dit met δ evenmin het geval. Deze laatste grootheid wordt omgekeerd evenredig met $^2/_3$e macht der roersnelheid.

Verder merkt BRUNNER op, dat δ kleiner is aan die zijde van het oppervlak, waar de vloeistofstroom vandaan komt; op die plaatsen toch werd het oppervlak meer aangetast dan aan de zijde waar de stroom het oppervlak verlaat. Het gevolg hiervan is, dat de opgeloste hoeveelheid stof niet evenredig met het oppervlak zal zijn. BRUNNER trachtte dit bezwaar te ontgaan door steeds het oplossen te doen plaats hebben aan een oppervlak van denzelfden vorm en grootte.

Uit de verkregen waarden van δ meent BRUNNER te moeten besluiten, dat deze grootheid van den diffusiecoëfficient D afhangt. De graad van afhankelijkheid is echter niet aanzienlijk; het juiste verband kan hij dan ook niet aangeven. [1])

Wel ziet BRUNNER in, dat de concentratie van de verzadigingswaarde C tot de waarde c in de vloeistof op continue wijze afneemt, en niet, zooals de theorie van NERNST onderstelt, eerst in de laag δ lineair daalt van de verzadigingsconcentratie tot de concentratie c en buiten de laag constant blijft. Maar toch meent hij, dat de theorie van NERNST als benadering bruikbaar is, en een denkbeeld kan geven van de orde van grootte van δ. Deze grootheid beschouwt hij als kenmerkend voor de vaste stof die

---

[1]) Zooals we in hoofdstuk III zullen zien kunnen we het concentratie-verval aan het oppervlak berekenen, als de strooming in de vloeistof niet te gecompliceerd is. Dit verval, waarvoor BRUNNER $\frac{C-c}{\delta}$ stelt, hangt inderdaad af van D.

oplost. De snelheid van roeren en andere omstandigheden beinvloeden echter δ wel.

Het heeft niet aan pogingen ontbroken om de theorie van NOYES-WHITNEY en NERNST toe te passen op het oplossen en groeien van kristallen. Daar nu echter, volgens deze theorie, het oplossen en groeien aan diffusie wordt toegeschreven en de diffusieconstante slechts op de opgeloste stof betrekking heeft, zouden verschillende vlakken van een kristal even snel moeten oplossen en groeien. Daarmee in strijd waren de waarnemingen van WULFF e.a., die aanzienlijke verschillen hebben gevonden bij het oplossen aan de verschillende kristalvlakken. L. BRUNER en ST. TOLLOCZKO [1]) onderzochten het oplossen van een kristal van Na Cl. Dit was bevestigd in het midden van een buis waardoor onverzadigde oplossing stroomde. Alle vlakken op één na waren met een onoplosbare stof bedekt. Aan dit ééne vlak loste het kristal op. Het bleek dat inderdaad de „oplossnelheid" voor de verschillende kristalvlakken gelijk was.

Later heeft ST. TOLLOCZKO [2]) deze proeven herhaald met gipskristallen. Hij vond aanzienlijke verschillen in oplossnelheid voor de verschillende kristalvlakken. Bovendien vond hij, dat de oplossnelheid evenredig was met de stroomsnelheid der vloeistof. [3])

Hiermede overeenstemmende resultaten verkregen ST. TOLLOCZKO en J. TOKARSKI [4]) met $Cu\,SO_4$ waarvan het gedrag bij het oplossen en groeien werd onderzocht. In

---

[1]) Anz. d. Akad. d. Wiss in Krakau, 673—690, 1907 en Zeitschr. f. Kristallogr. 48, p. 524, 1910 en 49, p. 625, 1910—11 (ref.).

[2]) Akad. Krakau. 6 A, 209—218, 1910 en Zeitschr. f. Krystallogr. 53, p. 75, 1913—14 (ref.).

[3]) In verband met het geheel andere resultaat van dergelijke proeven, beschreven in hoofdstuk III, merken we op, dat bij de hier beschreven proeven de stroom wel sterk turbulent zal zijn geweest.

[4]) Akad. Krakau, 6 A, 219—234, 1910 en Zeitschr. f. Krystallogr. 53, p. 76, 1913—14.

het laatste geval waren de contrasten tusschen de verschillende kristalvlakken grooter dan in het eerste.

De verklaring van het onderscheid der kristalvlakken zoeken deze waarnemers in een verschillende dikte der aan het kristalvlak geadhaereerde laag. Inderdaad zullen de waarden van de constante A van vlak tot vlak verschillen als dit het geval is met de dikte δ dezer laag.

Een andere verklaring voor de ongelijke oplos- en groeisnelheid der kristalvlakken is dikwijls gezocht in een verschillende oplosbaarheid van die vlakken. [1])

Inderdaad zal de hoeveelheid stof, die per tijdseenheid oplost in een oplossing van bepaalde concentratie des te grooter zijn naarmate de verzadigingsconcentratie grooter is, daar dan ook de onderverzadiging een grooter waarde heeft.

Een afhankelijkheid der evenwichts-concentratie van het kristalvlak is door E. v. Fedorow [2]) waargenomen bij Na Cl.

Op theoretische gronden bewijst echter F. Pockels, [3]) dat de evenwichtsconcentratie aan verschillende vlakken dezelfde moet zijn.

Uitvoerig is dit vraagstuk behandeld door Valeton. [4]) Deze heeft het evenwicht onderzocht van verschillende vlakken van aluinkristallen met hun verzadigde oplossing. Bij deze zeer nauwkeurige experimenten bleek, dat de evenwichtsconcentratie aan hexaeder- en octaedervlakken dezelfde is.

In het theoretische deel zijner dissertatie zet Valeton uiteen hoe de thermodynamica, rekening houdende met den invloed der capillaire energie, leert dat de oplosbaarheid van verschillende vlakken van een willekeurig

---

[1]) J. Andrejew, Zeitschr. f. Krystallogr. 43, p. 39, 1907 en 51, p. 287, 1912 (ref.). V. Goldschmidt, Zeitschr. f. Krystallogr. 50, p. 459, 1911—12. P. Pavlow, Zeitschr. f. Krystallogr. 40, p. 194, 1905.

[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. 51, p. 295, 1912 en 54, p. 112, 1914 (ref.).

[3]) Centralbl. f. Miner. 664, 1906.

[4]) l. c.

gevormd kristal ongelijk is. Slechts een kristal van zeer bepaalden vorm heeft aan alle vlakken dezelfde oplosbaarheid en kan dus met een oplossing in evenwicht zijn.

Deze uitspraken stemmen schijnbaar volkomen overeen met de grondslagen der theorie van CURIE [1]), die heeft getracht met behulp van capillaire krachten, den vorm der kristallen te verklaren. Toch is deze theorie onjuist daar toch volgens de thermodynamica de invloed van de capillaire energie snel afneemt, als de lineaire afmetingen der kristallen toenemen.

Zooals blijkt uit de experimenten van HULETT [2]) is de toename der oplosbaarheid, welke de thermodynamica eischt bij kleine kristallen, voor gips en bariumsulfaat slechts merkbaar bij deeltjes welker afmetingen hoogstens enkele microns bedragen. Het is niet te verwachten, dat bij andere stoffen de afmeting waarbij zich de capillaire energie nog doet gevoelen, van een andere orde van grootte is.

Wij zullen ons in het volgende dan ook op het standpunt stellen, dat de oplosbaarheid van de verschillende grensvlakken van een niet al te klein kristal gelijk is, en verwerpen daarmee dus de verklaring van de ongelijke oplos- en groeisnelheid, welke op blz. 10 is genoemd. Wanneer het experiment leert, dat deze snelheden inderdaad van het kristalvlak afhangen, zullen we dit niet toeschrijven aan verschillen dezer vlakken in hun statisch gedrag tegenover oplossingen, doch in een onderscheid in het dynamische proces bij het oplossen en groeien.

Tot dusverre hebben we de opvattingen besproken van hen, die de juistheid der theorie van NOIJES-WHITNEY en NERNST aannemen. R. MARC [3]), die het groeien van kristalkiemen in een oververzadigde oplossing bestudeerde,

---

[1]) l. c.

[2]) Zeitschr. f. Phys. Chem. 37, p. 385, 1901.

[3]) Zeitschr. f. Phys. Chem. 61, p. 385, 1908; 67, p. 470, 1909 en 79, p. 71, 1912.

vond, dat deze theorie niet geldig was, doch dat de hoeveelheid stof, die per tijdseenheid werd afgezet, evenredig was met de tweede macht der oververzadiging. Hij besluit hieruit dat, terwijl oplossen een „diffusieproces" is, dit met groeien niet het geval is. In het laatste geval doet zich de invloed der „ware kristallisatiesnelheid" gevoelen.

Ook M. LE BLANC en W. SCHMANDT [1]) komen tot de conclusie, dat het groeien van kristallen geen diffusieproces is.

Daar bij deze experimenten de kristallisatie zeer snel plaats had, zal waarschijnlijk de daarbij optredende kristallisatiewarmte een grooten rol gespeeld hebben. Dientengevolge gaat het proces meer analogie vertoonen met het groeien van kristallen in hun smelt, waarbij *alles* beheerscht wordt door warmteontwikkeling en warmtegeleiding.

---

[1]) Zeitschr. f. Phys. Chem. 77, p. 614, 1911.

HOOFDSTUK I.

Theorie van het oplossen en groeien van kristallen.

§ 1. *Algemeene beschouwingen.*

Hoewel men algemeen heeft ingezien, dat bij het oplossen (en groeien) van een kristal de diffusie een rol speelt, heeft geen der in de inleiding genoemde onderzoekers deze in rekening gebracht op de juiste en de, bij physische problemen, gebruikelijke wijze. Zelfs ontmoet men wel eens de uitspraak, dat het uitkristalliseeren geen diffusieproces is. Nu is echter duidelijk, dat zoowel bij oplossen als bij groeien van kristallen in een oplossing, concentratieverschillen ontstaan en dat dus noodzakelijk een diffusiestroom moet optreden.

Met de bewering, dat het oplossen van vaste stof een diffusieproces is, bedoelt men waarschijnlijk, dat de diffusie daarbij de hoofdrol speelt. Of echter het verloop van het oplosproces uitsluitend door de waarde van den diffusiecoëfficiënt wordt bepaald of dat misschien nog andere grootheden, die voor de vaste stof kenmerkend zijn, hun invloed doen gelden, is nog nooit onderzocht.

Het doel van dit hoofdstuk is theoretisch te onderzoeken wat er gebeurt als een kristal in een oplossing groeit of oplost en welke grootheden daarbij een rol spelen.

Men denke zich in een begrensde vloeistof een kristal van gegeven, doch willekeurigen vorm. De richting van de vlakken (natuurlijke of kunstmatige) ten opzichte van de kristallografische assen zij tevens bekend.

Op een zeker oogenblik — dat als nulpunt van den tijd gekozen wordt — kan in de vloeistof een hoeveelheid van de stof, waaruit het kristal bestaat, zijn opgelost. De concentratie van deze stof moet op dit oogenblik als functie van de plaats zijn gegeven.

Verder zij de beweging van de vloeistof en van het kristal als functie van den tijd bekend. Voor de vloeistof moet dus in ieder punt de snelheid als functie van den tijd bekend zijn. Een deel van de begrenzing der vloeistof kan uit een kristalvlak bestaan.

Men kan en moet dan in de eerste plaats de volgende vragen stellen:

1°. Hoe verloopt de concentratie als functie van plaats en tijd?

2°. Hoeveel bedraagt de hoeveelheid kristalstof, die per oppervlakte-[1]) en tijdseenheid in ieder punt van de begrenzing van het kristal daarop wordt afgezet?

De tweede vraag staat in direct verband met de eerste. Daartoe vestigen we onze aandacht op een oppervlakte-element van het kristal en op de oplossing in de nabijheid van dat element. Noemen we nu D de diffusie-coëfficiënt van de beschouwde stof in het gebruikte oplosmiddel, ν de — van het kristal naar de vloeistof getrokken — normaal van het kristaloppervlak en c de concentratie, dan is de hoeveelheid stof die zich per oppervlakte- en tijdseenheid afzet, zooals bekend is, $D \frac{\partial c}{\partial \nu}$ [2]). Hierin stelt $\frac{\partial c}{\partial \nu}$ het concentratieverval aan het oppervlak van het kristal voor in het punt waar de

---

[1]) Zooals we in hoofdstuk V zullen zien, maakt het bij de beantwoording der tweede vraag verschil of we letten op een gemiddelde hoeveelheid stof per vlakte-eenheid, bepaald aan een vrij groot oppervlak, of op de hoeveelheid stof die op ieder microscopisch vlakte-element wordt afgezet.

[2]) Daar de componente der snelheid van de vloeistof loodrecht op het kristalvlak nul is, kan de stroom geen stof aan- of afvoeren.

afgezette hoeveelheid stof moet worden gevonden. Als $\frac{\partial c}{\partial \nu}$ negatief is, zal het kristal in het beschouwde punt oplossen. Zoodra c als functie van plaats en tijd is gevonden (1e vraag), kennen we ook $\frac{\partial c}{\partial \nu}$, en is dus ook de tweede vraag beantwoord.

De grootheid $D\frac{\partial c}{\partial \nu}$ zullen we in het vervolg de *groeisnelheid* van het kristal noemen ($-D\frac{\partial c}{\partial \nu}$ is dan de *oplossnelheid*). Deze grootheid, die natuurlijk evenredig is met de lineaire snelheid waarmede zich het kristalvlak in de richting der normaal, tengevolge van het groeien of oplossen, verplaatst, is een mathematisch gedefinieerde *hulp*grootheid. Zij is bepaald door de omstandigheden, die het verloop der concentratie beinvloeden en is geenszins een voor het kristalvlak *karakteristieke* constante. Dit neemt niet weg, dat de groei- of oplossnelheid, onder overigens gelijke omstandigheden, voor het eene grensvlak van een kristal een andere waarde zou kunnen hebben dan voor het andere. Dit is het geval, als het verloop der concentratie afhangt van het kristalvlak waarmede de oplossing in aanraking is.

Zooals we gezien hebben is het probleem, dat we ons hebben gesteld, opgelost, wanneer de eerste vraag is beantwoord.

De verandering der concentratie met den tijd kan men vinden door op te merken, dat elk volume-element der vloeistof door diffusie en strooming een zekere hoeveelheid opgeloste stof wint of verliest. Dit voert ons, zooals in § 2 nader zal worden uiteengezet, tot een partieele differentiaalvergelijking voor c. Deze vergelijking alleen is echter niet voldoende om c te bepalen. Naast de differentiaalvergelijking toch zijn begin- en randvoorwaarden noodig. De beginconditie is reeds op blz. 14 genoemd. De grensvoorwaarde waaraan c moet voldoen aan de

vaste wanden, welke de oplossing begrenzen is, (behalve aan het oppervlak van het kristal) $\frac{\partial c}{\partial \nu} = 0$. Dit drukt uit, dat aan den wand geen stof kan in- of uittreden. [1])

Terwijl nu de differentiaalvergelijking voor c, zoowel als de laatstgenoemde voorwaarden, *niet* in verband staan met de eigenschappen der vaste kristalstof, [2]) is dit *wel* het geval met de grensvoorwaarde aan het kristalvlak. De diffusieconstante, die in de differentiaalvergelijking voorkomt, hangt *slechts* af van het *oplosmiddel* en de opgeloste stof; de vorm der grensconditie aan het kristal echter, en de daarin voorkomende constanten, worden bepaald door den aard van het *kristal* en het *oplosmiddel beiden*. Indien vlakken van een zelfde kristal zich bij het oplossen of groeien verschillend gedragen, kan dit verschillend gedrag uitsluitend worden toegeschreven aan het feit, dat bij deze processen de concentratie aan die vlakken aan verschillende betrekkingen moet voldoen.

Het doel van alle metingen betreffende het oplossen en groeien van kristallen moet dientengevolge zijn het opsporen der grensconditie aan het oppervlak van het kristal. Dit kan, aan de hand van de in dit hoofdstuk ontwikkelde theorie, op de volgende wijze geschieden.

Men kiest een grensconditie, die men om de een of andere reden waarschijnlijk vindt, en waarin nog een onbekende constante mag voorkomen; vervolgens berekent men met behulp van de differentiaalvergelijking, begin- en grensvoorwaarden, de concentratie als functie van plaats en tijd. [3])

---

[1]) Hierbij kunnen een enkele maal wel eens voorwaarden komen die in het oneindige gelden. (Hoofdstuk III § 3.)

[2]) Men vergelijke echter hoofdstuk V.

[3]) De oplossing van dit randwaarde-vraagstuk zal gewoonlijk groote moeilijkheden opleveren en is slechts in enkele gevallen in gesloten vorm te verkrijgen. Gewoonlijk zal men zijn toevlucht moeten nemen tot benaderingen. Dit laatste is het geval als men rekening moet houden met de verplaatsing der begrenzing van het kristal tengevolge van de stof, die op het oppervlak wordt afgezet of weggevoerd.

Zooals op blz. 14 is aangegeven kan men daarna uit de concentratie de hoeveelheid stof berekenen, die aan het oppervlak van het kristal is afgezet. (resp. opgelost.)

Men kan deze hoeveelheid experimenteel bepalen door weging van het kristal of door meting van de dikte. Met hetzelfde doel kan men ook in een punt der vloeistof de concentratie bepalen als functie van den tijd, of een andere grootheid meten, die met de concentratie samenhangt. Met deze experimenteele gegevens kan men de hypothetisch ingevoerde grensconditie toetsen, daar met behulp hiervan de gemeten grootheden ook kunnen worden berekend. Op deze wijze kan ook de constante, die in de grensvoorwaarde voorkomt, uit de waarnemingen worden afgeleid.

§ 2. *Differentiaalvergelijking.*

Wanneer de vloeistof in rust is, zal alleen transport van opgeloste stof plaats hebben tengevolge der diffusie. De concentratie c der opgeloste stof voldoet dan overal in de vloeistof aan de gewone diffusievergelijking:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

De diffusieconstante is feitelijk een functie van c en van de temperatuur.

De invloed van de laatste is meestal gemakkelijk in rekening te brengen, daar gewoonlijk de temperatuur in de geheele vloeistof gelijk is en onafhankelijk van den tijd. Is dus de temperatuurcoëfficient van D bekend, dan kan de uitkomst van elke meting op dezelfde temperatuur herleid worden.

Het feit, dat de diffusieconstante van de concentratie afhangt, compliceert echter het probleem in mathematisch opzicht zeer, zoodat we er in bijna alle gevallen van moeten afzien dit feit in rekening te brengen, en dus de vergelijking in den bekenden eenvoudigen vorm (1) kunnen gebruiken.

We zullen nu overgaan tot de afleiding der diffusievergelijking in een stroomende vloeistof. We denken ons hierbij het vectorveld der snelheid v gegeven. Laat nu een vlakte-elementje $d\sigma$ zich met de snelheid v met de vloeistof medebewegen. De stroom van opgeloste stof, welke door $d\sigma$ gaat tengevolge van diffusie, zal natuurlijk niet worden beïnvloed door het feit, dat $d\sigma$ met de omringende vloeistof medebeweegt.

Denken we ons nu in de vloeistof een gesloten oppervlak σ waarvan ieder element $d\sigma$ zich met de vloeistof medebeweegt. Is ν de naar buiten getrokken normaal van dit oppervlak, dan treedt door het element $d\sigma$ per tijdseenheid een hoeveelheid stof binnen het oppervlak σ, gegeven door: $D \overline{\frac{\partial c}{\partial \nu}} d\sigma$. De horizontale streep geeft aan, dat de waarde van het differentiaalquotient moet worden genomen aan het oppervlak σ. De totale hoeveelheid stof, die door dit oppervlak binnenkomt is gegeven door de oppervlakte integraal $\int_\sigma D \overline{\frac{\partial c}{\partial \nu}} d\sigma$, daar tengevolge van den stroom geen stof het element $d\sigma$, dat stilstaat t.o.v. de vloeistof, passeert. Als $d\tau$ het volume-element is, bevindt zich binnen het oppervlak σ een hoeveelheid stof, gegeven door de volume integraal $\int_\tau c\, d\tau$. De toename dezer grootheid per tijdseenheid is juist de hoeveelheid stof, die in dien tijd door diffusie het oppervlak σ binnentreedt. Dus is:

$$\frac{d}{dt}\int_\tau c\, d\tau = \int_\sigma D \overline{\frac{\partial c}{\partial \nu}} d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad (2a)$$

De toename der hoeveelheid stof binnen σ welke door het eerste lid wordt aangegeven, kunnen we beschouwen als de som van twee termen. De eerste geeft de toename aan, die zou optreden als het vlak σ stil stond, en die te danken is aan de verandering van c in elk vast, niet met de vloeistof medebewegend, punt. Noemen we de, op deze

wijze gedefiniëerde, verandering van c per tijdseenheid $\frac{\partial c}{\partial t}$, dan is de eerste term der som, welke de totale toename van $\int_\tau c\, d\tau$ geeft: $\int_\tau \frac{\partial c}{\partial t}\, d\tau$.

De tweede term geeft de toename der hoeveelheid stof aan tengevolge van de beweging van σ, waarbij we c in ieder vast punt constant moeten houden. Tengevolge van de beweging doorloopt een vlakte-element $d\sigma$ per tijdseenheid een volume-element $\bar{v}_\nu\, d\sigma$, als $\bar{v}_\nu$ de componente der snelheid van $d\sigma$ is langs de normaal ν. Noemen we $\bar{c}$ de concentratie aan het vlak σ, dan bevindt zich in dit volume-element een hoeveelheid stof: $\bar{v}_\nu \bar{c}\, d\sigma$. Den tweeden term der gezochte som vinden we nu door dit bedrag te integreeren over het geheele oppervlak σ.

Dus wordt:

$$\int_\sigma D \frac{\overline{\partial c}}{\partial \nu} d\sigma = \frac{d}{dt}\int_\tau c\, d\tau = \int_\tau \frac{\partial c}{\partial t} d\tau + \int_\sigma \bar{v}_\nu \bar{c}\, d\sigma \qquad (2b)$$

Volgens het theorema van Gauss is:

$$\int_\sigma D \frac{\overline{\partial c}}{\partial \nu} d\sigma = D\int_\tau \Delta c\, d\tau.$$

Verder is, volgens hetzelfde theorema:

$$\int_\sigma \bar{v}_\nu \bar{c}\, d\sigma = \int_\tau \operatorname{div}(v c)\, d\tau.$$

Door substitutie dezer resultaten in (2b) vindt men:

$$D\int_\tau \Delta c\, d\tau = \int_\tau \frac{\partial c}{\partial t} d\tau + \int_\tau \operatorname{div}(v c)\, d\tau.$$

Daar nu het begrenzende oppervlak geheel willekeurig kan gekozen worden, mogen we uit deze vergelijking besluiten dat:

$$D\,\Delta c = \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(v c) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Dit is dus de differentiaalvergelijking waaraan c in een stroomende vloeistof moet voldoen.

In deze vergelijking is $\frac{\partial c}{\partial t}$ een differentiaalquotient in

een vast punt. We kunnen uit (2a) ook een differentiaal vergelijking afleiden voor het zgn. substantieele differentiaalquotient. Dit laatste heeft betrekking op de verandering welke c ondergaat in een volume-element, dat met de vloeistof medebeweegt.

De punten, welke op een bepaald oogenblik het volume-element $d\tau_0$ vullen, zullen na den tijd d t, als ze met de vloeistof medebewegen, gelegen zijn in een element $d\tau$, dat zooals bekend is, wordt gegeven door:

$$d\tau = d\tau_0 \ (1 + d\,t \ \mathrm{div}\ v)$$

dus is:

$$\frac{d}{dt}(d\tau) = d\tau_0 .\ \mathrm{div}\ v.$$

Dus vinden we:

$$\frac{d}{dt}\int_\tau c\, d\tau = \int_\tau \frac{dc}{dt}\, d\tau + \int_\tau c\, \frac{d}{dt}(d\tau) =$$

$$= \int_\tau \frac{dc}{dt}\, d\tau + \int_\tau c\ \mathrm{div}\ v\ d\tau.\ ^{1})$$

Substitueeren we dit resultaat in (2a) en vervormen we het tweede lid weer tot een volume-integraal, dan wordt:

$$D\int_\tau \Delta c\, d\tau = \int_\tau \frac{dc}{dt}\, d\tau + \int_\tau c\ \mathrm{div}\ v\ d\tau.$$

Hieruit volgt, daar de grens van het volume τ willekeurig is:

$$D\,\Delta c = \frac{dc}{dt} + c\ \mathrm{div}\ v \quad . \ . \ . \ . \quad (4)$$

Zooals men weet, is:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + v\,\Delta c$$

Bedenkt men verder, dat:

$$v.\ \Delta c + c\ \mathrm{div}\ v = \mathrm{div}\ (c\,v),$$

dan blijkt, bij substitutie van de waarde $\frac{dc}{dt}$ in (4), deze vergelijking identiek te worden met (3).

---

[1]) Bij het element $d\tau$ kan in deze integraal de index weer worden weggelaten.

Het zal van de omstandigheden afhangen van welke der differentiaalvergelijkingen (3) en (4) men met het meeste voordeel gebruik kan maken. Wanneer zoowel het kristal als de begrenzende wanden in rust zijn, zooals in het geval dat in hoofdstuk III besproken zal worden, verdient (3) de voorkeur.

§ 3. *Grensvoorwaarde.*

Zooals we reeds vroeger hebben opgemerkt bestaan er goede gronden om aan te nemen, dat in den evenwichtstoestand de verzadigingsconcentratie aan alle vlakken van een kristal dezelfde waarde C heeft. Zelfs indien er verschillen in oplosbaarheid bestonden tusschen de verschillende kristalvlakken, dan zouden deze toch zeker niet groot genoeg zijn om verhoudingen in groeisnelheid te veroorzaken van 2 : 1 of meer.

Zooals we in de inleiding gezien hebben doet de thermodynamica wel verschillen in oplosbaarheid verwachten, tengevolge der capillaire krachten. Deze verschillen zijn echter zeer gering, als het kristal niet te kleine afmetingen heeft. Wel kunnen echter de capillaire invloeden zich doen gevoelen wanneer sterke krommingen optreden, zooals bijv. in etsholten en aan ribben.

Is het oppervlak ruw door etsfiguren of door een andere oorzaak, dan kan de oplosbaarheid op de eene plaats vergroot en op de andere verkleind zijn. Daar echter de gemiddelde kromming nul (of klein) is, zal de gemiddelde oplosbaarheid voor een zoodanig vlak juist die zijn, welke geldt voor een volkomen plat en glad vlak, als de waarnemingen betrekking hebben op een deel van het oppervlak, dat zoo groot is, dat de afwijkingen van het gemiddelde geen invloed kunnen hebben.

Daar we op deze bijzonderheden in hoofdstuk V terugkomen, zullen we hier onderstellen, dat we te doen hebben met een kristal met een platte of zwak gekromde begrenzing.

We nemen dus aan, dat in den evenwichtstoestand als grensvoorwaarde geldt:

$$\bar{c} = C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

De evenwichtsconcentratie C is afhankelijk van de opgeloste stof en het oplosmiddel en is verder functie van temperatuur en druk.

Gaan we nu over tot het dynamische geval, d.w.z. het geval waarbij het kristal oplost of groeit, dan zal men in het algemeen moeten verwachten, dat dan de eenvoudige grensconditie (5) niet meer geldig is. Een grootheid, die dan een belangrijke rol gaat spelen is de reeds vroeger [1]) genoemde groeisnelheid $D \frac{\partial c}{\partial \nu}$, die we G zullen noemen. De meest voor de hand liggende onderstelling is wel, dat er aan de grens een oververzadiging $\bar{c} - C$ zal bestaan welke een functie is van G. Daar in de stationaire toestand $G = 0$ en $\bar{c} = C$ is, moet deze functie voor $G = 0$ nul zijn.

We kunnen ons deze functie nu ontwikkeld denken naar opklimmende machten van G. In deze ontwikkeling ontbreekt een term onafhankelijk van G blijkens het zooeven opgemerkte. Verder kunnen we ons beperken tot de term van den eersten graad in G en vinden dus:

$$\bar{c} - C = \omega G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Substitueert men hierin de waarde voor G en stelt men $\omega D = \lambda$, dan wordt de grensvoorwaarde:

$$\bar{c} = C + \lambda \overline{\frac{\partial c}{\partial \nu}} \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad (7)$$

De constante ω is voor het kristal kenmerkend en kan bij eenzelfde kristal nog zeer goed van het kristallografisch karakter van het grensvlak afhangen. Ook

---

[1]) Blz. 15.

kan ω nog van het oplosmiddel en van de temperatuur afhangen. Dit is met λ zeker het geval, daar deze constante, die meer het karakter heeft van een mathematische hulpgrootheid, direct samenhangt met de diffusieconstante D.

Men moet zich nu de vraag stellen of de vergelijkingen (6) en (7) onveranderd geldig zijn als $\frac{\partial c}{\partial \nu}$ negatief is d.w.z. als het kristal oplost. Daar de afleiding, die van deze vergelijkingen is gegeven ook dan — met een kleine wijziging — geldt, zal de vorm ook in dit geval juist zijn. De waarde der constanten ω en λ zal in beide gevallen dezelfde moeten zijn, ofschoon men op grond van de boven gegeven afleiding daaraan misschien nog zou kunnen twijfelen.

Daar men in de litteratuur de opvatting ontmoet, dat groeien en oplossen niet volkomen reciproke processen zijn [1]), is het van groot belang, dat we in staat zijn door een kinetische beschouwing waarschijnlijk te maken, dat de constanten ω en λ der vergelijkingen (6) en (7) voor het geval van groeien en oplossen dezelfde waarde hebben.

Wanneer zich een kristal bevindt in een verzadigde oplossing, kunnen we ons het volgende beeld van den evenwichtstoestand vormen.

Per tijds- en oppervlakte-eenheid wordt door het oplosmiddel een hoeveelheid stof van de massa α van het kristal losgemaakt en in de oplossing gebracht [2]). Tegelijk echter zet zich eenzelfde massa van de stof af, daar de toestand stationair is. Is de oplossing verdund, zooals we in het volgende onderstellen dan moeten we ons voorstellen, dat de hoeveelheid α niet van de concentratie afhangt, daar het oplossen wordt

---

[1]) Men vergelijke o.a. WULFF, l.c.

[2]) Daar de dampspanning der meeste kristallen uiterst klein is, moet bij het oplossen het oplosmiddel een actieve rol spelen. Het kristal geeft spontaan weinig of geen stof af.

veroorzaakt door een samenwerking van het oplosmiddel en de vaste stof.

Is dus de oplossing over- of onverzadigd, dan zal de hoeveelheid der opgeloste stof nog steeds α bedragen. De hoeveelheid stof, die wordt afgezet, is echter wel van de concentratie afhankelijk en moet tegelijk met de laatste nul zijn. De eenvoudigste onderstelling die we kunnen maken, is, dat de afgezette hoeveelheid stof met de concentratie $\bar{c}$ [1]) evenredig is, en dus kan worden voorgesteld door $\beta \bar{c}$. De beteekenis der constante β kan bovendien nog worden toegelicht op de volgende wijze.

Als in de oplossing, aan de grens van het kristalvlak $\bar{n}$ moleculen [2]) der opgeloste stof per volume-eenheid aanwezig zijn en de massa van een molecule m bedraagt, is de concentratie $\bar{c} = \bar{n}\,m$. Het aantal moleculen, dat per tijdseenheid botst tegen de vlakte-eenheid van het kristaloppervlak, bedraagt volgens de kinetische theorie der gassen en verdunde oplossingen:

$$\frac{v}{\sqrt{6\pi}}\,\bar{n},$$

waarin v de middelbare snelheid is van de moleculen der opgeloste stof in de vloeistof. Het is nu volstrekt niet zeker, dat al deze moleculen door het kristal zullen worden vastgehouden en deel zullen worden van de buitenste lagen van het ruimterooster waaruit dit is opgebouwd. Wel zal echter het aantal der moleculen, die blijven plakken evenredig zijn met dat van alle tegen het kristalvlak botsende moleculen. Stellen we dus, dat de fractie ε van de laatsten aan het kristalvlak blijft plakken. We kunnen dan ε ook beschouwen als de

---

[1]) Natuurlijk speelt hier slechts de concentratie $\bar{c}$ aan het kristalvlak een rol.

[2]) Misschien is het beter de volgende beschouwingen toe te passen op de ionen in plaats van op de moleculen. Dit maakt echter geen wezenlijk verschil, doch geeft enkele complicaties die we liever zullen vermijden.

kans, dat een molecule, dat tegen het kristalvlak botst, daaraan blijft kleven. [1])

Het aantal moleculen, dat zich per tijdseenheid op een vlakte-eenheid van de begrenzing van het kristal afzet, bedraagt dus:

$$\frac{v}{\sqrt{6\pi}} \bar{n}\, \varepsilon$$

Voor de massa dezer moleculen, die we $\beta \bar{c}$ hadden gesteld, vinden we:

$$\beta \bar{c} = m \frac{v}{\sqrt{6\pi}} \bar{n}\, \varepsilon = \frac{v\varepsilon}{\sqrt{6\pi}} \bar{c},$$

dus is:

$$\beta = \frac{v\varepsilon}{\sqrt{6\pi}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Keeren we nu nog eens terug tot den stationairen toestand. De hoeveelheid stof welke zich afzet is dan gelijk aan de hoeveelheid, die in oplossing gaat. Daar in dit geval verder $c = C$ is, vinden we de betrekking:

$$\alpha = \beta C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Wanneer het kristal niet in evenwicht is met zijn oplossing, zullen de opgeloste hoeveelheid α en de afgezette hoeveelheid $\beta \bar{c}$ niet gelijk zijn. Is de laatste grooter dan de eerste, dan groeit het kristal en bedraagt de groeisnelheid:

$$G = D \frac{\overline{\partial c}}{\partial \nu} = \beta \bar{c} - \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Wanneer α grooter is dan $\beta \bar{c}$ lost het kristal op. De oplossnelheid is dan:

$$\alpha - \beta \bar{c} = - D \frac{\overline{\partial c}}{\partial \nu},$$

---

[1]) Een theorie, die geheel overeenkomt met de hier ontwikkelde en waarbij ook een plakkans ε een rol speelt, is te geven voor het afzetten van colloïdale deeltjes op een wand en op elkaar (uitvlokking). In deze gevallen is echter $\alpha = 0$, d.w.z. de deeltjes zetten zich af, doch raken nooit weer los. (H. C. Burger, Kon. Akad. v. Wet., Amsterdam 25, p. 1482, 1917).

daar immers, zooals we in § 1 van dit hoofdstuk reeds hebben opgemerkt, $-D\overline{\frac{\partial c}{\partial \nu}}$ de oplossnelheid voorstelt. Het blijkt, dat de laatste vergelijking identiek is met (10), welke dus geldt voor de concentratie aan de grens tijdens het groeien zoowel als tijdens het oplossen.

Uit (9) en (10) kunnen we α elimineeren en vinden dan:

$$\bar{c} - C = \frac{1}{\beta} G = \frac{D}{\beta} \overline{\frac{\partial c}{\partial \nu}}$$

Door vergelijking met (6) en (7) blijkt:

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{\beta} \\ \lambda &= \frac{D}{\beta} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (11a)$$

of volgens (8):

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \frac{\sqrt{6\pi}}{v\varepsilon} \\ \lambda &= \frac{D\sqrt{6\pi}}{v\varepsilon} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (11b)$$

We zijn dus niet alleen in staat een kinetische afleiding der vergelijking (6) (of 7) te geven, doch hebben op deze wijze ook aangetoond, dat ω (en λ) dezelfde constante is bij groeien en oplossen.

Bovendien geven de vergelijkingen (11) een verband tusschen ω (en dus ook λ) en de grootheden v en ε. De snelheid v kan als bekend beschouwd worden, daar zij kan worden berekend uit het moleculairgewicht M en de temperatuur T volgens de, uit de kinetische theorie bekende formule:

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (R = \text{absolute gasconstante.})$$

Wanneer men dus uit waarnemingen betreffende het oplossen of groeien van kristallen de waarde der constante λ (en dus ook ω) heeft kunnen afleiden, kan men uit (11*b*) ook de plakkans ε vinden. Deze kans staat

direct in verband met de krachten, die de deelen van een kristal samenbinden en de atomen in de netpunten van het ruimterooster op hun plaats houden. Daar de aard dezer krachten nog geheel onbekend is, zouden bepalingen van de grootheid ε van het grootste belang kunnen zijn. Het is misschien niet onmogelijk, dat het verdere onderzoek van het oplossen en groeien van kristallen ons in staat zal stellen eenig inzicht te krijgen in dit belangrijke vraagstuk.

§ 4. *De heerschende meeningen in verband met de gegeven theorie.*

We hebben ons tot nog toe alleen bezig gehouden met de meest algemeene grensconditie, waarvan de vorm wordt aangegeven door de vergelijkingen (6) en (7). Van de waarde der daarin voorkomende constanten kan men echter à priori niet veel zeggen. Een onderste grens voor deze grootheden ω en λ vindt men door in (11*b*) de kans ε de grootst mogelijke waarde te geven, d.w.z. $\varepsilon = 1$ te stellen. Berekent men in deze onderstelling de constante λ [1]) met behulp der vergelijking (11*b*), dan vindt men voor alle stoffen een waarde, die zeker zeer klein is ten opzichte van de afmetingen der toestellen en dikten der vloeistoflagen, die bij het oplossen en groeien van een kristal een rol kunnen spelen. Is ε een niet al te kleine breuk, dan blijft ditzelfde gelden.

In deze gevallen zal de invloed van den term met λ in de grensconditie onmerkbaar zijn en deze zal de (speciale) vorm aannemen:

$$\bar{c} = C$$

Indien deze bijzondere randvoorwaarde geldig is, zal het verloop van het oplos- of groeiproces geheel bepaald worden door de diffusieconstante en de, aan alle vlakken van het kristal gelijke, oplosbaarheid C. Een constante

---

[1]) De grootheid λ heeft, gelijk gemakkelijk is in te zien, de dimensie van een lengte.

die betrekking heeft op de snelheid der heterogeene reactie tusschen oplossing en kristalvlak, komt niet voor.

Dit komt nu overeen met de door NERNST uitgesproken opvatting, dat het oplossen van een vaste stof een diffusieproces is. NERNST schijnt echter niet te hebben ingezien, dat de voorwaarde: $c = C$ een grensconditie is, behoorende bij een differentiaalvergelijking (in casu de diffusievergelijking) zoodat, zonder eenige verdere hypothese bijv. betreffende een geadhaereerde laag, het verloop van het oplosproces is te voorspellen. De moeilijkheden, die zich kunnen voordoen zijn dan ook verder uitsluitend van mathematischen aard.

Het experiment moet beslissen of het nu besproken bijzondere geval in werkelijkheid voorkomt. Het is ook zeer wel denkbaar, dat er gevallen kunnen zijn waarin ε een zoo uiterst kleine waarde heeft, dat λ niet meer is te verwaarloozen. Zooals blijkt uit vergelijking (7) zal dit des te eerder het geval zijn, naarmate $\frac{\partial c}{\partial \nu}$ grooter is, d.i. naarmate het oplossen of groeien sneller plaats heeft.[1])

Om de beteekenis van ω duidelijk te maken, zullen we het extreme geval beschouwen, dat deze constante zoo groot is, dat haar invloed overheerschend is. Er zal zich dan als het ware een zekere traagheidsweerstand verzetten tegen het groeien en oplossen of m.a.w. de heterogeene reactie aan de grens verloopt niet oneindig snel. Wordt nu in de vloeistof geroerd — hetzij door concentratie stroomen of kunstmatig — dan zal het mogelijk zijn de concentratie in de geheele vloeistof gelijk te maken aan de grensconcentratie c. Verloopt de heterogeene reactie zeer langzaam d.w.z. is ω zeer groot, dan kan zelfs tengevolge van de diffusie alleen de concentratie in de vloeistof overal gelijk worden.

---

[1]) Het proces mag echter niet al te snel plaats hebben, daar dan de warmteontwikkeling bij het uitkristalliseeren een rol gaat spelen.

De groeisnelheid is dan gegeven door (6):

$$G = \frac{c - C}{\omega}$$

Voor dit geval is c de concentratie, die overal in de vloeistof bestaat. Daar ω voor elk kristalvlak een andere waarde zal hebben, zullen dus de vlakken ieder met hun eigen snelheid groeien. De verhouding dezer snelheden hangt niet af van de concentratie c van de oplossing, doch is karakteristiek voor de kristalvlakken. De veelvlakkige gedaante der kristallen is op deze wijze gemakkelijk te verklaren. Het is dan ook niet te verwonderen, dat de kristallographen zich van het groeien [1]) van kristallen bij voorkeur een voorstelling hebben gevormd, die met de boven ontwikkelde overeenkomt [2]), zonder zich daarbij echter op exacte wijze rekenschap te geven van de rol van diffusie en convectie. Zooals we in § 1 van dit hoofdstuk hebben gezien, bepalen diffusie en convectie de differentiaalvergelijking waaraan c moet voldoen; de grensconditie echter beinvloeden zij niet.

Door de waarnemingen, welke in de nu volgende hoofdstukken II, III en IV zullen worden beschreven, hoop ik op overtuigende wijze te hebben aangetoond, dat het geval, dat zich in de natuur voordoet, zeker niet overeenkomt met het laatst besproken uiterste geval. Integendeel blijkt, dat de grootheid λ, zoo zij al niet geheel te verwaarloozen is, toch een geringen invloed heeft.

---

[1]) Ook voor het oplossen geldt natuurlijk hetzelfde als hier voor het groeien is uiteengezet.

[2]) Men vergelijke o.a. een lezing van A. JOHNSEN, gerefereerd: Zeitschr. f. Krystallogr. 53, p. 295, 1913—14.

HOOFDSTUK II.

Oplossen in een vloeistof in rust.

§ 1. *Oplossen uitsluitend door diffusie.*

De differentiaalvergelijkingen (3) en (4) voor de concentratie c nemen de eenvoudigste gedaante aan als $v = 0$ is [1]). Het transport der opgeloste stof wordt dan uitsluitend bewerkt door de diffusie. De differentiaalvergelijking luidt in dit geval:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Wanneer men echter niet met opzet strooming teweeg brengt, zal de vloeistof in het algemeen toch niet in rust zijn tengevolge van de concentratiestroomen.

De vergelijking (12) is echter slechts juist als ook deze niet aanwezig zijn. Men moet dus zorgen, dat de concentratieverschillen, die zeker in de vloeistof zullen bestaan, geen aanleiding tot beweging kunnen geven.

Hiertoe is noodig, dat de oppervlakken van gelijke dichtheid, welke samenvallen met die van gelijke concentratie, horizontale platte vlakken zijn. Slechts in dit geval kan de zwaartekracht geen strooming veroorzaken. Verder moet, wil de toestand stabiel zijn, de grootste concentratie zich onder bevinden en de kleinste boven.

Zorgt men, dat aan deze eisch voldaan is, dan hangt de concentratie c dus uitsluitend af van de hoogte. De ruimte waarin de diffusie plaats heeft moet een cylinder zijn met verticale beschrijvende lijnen en moet onder en

---

[1]) Dan zijn de differentiaalquotienten $\frac{\partial c}{\partial t}$ en $\frac{d c}{d t}$ gelijk en de vergelijkingen (3) en (4) worden identiek.

boven [1]) begrensd zijn door horizontale platte vlakken. Daar de concentratie onderaan de cylinder het grootst moet zijn, moet het oplossen op deze plaats geschieden. Het grondvlak der cylinder moet dus gevormd worden door een plat, in al zijn deelen gelijk, grensvlak van een kristal.

Een experiment, dat op deze wijze was ingericht is reeds in 1889 uitgevoerd door J. STEFAN [2]). Het was bedoeld als methode om diffusiecoëfficienten te bepalen. Daar het onderzoek van STEFAN in verband met ons onderwerp van veel belang is wat gedachtegang en methode betreft en vrijwel onopgemerkt schijnt te zijn gebleven, zal ik er hier een korte beschrijving van geven.

Tegen de zijvlakken van een uit steenzout gesneden prisma met horizontaal bovenvlak werden glasplaten geplakt, die aan de bovenzijde boven het zout uitstaken en een prismatischen koker vormden. Het geheel werd, met de ribben van het prisma verticaal, gezet in een onverzadigde oplossing van natriumchloride, zoodat hiermede ook de prismatische koker, gevormd door de glasplaten, gevuld was. De temperatuur werd constant gehouden, zoodat het oplossen zonder storing van convectiestroomen uitsluitend door diffusie kon plaats hebben. STEFAN nam de waarnemingstijden zoo kort, (of de koker zoo lang) dat gedurende een meting de concentratie aan de bovenzijde nog niet merkbaar vermeerderd was. De lengte der vloeistofzuil kon dan als oneindig groot worden beschouwd.

Verder onderstelt hij, dat aan het kristalvlak de oplossing steeds verzadigd is. Daar de concentratie moest voldoen aan de diffusievergelijking (12) en een bekende beginwaarde had, terwijl de speciale grensconditie werd aangenomen, was STEFAN in staat de waarde der con-

---

[1]) Aan de bovenzijde kan de cylinder zich ook oneindig ver uitstrekken.

[2]) Sitz. Ber. Wien. 98 (II), p. 1418, 1889.

centratie als functie van plaats en tijd te berekenen [1]). Hieruit kon de oplossnelheid berekend worden, waaruit STEFAN ook kon vinden hoeveel zich het oppervlak van het zoutprisma verplaatste tengevolge van het oplossen. Het is wenschelijk deze verplaatsing als klein te beschouwen, daar het probleem anders tot groote mathematische moeilijkheden voert. (Men vergelijke ook II § 6). Het resultaat der theorie is, dat de verplaatsing van het oppervlak evenredig is met den vierkantswortel uit den tijd.

STEFAN nam nu met een op een afstand opgestelden kathetometer de verplaatsing van het bovenvlak van het zoutkristal gedurende eenige dagen waar en vond bovenstaande uitspraak der theorie bevestigd. Bovendien kon hij uit de waarde dezer verplaatsing de diffusieconstante van natriumchloride berekenen. De zoo gevonden waarde dezer constante was in goede overeenstemming met de uitkomsten van anderen, die haar op geheel andere wijze hadden gemeten.

Het doel dat STEFAN zich bij deze waarnemingen stelde, was niet het oplossen van een Na Cl-kristal te bestudeeren, doch een nieuwe methode aan te geven tot het bepalen van diffusieconstanten. Hij vond het blijkbaar vanzelf sprekend, dat de oplossing aan het kristalvlak verzadigd is; van het standpunt van hoofdstuk I, § 4 is dit echter niet het geval. We kunnen uit de resultaten van STEFAN de conclusie trekken, dat de invloed van λ onmerkbaar is, als het oplossen zoo langzaam gaat, als dit bij zijn proeven het geval is geweest. Lost een kristal van natriumchloride sneller op, dan is het zeer wel mogelijk, dat de bijzondere grensconditie niet meer een voldoende benadering geeft, doch dat zij moet vervangen worden door de algemeenere voorwaarde (7).

---

[1]) Voor de oplossing van dit vraagstuk vergelijke men bijv. H. WEBER, Die Part. Diff. Gl. der Math. Phys. II p. 93.

§ 2. *Oriënteerende proeven.*

Toen ik met mijn onderzoek begon, was mij het werk van STEFAN niet bekend. A priori had ik dus geen vermoeden omtrent de orde van grootte der constante λ. Het kwam mij in de eerste plaats wenschelijk voor te onderzoeken of er een verschil in het gedrag der vlakken van eenzelfde kristal bestaat bij het oplossen door diffusie alleen.

Bij het zoeken naar een geschikte stof, is mijn keus gevallen op kopersulfaat. Bij deze stof toch waren vrij groote verschillen in oplossnelheid van verschillende vlakken gevonden [1]). Bovendien kan zij gemakkelijk in groote kristallen verkregen worden.

Ter oriënteering heb ik eerst de volgende eenvoudige proef genomen. Een glazen buisje van ongeveer 11 m.M. lengte werd met kleefwas vastgeplakt op het horizontaal geplaatste vlak [110] van een kopersulfaatkristal, zoodanig dat de onderzijde van het buisje door het kristal werd afgesloten.

Een ander buisje werd op dezelfde wijze op het vlak [100] bevestigd. Beide buisjes werden gelijktijdig met een onverzadigde oplossing van $CuSO_4$ van dezelfde concentratie geheel gevuld. Ze werden met een dekglaasje afgesloten, waardoor verdamping voorkomen werd.

De buisjes werden ongeveer 22 uur aan zichzelf overgelaten en daarna werden de beide dekglaasjes er afgenomen en de concentraties vergeleken van de druppels oplossing, die aan het glas bleven hangen. Dit geschiedde als volgt:

De dekglaasjes werden met de druppel oplossing gebracht op het platte grensvlak van den halven bol van een kristalrefractometer van ABBE [2]). De hoek, die op

---

[1]) A. KÖRBS, Zeitschr. f. Krystallogr. 43, p. 433, 1907. (Inleiding § 3).

[2]) Het is mij een aangename plicht Prof. Dr. C. E. A. WICHMANN hier te kunnen bedanken voor het gebruik van dit instrument.

dit instrument kon worden afgelezen, is een functie van de concentratie der oplossing. In het kleine interval der concentratie dat in aanmerking komt, kan deze functie als lineair worden beschouwd. Uit de verschillen in de aflezing der refractometer konden dus onmiddellijk die der concentratie worden gevonden.

De afgelezen hoek bedroeg voor water, bij kamertemperatuur verzadigde oplossing van $CuSO_4$ en de verdunde oplossing waarmede de buisjes waren gevuld resp. 50°22′, 51°53′ en 51°20′.

De hoek, afgelezen voor de oplossing, die aan het dekglaasje bleef hangen, dat is dus voor de vloeistof boven in de buisjes, werd voor elk der vlakken [110] en [100] in 5 gevallen bepaald. Als gemiddelde werd in deze gevallen voor die hoek gevonden 51°34′.4 resp. 51°34′.3. Bedenkt men hierbij, dat de gemiddelde fouten dezer getallen resp. 1′.3 en 3′.1 waren, dan ziet men, dat de overeenstemming binnen de grenzen der meetnauwkeurigheid volkomen is.

Uit deze proeven kon dus de conclusie worden getrokken dat bij een zoo langzaam oplosproces als hier is beschreven, de term met λ in de algemeene grensconditie geen waarneembaren invloed heeft.

Zooals blijkt uit de opgegeven waarden der afgelezen hoek was de oplossing aan de bovenzijde nog niet verzadigd, op het moment waarop de concentraties vergeleken werden. Dat hier geen traagheidsweerstand tegen oplossen in het spel is, doch uitsluitend het langzame tempo der diffusie een rol speelt, bleek uit het gedrag der concentratie in dieper lagen. Zuigt men n.l. oplossing dieper uit het buisje, dan is de concentratie dezer oplossing grooter dan die aan de bovenzijde en nadert des te meer de verzadigingsconcentratie naarmate de oplossing uit dieper deelen afkomstig is.

§ 3. *Refractometer-methode.*

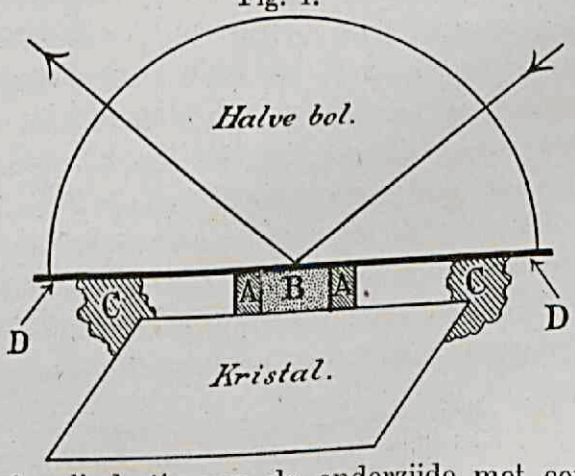
De in § 2 beschreven waarnemingen zijn niet geschikt

om onze voorstelling van het oplossen, gelijk die in hoofdstuk I is uiteengezet, quantitatief te toetsen.

Het is wel mogelijk uit de waarneming met het buisje van bekende lengte een waarde der diffusieconstante af te leiden indien we onderstellen, dat de bijzondere grensconditie geldt en verder aannemen dat in het beschouwde interval van de concentratie de instelling van den refractometer een lineaire functie der concentratie is. Deze zoo verkregen schatting van den diffusiecoëfficient zou echter niet zeer betrouwbaar zijn. Bovendien is het gewenscht, dat onze waarneming ons nog verdere gegevens ter toetsing van onze theoretische beschouwingen verschaft. Dit is mogelijk als wij in een punt der vloeistof de concentratie als functie van den tijd meten. Om verder den invloed van λ zoo groot mogelijk te maken, moet de stof zoo snel mogelijk oplossen. De cylindrische buis, waarin zich de onverzadigde oplossing bevindt, moet daartoe kort zijn. Aan de gestelde eischen werd bij de volgende eenvoudige opstelling voldaan.

Op het te onderzoeken kristalvlak (bij deze waarnemingen [110] en [1$\bar{1}$0]) werd met kleefwas een koperen cylindertje A geplakt van 1.22 m.M. hoogte en ongeveer 4 m.M. inwendige middellijn, het lumen wederom loodrecht op het vlak. (Zie Fig. 1.) Om lek te voorkomen

Fig. 1.



werd het cylindertje aan de onderzijde met een weinig

vaseline ingesmeerd en tegen het kristalvlak gedrukt. De vaseline werd daarbij uitgeperst in een dunne laag, waarvan de dikte verwaarloosd kan worden.

De cylinder A werd nu gevuld met onverzadigde oplossing B en daarna van boven gesloten door een dekglas D [1]). Kristal, cylinder en dekglas werden tot een geheel vereenigd, waartoe het dekglas D met behulp van kleefwas C aan het kristal werd vastgeplakt. De concentratie van de oplossing, die in aanraking was met het dekglas, werd weer bepaald met den refractometer van ABBE. Deze bepaling kon gedaan worden zonder het dekglas van de cylinder los te maken.

Om concentratiestroomen uit te sluiten moet het kristal onder en de vloeistof boven zijn, daar toch aan het kristal de concentratie het grootst is. Het was dus noodzakelijk den halven bol van den refractometer op het dekglaasje te brengen; dit wordt bereikt door den refractometer omgekeerd op te hangen. Het kristal met cylinder en dekglas werden onder tegen den halven bol gebracht, zoodat het dekglas met het platte grensvlak in aanraking was. Een laagje monobroomnaphtaline tusschen dekglas en halven bol aangebracht, diende om totale reflectie tegen de luchtlaag tusschen dekglas en halven bol te vermijden.

Nadat het kristal met het koperen cylindertje op deze wijze waren aangebracht — gewoonlijk verliepen ongeveer 10 minuten tusschen het vullen met onverzadigde oplossing en het aanbrengen van het kristal aan den refractometer — werd van tijd tot tijd het snijpunt der kruisdraden op de grens tusschen licht en donker in het gezichtsveld van den refractometer ingesteld. Dit instellen gebeurde door draaien van een stelschroef, waarvan de stand kon worden afgelezen. Elk schaaldeel van deze schroef kwam overeen met een draaiing

[1]) Dit dekglas diende om den halven bol van den refractometer niet door de onmiddellijke aanraking met de koperen cylinder te beschadigen.

van de kijker over 10″. Het was echter niet noodig de hoek, die een maat der brekingsindex was, of haar veranderingen in absolute maat te kennen, daar we mogen aannemen dat een verandering in de concentratie zal overeenkomen met een daarmee evenredige draaiing der stelschroef.

Het was op deze wijze dus mogelijk het verloop der concentratie aan het bovenste grensvlak van de cylinder te volgen, zonder eenige storing in het diffusieproces teweeg te brengen.

Het bleek, dat de concentratie eerst snel steeg, daarna steeds langzamer, terwijl zij na verloop van ongeveer 4 uur niet merkbaar meer toe nam. De aflezingen werden eerst gedurende een uur om de 5 minuten gedaan en daarna nog omstreeks een uur om de 10 minuten. Na 4 à 6 uur werden eindelijk nog een paar aflezingen gedaan ten einde den stationairen eindstand te vinden.

Daar de concentratiestroomen, die tengevolge van temperatuurongelijkheid in oplossingen kunnen ontstaan, een zeer belangrijke bron van fouten bij alle diffusiemetingen zijn, was het van belang zulke ongelijkheden zooveel mogelijk uit te sluiten. Behalve de temperatuurongelijkheid in de vloeistof geven ook temperatuurveranderingen van de vloeistof in haar geheel gedurende de proef aanleiding tot fouten, daar de diffusieconstante van de temperatuur afhangt.

De natriumbrander, die diende als lichtbron voor den refractometer, veroorzaakte een vrij sterke verwarming van de oplossing en van het kristal. Een glasplaat werd geplaatst tusschen den brander en den refractometer, met het doel de temperatuur zoo goed mogelijk constant te houden. De temperatuur werd afgelezen op een thermometer die zich in de nabijheid van kristal en oplossing bevond en schommelde in een interval van één à twee graden.

Plaatselijke verschillen der temperatuur waren in ons

geval vrijwel onmogelijk door de kleine afmetingen der ruimte, waarin zich de vloeistof bevond en door het koperen cylindertje, dat door zijn goede warmtegeleiding temperatuurgelijkheid waarborgt. [1])

§ 4. *Theorie der methode.*

We zullen nu eerst de theorie der beschreven waarnemingsmethode uiteenzetten en daarna laten zien hoe we aan de hand daarvan de uitkomsten der metingen kunnen verwerken.

Daar de concentratie der oplossing slechts afhangt van den afstand x tot het kristalvlak, neemt dientengevolge (12) de gedaante:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

aan.

We zullen eerst het geval beschouwen waarin de bijzondere grensconditie $c = C$ geldt. Dan voldoet c aan de volgende voorwaarden:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Voor} & x = 0 & \text{is } c = C \\ \text{„} & x = l & \text{„ } \frac{c}{x} = 0\ ^{2}) \\ \text{„} & t = 0 & \text{„ } c = c_0. \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Hierin is l de lengte van de cylinder d.w.z. de afstand van het kristalvlak tot het dekglas, en c_0 de concentratie der onverzadigde oplossing, waarmee de cylinder is gevuld.

Aan deze differentiaalvergelijking voldoet de reeks [3]);

$$c = C - \sum_{n=0}^{\infty} u_n\, e^{-\mu_n t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

waarbij u_n gegeven is door:

$$u = A \sin x \sqrt{\frac{\mu}{D}} + B \cos x \sqrt{\frac{\mu}{D}}.$$

---

[1]) De dikte van den wand van de cylinder bedroeg ongeveer 1 m.M.

[2]) Verg. hoofdstuk I § 1.

[3]) Men vergelijke voor geheel overeenkomstige problemen: H. Weber. Die Part. Diff. Gl. d. Math. Phys. II. p. 110—113.

Om ook aan de eerste twee condities (14) te voldoen, is het noodzakelijk dat:

$$u = 0 \text{ voor } x = 0$$

$$\frac{du}{dx} = 0 \quad , \quad x = l.$$

Hieraan is voldaan als:

$$B = 0, \cos l \sqrt{\frac{\mu}{D}} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Uit de laatste voorwaarde volgt:

$$\mu_n = \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4 l^2}.$$

Dus wordt:

$$u_n = A_n \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2l}.$$

Wij vinden dan verder de coëfficienten A_n uit de beginvoorwaarde; zij worden gegeven door:

$$A_n = \frac{2}{l}\int_0^l (C - c_0) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2l}\, dx = \frac{4(C - c_0)}{(2n+1)\pi}.$$

Tenslotte wordt de oplossing van (13) in verband met de voorwaarden (14):

$$c = C - \frac{4(C - c_0)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{(2n+1)\pi x}{2l}}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4 l^2} t} \quad (17)$$

De concentratie aan het dekglas vinden wij door in (17) $x = l$ te stellen. Wij vinden op deze wijze voor de waargenomen concentratie:

$$c_l = C - \frac{4(C - c_0)}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4 l^2} t} \quad (18a)$$

Deze vergelijking kunnen we in den vorm:

$$\frac{C - c_l}{C - c_0} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{4 l^2} t} \quad (18b)$$

brengen.

We zullen vervolgens de oplossing van (13) onderzoeken voor het geval dat de algemeene grensconditie geldt, d.w.z. dat λ niet nul is.

De eerste der condities (14) moet thans vervangen worden door:

$$c = C + \lambda \frac{c}{x} \text{ voor } x = 0.$$

Dientengevolge moeten de functies u_n voldoen aan:

$$u = \lambda \frac{du}{dx} \text{ voor } x = 0.$$

In plaats van (16) geeft dit voor μ de vergelijking:

$$\cot l \sqrt{\frac{\mu}{D}} = \lambda \sqrt{\frac{\mu}{D}} \quad . \quad . \quad . \quad (16a)$$

Bij de toetsing der theorie heeft, gelijk in § 5 blijken zal, de eerste eigenwaarde de belangrijkste rol, zoodat we ons tot deze beperken kunnen. Om de kleinste wortel μ_0 van (16a) te vinden doen wij goed te bedenken, dat λ in de gevallen die in aanmerking komen klein is.[1]) De waarde van μ_0 in het geval dat ons thans bezighoudt zal dus niet veel verschillen van die, in het geval dat $\lambda = 0$ is. We kunnen dus met een benadering volstaan en stellen in (16a):

$$l \sqrt{\frac{\mu_0}{D}} = \frac{\pi}{2} + \delta.$$

Door deze substitutie vinden we voor de kleine grootheid δ:

$$\delta = -\frac{\pi \lambda}{2l}.$$

Dit geeft voor μ_0:

$$\mu_0 = \frac{\pi^2 D}{4 l^2}\left(1 - \frac{2\lambda}{l}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

De oplossing van (13) voor het geval, dat c voldoet aan de algemeene grensconditie (7) is weer een reeks van de gedaante (15). De waarden μ_n hangen thans van λ af. De invloed van λ op de eerste eigenwaarde wordt in eerste benadering aangegeven door (19). Op

---

[1]) Verg. hoofdstuk III § 8.

den vorm der functies u, die thans van λ afhangen, zullen we niet ingaan, daar hun gedrag voor de discussie van onze waarnemingen niet van belang is.

§ 5. *Wijze waarop de theorie met de waarnemingen kan worden vergeleken.*

We moeten thans ingaan op enkele moeilijkheden, die zich voordoen als we er toe overgaan de theorie te vergelijken met de waarnemingen. Gedurende den tijd toch, die verloopt tusschen het vullen van de cylinder en de eerste aflezing van den refractometer, is omtrent het verloop der concentratie met den tijd [1]) niets bekend. Aan de voorwaarde, dat de vlakken van gelijke concentratie, die evenwijdig aan het kristal loopen, horizontaal moeten zijn, is tijdens het vastplakken van het dekglas volstrekt niet voldaan, daar de as van de cylinder niet verticaal wordt gehouden doch in allerlei richtingen wordt gedraaid. Verder veroorzaakt ook de aanraking met de vingers en met de smeltende kleefwas onregelmatigheden in het verloop der concentratie gedurende de eerste periode van het oplossen.

De formules (15), (17) en (18) leeren, dat als de tijd toeneemt, alle termen der reeks afnemen en wel des te sneller, naarmate hun rangnummer hooger is. Is de tijd t groot genoeg, dan kunnen wij volstaan met den eersten term der reeks en vinden wij dus uit (18*b*):

$$\frac{C - c_1}{C - c_0} = \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D t}{4 l^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18c)$$

De theorie leert, dat $C - c_1$ voor groote waarden van t evenredig is met $e^{-\frac{\pi^2 D t}{4 l^2}}$, zelfs als de concentratie op den tijd $t = 0$ een willekeurige functie van de plaats is. De concentratie c_1 vertoont neiging om, welke storingen eventueel in het begin van het oplosproces mogen zijn

[1]) In hoofdstuk IV zal blijken, dat bij het aangroeien van een kristal deze moeilijkheid niet bestaat.

opgetreden, exponentiëel te naderen tot de verzadigingsconcentratie. Dat wil zeggen, de grootheid C — c, die ik voortaan „onderverzadiging" zal noemen, zal aan de grens exponentieel tot nul naderen (verg. de formule (18*c*)).

We moeten er ons nog van overtuigen, dat op het oogenblik dat de eerste waarneming wordt gedaan, de tijd t groot genoeg is om van de reeksen in (17) en (18) alleen den eersten term in aanmerking te nemen.

De waarnemingen hebben geleerd, dat de onderverzadiging in ongeveer 30 minuten tot de helft was afgenomen. Deze uitkomst kunnen we gebruiken om aan te toonen dat in de reeksen (18*a*) en (18*b*) de eerste term alle andere verre overtreft voor tijden die bij de waarneming optreden en bijv. langer zijn dan 10 minuten. Verwaarloozen wij voor $t_1 = 30$ minuten n.l. de volgende termen, dan vinden wij dat $e^{-\frac{\pi^2 D t_1}{4 l^2}} = 0.5$ [1]). Deze uitkomst gebruiken wij vervolgens om voor $t_2 = 10$ minuten de verhouding van den tweeden en eersten term der reeks te bepalen. Wij vinden voor deze termen $e^{-\frac{\pi^2 D t_2}{4 l^2}} = 0.5^{1/3}$ en $-\frac{1}{3} e^{-\frac{9\pi^2 D t_2}{4 l^2}} = -\frac{1}{3}(0.5)^{9/3}$, zoodat hun verhouding 0.05 bedraagt. Wanneer de eerste aflezing van den refractometer wordt gedaan, is dus de tweede term slechts 5 % [2]) van den eersten en de volgende termen zijn ten opzichte van den eersten nog veel kleiner. De relatieve fout, die men maakt door het verwaarloozen van alle volgende termen, wordt steeds kleiner naarmate de tijd der waarneming grooter wordt. Wij zullen daarom

---

[1]) Feitelijk bepalen wij de grootheid $\frac{D}{l^2}$ benaderd, door alleen den eersten term op den tijd t_1 te gebruiken, doch van de verwaarloozing, die weder hierdoor ontstaat en de nauwkeurigheid in de schatting van den tijd t_1 kunnen wij afzien daar zij van hooger orde is.

[2]) De invloed van den tweeden term valt binnen de grenzen der waarnemingsfouten.

aannemen, dat (18*c*) de concentratie c_1 aangeeft vanaf den aanvang der waarnemingen.

Uit (18*c*) volgt, dat $\lg (C - c_1)$ een lineaire functie van t is. Zet men de logarithme der waargenomen onderverzadiging uit als ordinaat en den tijd als abcis, dan moeten dus de zoo verkregen punten op een rechte lijn zijn gelegen. De helling van deze lijn geeft de waarde van $\frac{\pi^2 D}{4 l^2}$. Uit de gevonden waarde der helling kan D bepaald worden door vermenigvuldiging met $\frac{4 l^2}{\pi^2}$.

Is de invloed van λ niet te verwaarloozen, dan vindt men op deze wijze niet de waarde van D, doch die van $D \left(1 - \frac{2\lambda}{l}\right)$.

De eenheid, waarin $(C - c_1)$ is uitgedrukt, heeft op de helling geen invloed. Immers door vermenigvuldiging der onderverzadiging met een constante factor zal de rechte lijn slechts in de richting van den ordinatenas evenwijdig aan zichzelf verplaatst worden. We kunnen dus $(C - c_1)$ uitdrukken in aflezingen op den refractometer.

De waarnemingen bevestigen de gevolgtrekking, die wij zooeven uit de theorie hebben afgeleid. Men krijgt met goede benadering een rechte lijn zoo men de logarithmen van het aantal schaaldeelen op de aangegeven wijze uitzet [1]). De helling van de lijn, die $\lg (C - c_1)$ als functie van t voorstelt, kon bepaald worden door op het oog zoo goed mogelijk een lijn door de punten te trekken, die de waarnemingen hadden opgeleverd. De onzekerheid in de bepaling der helling bedroeg slechts enkele procenten.

Wanneer men uit de metingen de helling op de aangegeven wijze bepaalt, bemerkt men, dat voor kleine waarden van het verschil $(C - c_1)$ de onnauwkeurigheid het grootst is. Dit spreekt van zelf daar de fouten in

[1]) Een figuur, waarin de waarnemingen op deze wijze grafisch zijn voorgesteld, vindt men in hoofdstuk IV § 2.

$\lg (C - c_1)$ des te grooter zijn naarmate $(C - c_1)$ kleiner is; de afleesfout toch van het instrument bedroeg 1 à 2 schaaldeelen, terwijl de onderverzadiging in het laatste deel van den waarnemingstijd in 5 minuten slechts met een bedrag, overeenkomende met enkele schaaldeelen, afnam. Aan het eind van den waarnemingsduur waren deze fouten dus overheerschend. In het begin van het oplosproces bedroeg de onderverzadiging een paar honderd schaaldeelen en veroorzaakte de onzekerheid in de instelling van den refractometer dus slechts een kleine fout in $\lg (C - c_1)$.

§ 6. *Correcties.*

De waarden van D, verkregen op de wijze die in § 5 beschreven is, moeten nog twee reducties ondergaan.

In de eerste plaats is de temperatuur van de vloeistof bij de verschillende waarnemingsreeksen niet dezelfde. Bovendien was gedurende een waarnemingsreeks de temperatuur niet volkomen constant. De temperatuur werd afgelezen op een thermometer, die zich in de nabijheid van den refractometer bevond. De aflezing van den thermometer geschiedde eenige malen in den loop van de paar uren, waarin zich het diffusieproces afspeelde. De zoo afgelezen temperaturen liepen niet zeer uiteen; hun gemiddelde mag dan ook als de temperatuur beschouwd worden waarbij zich het diffusieproces afspeelt. Elke meting levert de diffusieconstante D bij de overeenkomstige temperatuur. Ten einde uit de verschillende proeven vergelijkbare resultaten te verkrijgen werd uit den gevonden diffusiecoëfficient de waarde van deze grootheid bij 13° afgeleid, waarbij als temperatuurcoëfficient van D 0.035 werd aangenomen.

Van den zeer geringen invloed der temperatuur op de hoogte van het cylindertje kan worden afgezien [1]).

[1]) De temperatuur heeft wel invloed op de waarde van C, doch deze verandering komt in de resultaten der waarnemingen niet tot uiting.

In de tweede plaats moet nog een correctie worden aangebracht, waarvan de waarde minder eenvoudig is te bepalen. Door het oplossen van het kristal verplaatst zich nl. het grensvlak naar beneden [1]); dientengevolge is de onderstelling, dat bij $x = 0$ de evenwichtsconcentratie bestaat (of de algemeene grensconditie geldt) niet volkomen juist, zoodat de theorie van het verschijnsel feitelijk ingewikkelder is dan de hierboven gegevene. Bij goede benadering echter kan men de gegeven beschouwingen blijven toepassen; alleen dient men dan de waarde van den diffusiecoëfficient die uit de proeven wordt afgeleid, te corrigeeren, waarvoor hieronder een bovenste en een onderste grens zal worden aangegeven.

De lengteverandering per tijdseenheid der vloeistofkolom, tengevolge van het oplossen, is evenredig met de hoeveelheid stof, die op elk oogenblik per tijdseenheid wordt opgelost, dus ook met de onderverzadiging, die bestond op het tijdstip, waarop het oplossen begon. Het zal daarom voldoende zijn de correctie te berekenen voor het geval dat de cylinder bij den aanvang van het proces gevuld is met water. Is dan in een bepaald geval de beginconcentratie c_0, dan zal men deze correctie slechts te vermenigvuldigen hebben met $\frac{C - c_0}{C}$ om de voor het dan beschouwde geval passende waarde te verkrijgen [2]). Deze breuk kan bij benadering op de volgende wijze gevonden worden. De op den refractometer afgelezen hoek bedraagt voor water en verzadigde kopersulfaatoplossing resp. 50°22′ en 51°53′, overeenkomende met een verschil van 546 verdeelingen van de stelschroef van den refractometer.

Bepaalt men nu over hoeveel verdeelingen deze schroef

---

[1]) Door het oplossen wordt dus de lengte van de vloeistofkolom, waarin de diffusie plaats heeft, vergroot, en wel des te minder naarmate $(C - c_0)$ kleiner is.

[2]) Hoewel deze benadering misschien wat ruw is, kunnen we er mee volstaan, omdat de gezochte correctie hoogstens 10 % bedraagt.

gedurende de geheele waarneming gedraaid moet worden, dan kent men het aantal verdeelingen dat overeenkomt met de onderverzadiging $C - c_0$. Deelt men dit aantal door 546 dan verkrijgt men de waarde der relatieve onderverzadiging $\frac{C - c_0}{C}$.

Een bovenste grens voor de correctie, voor het geval dat zich zuiver water in het buisje bevindt, kan men vinden door te onderstellen dat de lengte van de vloeistofcylinder reeds van het begin der waarneming af zooveel grooter is dan l, als de verschuiving van de grens bedraagt in den stationairen eindtoestand.

De massa, die dan per vlakte-eenheid van het kristal is opgelost, bedraagt lC [1]), daar in het beschouwde geval de cylinder met water gevuld is geweest. Als ρ de dichtheid van het kristal voorstelt is dus de verplaatsing van het vlak $\frac{lC}{\rho}$. De relatieve vermeerdering der lengte bedraagt dus $\frac{C}{\rho}$. De waarde van D wordt gevonden door een experimenteel bepaald getal met l^2 te vermenigvuldigen; de schijnbare diffusiecoëfficient moet dus met $\left(1 + \frac{C}{\rho}\right)^2$ vermenigvuldigd worden om de juiste waarde te vinden. Daar $\frac{C}{\rho}$ vrij klein is, kunnen wij hoogere machten van dit quotient verwaarloozen en vinden voor de bovenste grens der relatieve correctie $\frac{2C}{\rho}$. Gebruikt men voor C de waarde 0.29 [2]) en voor ρ 2.29, dan bedraagt de correctie 25 %.

Een onderste grens voor de correctie kan gevonden worden als men bedenkt dat het begin van het diffusieproces zich afspeelt in de nabijheid van het kristalvlak,

---

[1]) Hierbij zien wij er van af, dat gedurende de proef l verandert, daar die verandering klein is ten opzichte van l.

[2]) Door C moet, gelijk men gemakkelijk inziet, het aantal grammen $CuSO_4$ 5 aq. per cM^3 aangegeven worden.

zoodat de invloed van de eindige lengte van de cylinder waarin zich de oplossing bevindt nog niet merkbaar is. Wij kunnen den duur van het geheele proces in twee periodes verdeelen. In de eerste periode lost reeds vrij veel van het kristal op en de opgeloste stof diffundeert naar boven, zonder dat de concentratie c_l gedurende deze periode aanmerkelijk toeneemt.

Gedurende deze periode geldt niet hetgeen in § 5 omtrent de orde van grootte van de termen der reeks in (18) is uiteengezet; de eerste term is niet groot ten opzichte van de volgenden.

In het volgende stadium begint de concentratie aan de bovenzijde eerst snel te stijgen, en nadert vervolgens, steeds langzamer toenemend, tot C. In dit stadium worden de waarnemingen gedaan. De verplaatsing van het kristalvlak neemt dus nog maar weinig toe gedurende de waarnemingen. De volgende termen der reeks in (17) en (18) zijn nu te verwaarloozen ten opzichte van den eersten en de concentratie kan bij benadering voorgesteld worden door:

$$c = C - \frac{4}{\pi} C \sin \frac{\pi x}{2l} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4l^2}} \text{ 1)}$$

Om tot een onderste grens voor de genoemde correctie te komen onderstellen wij dat deze formule reeds geldig is bij het einde van de eerste periode.

Het oogenblik waarop de eerste periode eindigt is natuurlijk niet precies aan te geven, doch de waarnemingen maken het plausibel dat het ongeveer 10 minuten na het vullen van den cylinder valt [2]). Dan is, zooals we op blz. 42 reeds gezien hebben, bij benadering $e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4l^2}} = 0.5^{1/3} = 0.79$. Wij vinden dus voor de hoeveelheid stof die bij het begin van de 2e periode is opgelost:

$$\int_0^l c\,dx = \int_0^l C\,dx - \frac{4}{\pi} \times 0.79\, C \int_0^l \sin \frac{\pi x}{2l} dx = 0.36\, lC.$$

1) Bij deze beschouwing is immers ondersteld dat $c_0 = 0$ is.

2) Verg. Hoofdstuk IV.

De verplaatsing van het kristalvlak is op dit oogenblik dus $0.36 \frac{lC}{\rho}$.

Gedurende de volgende periode zal deze verplaatsing toenemen tot $\frac{lC}{\rho}$. We vinden dus een benedenste grens der correctie als wij van de verschuiving van de grens in de tweede periode afzien en dus de vergrooting van de lengte $0.36 \frac{lC}{\rho}$ stellen. De correctie bedraagt in dit geval $0.36 \times 25\ \% = 9\ \%$.

Het gemiddelde van de onderste en de bovenste grens der correctie d. i. 17 % zal waarschijnlijk niet veel van de juiste waarde der correctie verschillen. Deze correctie is daarom gebruikt teneinde de waarde van D uit de proeven af te leiden.

§ 7. *Discussie der resultaten.*

Waarnemingen met den refractometer.		
$CuSO_4$	D. 10^7	
Temperatuur 13°	[110]	[$1\bar{1}0$]
Concentratie 0.9 maal de verzadigingsconcentratie.	21.9 22.6 20.0	20.9 22.1
Gemiddeld	21.5	21.5
Metingen van THOVERT	22.8	

Volgens de methode, beschreven in § 3, zijn drie waarnemingen gedaan op het vlak [110] en twee op het vlak [$1\bar{1}0$]. De waarden der diffusieconstante, op de aangegeven wijze gecorrigeerd, zijn in nevenstaande kleine tabel opgegeven. De waarden van D stemmen binnen de grenzen der te verwachten fouten volkomen overeen. [1])

[1]) Men bedenke hierbij dat er talrijke foutenbronnen bestaan, o. a. dat D van de concentratie afhangt. De hier gevonden waarde van D is geldig voor een concentratie die we gemiddeld schatten op 0.9 C.

THOVERT heeft de diffusieconstante van $CuSO_4$ gemeten bij verschillende concentraties en temperaturen. Uit zijn resultaten vindt men door interpolatie voor de diffusieconstante bij de concentratie 0.9 C en bij 13° $D = 22.8 \times 10^{-7}$. De overeenstemming met de bovengevonden waarde is zoo goed als men verlangen kan.

Uit de experimenten volgt dus, dat men het verloop van het oplosproces door de theorie quantitatief kan voorspellen, als men aanneemt, dat aan het kristalvlak de bijzondere grensconditie $\bar{c} = C$ geldt. Het is echter zeer goed mogelijk, dat de constante λ (of ω) in de algemeene grensconditie niet exact nul is, doch slechts zoo klein, dat de invloed dier constante, bij de nauwkeurigheid die bij de proeven bereikt is, niet merkbaar is.

Geldt de algemeene grensconditie, dan heeft dit tengevolge, dat de opgegeven getallen niet de diffusieconstante aangeven, doch het product van deze constante met den factor $\left(1 - \frac{2\lambda}{l}\right)$. De overeenstemming van dit product voor de vlakken [110] en [1$\bar{1}$0] en met de voor de diffusieconstante door THOVERT gevonden waarde, schenkt de overtuiging, dat de waarde van de grootheid $\left(1 - \frac{2\lambda}{l}\right)$ niet veel van de eenheid kan verschillen. Stellen wij de bovenste grens van de fout in de uitkomsten der proeven 3×10^{-7}, dan is dus voor elk der onderzochte vlakken:

$$\frac{2\lambda}{l} < \frac{3 \times 10^{-7}}{21.5 \times 10^{-7}}$$

In verband met de waarde van l wordt dit:

$$\lambda < 8 \times 10^{-3} \text{ c.M.}$$

Zooals we later zullen zien is de bovenste grens voor λ nog veel kleiner. [1]) De grenzen voor de grootheden ω en ε zullen wij dan ook niet opgeven.

---

[1]) Hoofdstuk III § 8.

HOOFDSTUK III.

Oplossen in een stroomende vloeistof.

§ 1. *Experimenteele methode.*

Het vorige hoofdstuk toont aan, dat men, om te onderzoeken of de grootheid λ van nul verschillend is, gevallen moet beschouwen waarin het oplossen sneller geschiedt. Men zou nu, om dit te bereiken, bij de vorige methode de lengte l van het cylindertje geringer kunnen maken. Uit vergelijking (19) blijkt immers, dat de invloed van λ grooter wordt, als l kleiner is.

Tegen het gebruiken van kortere cylinders bestaan echter groote bezwaren, daar allerlei fouten dan ook een grootere rol gaan spelen. Onder deze fouten zijn de belangrijkste wel, het niet volkomen evenwijdig zijn van boven- en benedenvlak van de cylinder, stofjes tusschen cylinder, kristal en dekglas, enz. Verder zal, daar in (17) en (18) de tweede macht van l voorkomt, elke (relatieve) fout in de meting van de lengte l verdubbeld worden.

Dit alles deed mij er van afzien te pogen de afmetingen van de vloeistofzuil bij mijn metingen te verkleinen, zoodat naar een ander middel om den invloed van λ te leeren kennen, gezocht moest worden.

Een middel dat tot nu toe steeds is gebruikt om het proces van het oplossen te versnellen bestaat daar in, het oplossen in een stroomende vloeistof te doen geschieden. Bij de waarnemingen, die tot nu toe volgens deze methode geschiedt zijn, heeft men zich steeds bedient van vloeistoffen waarin de hydrodynamische toestand geheel willekeurig van punt tot punt veranderde (roeren) en waarin dus de snelheid onbekend is. Wil men echter het proces mathematisch analyseeren en uit

de waarnemingen op deze wijze iets omtrent de grensconditie afleiden, dan is het *noodzakelijk*, dat men met een hydrodynamisch bepaald geval te doen heeft. Bovendien zal de bewegingstoestand van de vloeistof niet al te ingewikkeld moeten zijn, daar men anders op onoverkomelijke mathematische moeilijkheden zou stuiten.

Wanneer de vloeistof zóó langs een kristal moet stroomen, dat de snelheid in ieder punt bekend is, is het noodig turbulentie te vermijden. Dit kon bereikt worden door de vloeistof te voeren door een nauwe buis waarvan de wand voor een deel werd gevormd door een kristalvlak.

De buis was rechthoekig van doorsnede en vervaardigd uit koperblik. De afmetingen der rechthoekige doorsnede, aan de binnenzijde gemeten, bedroegen 0.99 bij 0.122 c.M., de lengte van de buis 23 c.M. [1])

Om turbulentie uit te sluiten moest de gemiddelde stroomsnelheid blijven onder de kritische waarde. Ik schatte, dat de kritische snelheid [2]) voor het gebruikte toestel bereikt wordt als er 10 à 20 c.M^3. water per seconde door de buis stroomt. Bij de proeven, die in het volgende beschreven zullen worden, was de gemiddelde snelheid steeds beneden het bedrag dat overeenkomt met een transport van 10 c.M^3. water per seconde. De strooming is dan zeker niet turbulent [3]) en de snelheid der vloeistof kan als functie van de plaats berekend worden.

Een deel van den wand der beschreven buis moet nu gevormd worden door het oppervlak van een kristal, zoodat het water er langs kan stroomen zonder dat het verloop der stroomlijnen aanzienlijk wordt gestoord. Bij een voorloopige proef trachtte ik het ongestoorde ver-

---

[1]) De voorloopige waarnemingen, die in § 8 zullen worden beschreven, zijn uitgevoerd met een buis van 6 c.M. lang.

[2]) O. Reynolds. Phil. Tr. (A), 174, p. 935, 1883 en 186, p. 123, 1895.

[3]) Wel kunnen oneffenheden van den wand nog wervels veroorzaken, doch deze zijn niet stabiel en zullen snel gedempt worden.

loop der stroomlijnen te bereiken door in den wand van de buis een kleine rechthoekige opening te snijden welke werd afgesloten door een kristal, dat er met een zijner vlakken tegen geplakt [1]) werd. Een bezwaar is daarbij dat aan den rand van den uitgesneden rechthoek wervels ontstaan. Daar de dikte van den wand ongeveer 15 % van die van de buis bedroeg, was zij volstrekt niet te verwaarloozen, en werd de loop der stroomlijnen in vrij sterke mate gewijzigd. Om dit bezwaar zooveel mogelijk te ondervangen ben ik later op de volgende wijze te werk gegaan.

Het kristalvlak wordt bedekt met een onoplosbare stof [2]), terwijl een rechthoek van 0.81 bij 0.51 c.M. op het vlak onbedekt wordt gelaten.

In den wand van de koperen buis wordt een rechthoekige opening gemaakt van 1.8 bij 0.8 cM. en hiertegen het kristalvlak geplakt, zoodat de beide rechthoeken zoo goed mogelijk concentrisch waren. De storing der stroomlijnen tengevolge van de eindige dikte van den wand van de buis, is in dit geval veel geringer. Haar invloed is des te minder naarmate de rechthoekige opening grooter is t.o.v. den onbedekten rechthoek op het kristalvlak. Aan de grootte der opening is echter een grens gesteld door de afmetingen der kristallen, die toch met een hunner vlakken deze opening geheel moesten kunnen afsluiten.

Men zou kunnen meenen, dat het voordeelig is de buis waardoor de vloeistof stroomt zeer dun te maken; dan toch worden de wervels eerder gedempt en zal dus de stroom regelmatiger zijn. Verder zou dan ook, zonder kans op turbulentie, de gemiddelde stroomsnelheid grooter gemaakt kunnen worden, waardoor de invloed van den aard der grensconditie scherper is waar te nemen. De dikte van de buis mag echter niet te klein genomen worden.

---

[1]) Als plakmiddel diende bij deze en volgende proeven kleefwas, terwijl een weinig vaseline een waterdichte afsluiting verzekerde.

[2]) Hierdoor diende Syrische asfalt, waarvan een oplossing in benzol op het kristalvlak werd gestreken.

Het onbedekte gedeelte toch van het kristal lost op en dientengevolge ontstaat een uitholling. Is deze nu niet meer klein ten opzichte van de dikte, dan wordt de loop der stroomlijnen te zeer beinvloed.

Door de buis, waartegen op de beschreven wijze een kristal was geplakt, kon gedestilleerd water stroomen waarvan de snelheid door een kraan werd geregeld. Het afvloeiende water, dat langs het kristal is gestroomd, en waarin dientengevolge een weinig kopersulfaat was opgelost, werd opgevangen in een maatglas, gedurende een tijd, die werd bepaald met een arrêteerhorloge. Op deze wijze was het mogelijk het volume der vloeistof te bepalen, dat per seconde door de buis stroomde. De gemiddelde fout in de bepaling van deze grootheid bedroeg 1 à 2 %.

Teneinde zooveel mogelijk vergelijkbare waarnemingen te verkrijgen werden een aantal metingen (gewoonlijk vier) gedaan bij verschillende stroomsnelheid zonder het kristal los te maken. Om echter twee verschillend georiënteerde kristalvlakken te kunnen vergelijken moest het eene kristal door het andere vervangen worden. Het is niet mogelijk twee kristallen na elkaar op exact dezelfde wijze op de opening van de buis te plakken. Slechts door een vrij groot aantal waarnemingen te verrichten kan de hierdoor veroorzaakte toevallige fout worden geëlimineerd.

Ten einde de hoeveelheid opgeloste kristalstof te bepalen, werd de concentratie van de bij elke stroomproef opgevangen hoeveelheid vloeistof bepaald. Het product van de doorgestroomde hoeveelheid vloeistof en deze concentratie leverde dan de hoeveelheid opgeloste stof [1]).

---

[1]) Bij proeven betreffende het oplossen van kristallen heeft men zich vaak door weging van het kristal voor en na de proef of door de dikte van de opgeloste laag te bepalen, een beeld van de opgeloste hoeveelheid stof verschaft. Deze methode is in ons geval niet te gebruiken, daar dan in de eerste plaats na elke meting het kristal zou moeten worden losgemaakt, en in de tweede plaats de opgeloste hoeveelheid te klein is om met succes deze methode toe te passen.

De concentratie werd gemeten door het electrisch geleidingsvermogen der oplossing te bepalen volgens de methode van KOHLRAUSCH. Daar de concentraties, die bij het onderzoek optreden, steeds zeer gering zijn (het 10^{-3} à 10^{-4} deel van die eener verzadigde oplossing) was dit de beste methode om snel de concentratie te meten. De fout in deze grootheid bedroeg hoogstens 1 à 2 %.

Voor het gestelde doel — de meting der concentratie — is het niet noodzakelijk het geleidingsvermogen zelf te kennen. De capaciteit van het weerstandsvat toch is constant. Kent men dus den weerstand voor een aantal in de buurt der te verwachten concentratie gelegen bekende concentraties [1]), dan kan men door meting van den weerstand der te onderzoeken vloeistof met behulp van interpolatie de waarde der concentratie bepalen.

Hierbij moet rekening gehouden worden met de veranderingen die de weerstand van het gebruikte water ondergaat.

Het experiment leert dus hoe de concentratie der oplossing, die uit de buis vloeit, afhangt van de hoeveelheid vloeistof die per seconde doorstroomt. De functie die het verband van deze grootheden aangeeft moet nu ook theoretisch worden bepaald. De vergelijking van de resultaten van de theorie en de waarneming moet tenslotte een uitspraak opleveren omtrent de waarde van de grootheid λ.

§ 2. *Theorie van de strooming in een buis van rechthoekige doorsnede.*

Teneinde het oplossen van een kristal onder de beschreven omstandigheden mathematisch te beschrijven,

---

[1]) Uit metingen van den weerstand bij bekende concentratie bleek, dat het omgekeerde van den weerstand kon worden voorgesteld door een formule van de gedaante $\frac{1}{R} = c\,(\alpha - \beta\,\beta^{c})$, waarin α en β constanten zijn.

moeten wij de snelheid der vloeistof als functie van plaats en tijd kennen (Verg. I § 1). Wij moeten dus de beweging kennen van een vloeistof met inwendige wrijving in een buis met rechthoekige doorsnede. Dit vraagstuk kan behandeld worden volgens een methode, die door Lord RAYLEIGH [1]) in een ander geval is gebruikt.

Wij zullen onderstellen, dat de toestand stationair is en dat de snelheid v der vloeistof evenwijdig is aan den as der buis. Kiest men den X- en Y-as loodrecht op de lengterichting van de buis en evenwijdig met de zijden der rechthoekige doorsnede, dan voldoet de snelheid v aan de differentiaalvergelijking:

$$\mu\,^{2}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) = -P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

(μ = wrijvingscoëfficient van de vloeistof, P = drukverval).

Zijn de zijden van den rechthoek langs den X- en Y-as gelegen en hebben zij de lengte a resp. b, dan stellen wij:

$$v = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn} \sin \frac{m \pi x}{a} \sin \frac{n \pi y}{b} \quad . \quad . \quad (21)$$

Deze som is nul, zooals noodzakelijk is, aan de vier zijden van den rechthoek. Substitueert men (21) in de differentiaalvergelijking (20) dan blijkt deze dubbele reeks daaraan te voldoen wanneer:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_{mn} \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right) \sin \frac{m \pi x}{a} \sin \frac{n \pi y}{b} = \frac{P}{\pi^2 \mu}.$$

Uit deze dubbele reeks van FOURIER volgt op de bekende wijze:

$$A_{mn} = \frac{4P}{\pi^4 \mu} \cdot \frac{\{1 - (-1)^m\}\{1 - (-1)^n\}}{mn \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right)}.$$

---

[1]) Theory of Sound I, Chap. IX, p. 309.

[2]) In het volgende zal μ als een constante behandeld worden. Dit is feitelijk niet het geval daar de oplossing een andere viscositeit heeft als water. De invloed hiervan op de uitkomsten dezer paragraaf is slechts gering.

De constanten A_{mn} verschillen alleen van nul als m en n beide oneven zijn. Men verkrijgt dus voor:

$$A_{mn} = \frac{16\,P}{\pi^4\,\mu}\,\frac{1}{m\,n\left(\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}\right)}.$$

Substitueert men deze waarden in (21) dan vindt men voor de snelheid:

$$v = \frac{16\,P}{\pi^4\,\mu}\,\Sigma\Sigma\,\frac{\sin\frac{m\pi x}{a}\sin\frac{n\pi y}{b}}{m\,n\left(\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}\right)} \quad . \quad . \quad (22)$$

De sommatie moet bij deze en alle volgende reeksen worden uitgestrekt over alle positieve oneven waarden van m en n.

Met de gevonden uitdrukking (22) voor de snelheid, volgt voor het volume p der vloeistof, dat per tijdseenheid door de buis stroomt de betrekking:

$$p = \int_0^a \int_0^b v\,dx\,dy = \frac{64\,ab\,P}{\pi^6\,\mu}\cdot\Sigma\Sigma\,\frac{1}{m^2\,n^2\left(\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}\right)}$$

Daar, zooals later zal blijken, de opgeloste stof opgehoopt is in een uiterst dunne laag aan het oppervlak van het kristal, is het voldoende voor ons doel, als wij v kennen in de nabijheid van den wand. Onderstellen we, dat de Y-as loodrecht staat op het oppervlak van het kristal, dan moet dus v bepaald worden voor kleine waarden van y. Wij denken ons v ontwikkeld in een reeks naar opklimmende machten van y:

$$v = \alpha\,y + \beta\,y^2 + \ldots\ldots$$

De term zonder y moet ontbreken omdat v nul is voor $y = 0$. Wij beperken ons tot den eersten term dezer reeks en behoeven dus slechts de waarde van

$\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{y=0}$ te berekenen.

Voor dit differentiaalquotient vinden we uit (22):

$$\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{16\,P}{b\,\pi^3\,\mu} \cdot \Sigma\Sigma \frac{\sin \frac{m\,\pi\,x}{a}}{m\left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2}\right)} \qquad (23)$$

Voor deze uitkomst kan ook geschreven worden:

$$\alpha = R\,p,$$

waarin R, die slechts van a en b afhangt, gegeven is door de formule:

$$R = \frac{\pi^3}{4\,ab^2} \cdot \frac{\Sigma\Sigma \frac{\sin \frac{m\,\pi\,x}{a}}{m\,(m^2\,\sigma^2 + n^2)}}{\Sigma\Sigma \frac{1}{m^2\,n^2\,(m^2\,\sigma^2 + n^2)}} \cdot \left(\sigma = \frac{b}{a}\right) \qquad (24)$$

Daar de rechthoek, waaraan de stof oplost, in het midden van de zijde a is gelegen, stellen we in R $x = \frac{a}{2}$.

Verder nemen wij in aanmerking, dat a eenige malen grooter is dan b en bepalen eerst de waarde van R als a groot t. o. v. b is, d. w. z. wij stellen σ gelijk aan nul.

Dan wordt:

$$R = \frac{\pi^3}{4\,ab^2} \frac{\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \ldots\right)\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \ldots\right)}{\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \ldots\right)\left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{5^4} + \ldots\right)} = \frac{6}{ab^2} \qquad (25)\ ^{1})$$

Men kan de gevonden waarde van R ook verkrijgen door direct bij het opstellen der differentiaalvergelijking in aanmerking te nemen dat a groot is ten opzichte van b. [2])

---

[1]) Hierbij is gebruik gemaakt van de bekende uitkomst:

$$\frac{1}{1^4} + \frac{1}{3^4} + \ldots = \frac{\pi^4}{96}.$$

[2]) Deze behandeling van het probleem is noodzakelijk, teneinde de ontwikkeling van v naar opklimmende machten van y verder voort te zetten dan tot den eersten term. Het is nl. niet mogelijk den tweeden en volgende termen te bepalen door differentiatie van (22), daar deze bewerking een divergente reeks oplevert.

Dan is v nl. een functie van y alleen. Voor de snelheid geldt dan de vergelijking:

$$\frac{d^2 v}{d y^2} = -\frac{P}{\mu}$$

De oplossing dezer vergelijking moet nul zijn voor $y = 0$ en $y = b$. Zij luidt dus:

$$v = \frac{P}{2\mu} y (b - y) \qquad (26a)$$

Berekent men met behulp van deze uitdrukking de grootheid p, dan blijkt de snelheid te zijn gegeven door:

$$v = \frac{6 p}{a b^2} y \left(1 - \frac{y}{b}\right) \qquad (26b)$$

Inderdaad vindt men dus ook op deze wijze:

$$\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{6}{a b^2} p. \qquad (27)$$

Uit (26a) en (26b) blijkt, dat men in de reeksontwikkeling voor v tweede en hoogere machten van y mag verwaarloozen als y klein t. o. v. b is. De fout, die hierdoor veroorzaakt wordt, zal in § 7 van dit hoofdstuk besproken worden.

De eenvoudige waarde voor R, die in (25) is aangegeven, geldt slechts als a groot t. o. v. b is. Nu is echter bij de buis, die voor de waarnemingen is gebruikt, $\sigma = \frac{b}{a} = 0.13$, dus σ is geenszins zeer klein. Wij dienen dus te onderzoeken in hoeverre de onderstelling, dat a groot is ten opzichte van b, een bruikbare benadering geeft. Daartoe berekenen we met behulp van (24) de waarde van R in het midden van de grootste zijde a van den rechthoek en bezigen daarbij de bovengenoemde waarde van σ.

Een numerieke berekening leert, dat dan de waarde van R is:

$$R = \frac{6.1}{a b^2} \qquad (28)$$

Deze waarde is geldig in het midden der zijde a. Aan beide zijden van het midden zal R, zooals men gemak-

kelijk inziet, kleiner zijn. R neemt niet zoo snel met den afstand tot het midden af, dat het gemiddelde van R over den rechthoek, waaraan het kristal in oplossing gaat, meer dan een paar procent afwijkt van de in (25) gevonden waarde. Wij behoeven de waarde van R niet met groote nauwkeurigheid te kennen en zullen dus met de door (25) gegeven waarde van deze grootheid kunnen volstaan.

Van belang is — zooals in de volgende paragrafen zal blijken — dat het snelheidsverval α met p evenredig is en dat de evenredigheidsfactor slechts van de afmetingen der gebruikte buis afhangt.

Daar ik de oplossing van het hier behandelde hydronamische vraagstuk in verschillende leerboeken der hydrodynamica niet vermeld heb gevonden, achte ik het geschikt haar hier aan te geven.

§ 3. *Theorie der diffusie in een stroomende vloeistof.*

Wij zullen in de stroomende vloeistof een assenkruis aannemen waarvan de X- en Y-as de in § 2 gekozen richting hebben. Laat verder de Z-as de richting hebben van den stroom, terwijl de op het kristalvlak onbedekt gebleven rechthoek zich uitstrekt van $z = 0$ tot $z = l$. Verder zij $y = 0$ het oppervlak van het kristal.

In het deel der vloeistof, waar de concentratie van het opgeloste kopersulfaat merkbaar van nul verschilt, zijn de componenten der snelheid volgens § 2 gegeven door:

$$v_x = 0, \quad v_y = 0, \quad v_z = \alpha y$$

waarbij de constante α door (27) bepaald is.

De differentiaalvergelijking (3) voor de snelheid neemt dus de gedaante aan:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c - \alpha y \frac{\partial c}{\partial z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29).$$

Aan het onbedekte deel van het kristalvlak moet de concentratie c voldoen aan de grensvoorwaarde (7) Aan de andere wanden, die de vloeistof begrenzen is:

$\frac{\partial c}{\partial \nu} = 0$. Dus is voor $y = b$: $\frac{\partial c}{\partial y} = 0$ terwijl voor $y = 0$ deze voorwaarde overal geldt behalve gelijk reeds is opgemerkt aan het onbedekte deel van het kristalvlak. Daar bij de berekening van v_z is ondersteld, dat b groot is ten opzichte van de waarden van y die in aanmerking komen, mogen we de grensvoorwaarde aan den wand $y = b$ als een voorwaarde in het oneindige beschouwen. Nemen we als voorwaarde dat $c = 0$ is als $y = \infty$ is, dan is voor deze waarde van y ook $\frac{\partial c}{\partial y}$ nul. De voorwaarde $c = 0$ is echter eenvoudiger bij de berekeningen.

We zullen aannemen, dat de toestand stationair is [1]). In (29) moeten wij dan $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ stellen.

De oplossing van (29) biedt groote moeilijkheden, vooral omdat de grensconditie aan het vlak $y = 0$ voor verschillende deelen van dat vlak verschillend is. We zullen daarom eenige vereenvoudigingen invoeren.

Daar de dikte der laag, waarin zich een merkbare hoeveelheid kopersulfaat bevindt, klein is ten opzichte van de afmetingen van den onbedekten rechthoek, zal c boven dezen rechthoek slechts in geringe mate van x afhangen. Alleen aan den rand van den rechthoek zal, bij constante y en z, c snel met x veranderen, en buiten den rechthoek practisch nul worden. We kunnen dus bij benadering in de differentiaalvergelijking voor c $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0$ stellen.

Dientengevolge is de hoeveelheid stof, die per tijdseenheid oplost, evenredig aan de breedte van den onbedekten rechthoek [2]), zoolang deze breedte niet te klein is. Immers

[1]) In § 7 zal worden nagegaan in hoeverre deze onderstelling geoorloofd is.

[2]) De juistheid van deze onderstelling werd binnen de waarnemingsfouten door een proef bevestigd.

de storing in de concentratie boven de randen van den onbedekten rechthoek zal zich slechts over een afstand in de X-richting uitstrekken, die van dezelfde orde van grootte is als de dikte der laag waarin zich een merkbare hoeveelheid kopersulfaat bevindt. De dikte van deze laag is zeer klein ten opzichte van de breedte van den rechthoek.

In Δc zullen wij verder den term $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ weglaten. Daartoe zijn wij gerechtigd daar toch, als α groot genoeg en D klein genoeg is, $D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ klein is ten opzichte van $\alpha y \frac{\partial c}{\partial z}$. De physische beteekenis van deze verwaarloozing is, dat het transport in de richting van den Z-as tengevolge van de diffusie klein is ten opzichte van dat tengevolge van de strooming der vloeistof. De term $D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ mag echter niet verwaarloosd worden. Als n.l. de stroomsnelheid groot is, zal de opgeloste stof beperkt zijn tot een zeer dunne laag. De concentratie c zal over een kleinen afstand van de groote waarde aan het kristalvlak tot nul dalen; dus zijn $\frac{\partial c}{\partial y}$ en $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ groot.

Niettegenstaande $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$ met den kleinen factor D vermenigvuldigd wordt, mag deze term dus toch niet worden weggelaten.

Door den term $D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ te verwaarloozen, zien wij af van de diffusie in de richting van den stroom. Daar dan in de differentiaalvergelijking slechts het eerste differentiaalquotient $\frac{\partial c}{\partial z}$ voorkomt, dat aan de andere zijde van het gelijkteeken staat dan de term $D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$, zal de waarde van c in een zeker punt slechts worden beinvloed door den toestand van de grens bij $y = 0$ in

punten, die bij kleinere waarden van z (d. i. stoomopwaarts) gelegen zijn. De concentratie in een punt boven den onbedekten rechthoek zal dus niet beinvloed worden door de grensconditie, die geldt bij grootere waarden van z. Het is dus onverschillig hoever de rechthoek zich in de richting van den Z-as uitstrekt.

Wij kunnen dus ter vereenvoudiging aannemen, dat het onbedekte deel van het kristalvlak zich uitstrekt van $z = 0$ tot $z = \infty$. Bij de discussie der proeven voert deze onderstelling niet tot moeilijkheden. Bij de berekening van de hoeveelheid stof, die wordt opgelost van een rechthoek met lengte l, kunnen wij de per lengteeenheid opgeloste hoeveelheid van $z = 0$ tot $z = l$ integreeren of bepalen hoeveel stof stroomt door het vlak $z = l$. [1])

Tenslotte is, om de concentratie c te berekenen, naast de voorwaarden aan de grenzen van y, ook een voorwaarde aan de grens van z noodig. Zonder vereenvoudiging zou dit de voorwaarde moeten zijn, dat zuiver water in de buis aankomt, d. w. z. dat c nul is voor $z = -\infty$. De hierboven gegeven beschouwingen doen zien, dat de concentratie aan den rand van het onbedekte deel van het kristalvlak bij $z = 0$ slechts een te verwaarloozen invloed zal ondervinden van het bij grooter waarden van z gelegen kristalvlak. Wij zullen dus onderstellen, dat de voorwaarde $c = 0$, die in het negatief oneindige geldt, ook voor $z = 0$ mag worden aangenomen.

Met de besproken verwaarloozingen gaat nu (29) over in:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \alpha y \frac{\partial c}{\partial z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

---

[1]) Dat deze hoeveelheden gelijk zijn, is gemakkelijk uit de differentiaalvergelijking voor de concentratie c af te leiden, als men daarin de genoemde termen verwaarloost.

Hierbij gelden, zooals wij gezien hebben, de voorwaarden:

$$\left.\begin{array}{lll} c = 0 & \text{voor} & z = 0 \\ c = 0 & \text{„} & y = \infty \\ c = C + \lambda \frac{\partial c}{\partial y} & \text{„} & y = 0 \end{array}\right\} \qquad (31)$$

De vergelijking (30) met de condities (31) bepaalt c als functie van y en z voor alle positieve waarden dezer onafhankelijk veranderlijken.

§ 4. *Bepaling van de opgeloste hoeveelheid stof zonder de differentiaalvergelijking op te lossen.*

Het blijkt mogelijk te zijn, belangrijke gevolgtrekkingen te maken uit (30) en (31) zonder het vraagstuk volledig op te lossen. [1])

We zullen in de derde der voorwaarden (31) voorloopig $\lambda = 0$ stellen en dus aannemen, dat de speciale grensconditie $c = C$ geldt. In dit geval is het zelfs mogelijk iets te zeggen omtrent de opgeloste hoeveelheid stof, zonder te onderstellen, dat de diffusiecoëfficient D onafhankelijk van de concentratie is. [2]) In dit geval is echter de vergelijking (30) niet juist, doch moet, zooals men gemakkelijk zal inzien, worden vervangen door:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(D \frac{\partial c}{\partial y}\right) = \alpha y \frac{\partial c}{\partial z} \qquad (32)$$

Hierin moet D beschouwd worden als een bekende functie van c. De vergelijking (32) is dus niet lineair.

Voer in (32) een nieuwe veranderlijke η in, bepaald door:

$$\eta = \alpha^{1/3} y.$$

De differentiaalvergelijking neemt dan de gedaante aan:

$$\frac{\partial}{\partial \eta}\left(D \frac{\partial c}{\partial \eta}\right) = \eta \frac{\partial c}{\partial z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32a).$$

---

[1]) H. C. Burger. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam, 26, p. 1057, 1917.

[2]) Verg. I § 2.

Daar $\lambda = 0$ is gesteld, wordt (31) na invoering van de nieuwe veranderlijke η:

$$\left.\begin{aligned} c &= 0 \text{ voor } z = 0 \\ c &= 0 \quad " \quad \eta = \infty \\ c &= C \quad " \quad \eta = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31a).$$

Daar in (32*a*) en (31*a*) de constante α niet meer voorkomt, zal deze grootheid ook in de oplossing niet meer explicite optreden. Men kan deze dus in den vorm:

$$c = f(z, \eta)$$

schrijven.

Wij bepalen nu met behulp van deze oplossing de hoeveelheid stof Q, die per tijdseenheid van een rechthoek van de lengte l en een breedte één in de richting van den X-as oplost. Daartoe berekenen wij de hoeveelheid opgeloste stof, die per tijdseenheid stroomt door een strook van het vlak $z = l$ die een breedte één heeft. Daar de snelheid der vloeistof gegeven is door αy, wordt per tijdseenheid door de stroom per vlakteeenheid loodrecht op den Z-as een hoeveelheid opgeloste stof $\alpha y c$ getransporteerd. Wij vinden dus voor Q.:

$$Q = \int_0^\infty \alpha y c \, dy = \alpha \int_0^\infty y f(l, \eta) \, dy.$$

Voeren wij nu weer de veranderlijke η in plaats van y in, dan wordt:

$$Q = \alpha^{1/3} \int_0^\infty \eta f(l, \eta) \, d\eta = \alpha^{1/3} \Phi(l). \quad . \quad (33a)$$

Wij kunnen nu (32) ook transformeeren door te stellen:

$$z = \alpha \zeta.$$

Wij krijgen dan de vergelijking:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(D \frac{\partial c}{\partial y}\right) = y \frac{\partial c}{\partial \zeta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32b)$$

Hierbij behooren de randcondities:

$$\left.\begin{aligned} c &= 0 \text{ voor } \zeta = 0 \\ c &= 0 \quad " \quad y = \infty \\ c &= C \quad " \quad y = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31b)$$

Ook hier zal de oplossing weer onafhankelijk zijn van α, n.l.:

$$c = \psi(\zeta, y).$$

Hiermede vinden we voor de getransporteerde hoeveelheid:

$$Q = \int_0^\infty \alpha\, y\, c\, dy = \alpha \int_0^\infty y\, \psi(\zeta, y)\, dy = \alpha\, F(\zeta).$$

De waarde van ζ in deze uitkomst is die, welke overeenkomt met $z = l$, dus is $\zeta = l/\alpha$ en wordt:

$$Q = \alpha\, F\left(\frac{l}{\alpha}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33b)$$

Vergelijkt men de gevonden waarden van Q, dan blijkt, dat (33*b*) alleen dan in overeenstemming is met (33*a*), wanneer $F\left(\frac{l}{\alpha}\right)$ een factor $\alpha^{-2/3}$ bevat. Hieruit volgt dus, dat:

$$F(\theta) = A\, \theta^{2/3},$$

waarin A een constante is, d.w.z. onafhankelijk is van α en l.

De gevonden gedaante van F gebruikend, vinden we uit (33*b*):

$$Q = A\, \alpha^{1/3}\, l^{2/3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34).$$

In verband met de proeven is het vooral van belang, dat Q evenredig blijkt te zijn met $\alpha^{1/3}$, [1]) daar deze evenredigheid scherp experimenteel kan worden getoetst.

Wij hebben tot nu toe ondersteld, dat D een functie is van de concentratie c. Beschouwen wij echter D als een constante, die onafhankelijk van c is, dan kunnen wij op dezelfde wijze Q berekenen en vinden hoe deze grootheid van D afhangt. De vergelijking (32) moet dan weder door (30) vervangen worden.

---

[1]) Voor de evenredigheid met $l^{2/3}$ vergelijke men H. C. Burger l. c.

Stelt men in (30)

$$\eta_1 = \frac{\alpha^{1/3}}{D^{1/3}} y,$$

dan wordt de vergelijking voor c:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \eta_1^2} = \eta_1 \frac{\partial c}{\partial z}.$$

De oplossing dezer vergelijking hangt expliciet niet van α en D af. Door integratie naar y vinden wij:

$$Q = \int_0^\infty \alpha\, y\, c\, dy = \int_0^\infty \alpha\, y\, f_1(l, \eta_1)\, dy = \alpha^{1/3} D^{2/3} \phi_1(l) \quad (35a).$$

Transformeert men vervolgens (30) door de substitutie:

$$z = \frac{\alpha}{D} \zeta_1,$$

dan luidt de differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = y \frac{\partial c}{\partial \zeta_1}.$$

De oplossing dezer vergelijking, die voldoet aan de beschouwde grensconditie is:

$$c = \psi_1(\zeta_1, y).\ ^1)$$

---

[1]) Uit deze gedaante der oplossing van (30) en (31) kan men een belangrijke gevolgtrekking maken. Zooals gemakkelijk is in te zien, is de concentratie c evenredig met de evenwichtsconcentratie C. De gevonden uitdrukking voor c kan dus geschreven worden: $c = C\,\psi_2(\zeta, y)$. Daar c en C dezelfde dimensie hebben, moet ψ_2 een zuiver getal zonder dimensie zijn. In ψ_2 komen geen andere grootheden voor dan $\zeta = \frac{D z}{a}$ en y; ψ_2 moet dus een functie zijn van een combinatie dezer beiden argumenten, welke een zuiver getal is. Daar $\frac{D z}{a}$ de dimensie $[l^3]$ heeft, is deze combinatie $\frac{y}{\sqrt[3]{\frac{D z}{a}}}$ of een willekeurige functie van deze breuk. Dus is $c = C\,\Psi\left(y \sqrt[3]{\frac{a}{D z}}\right)$, waarbij de functie Ψ nog onbekend blijft. Deze uitkomst zal ook in § 5 worden afgeleid. De daar ter plaatse behandelde methode is voor uitbreiding vatbaar, de hier behandelde echter niet.

Met deze oplossing vinden wij verder:

$$Q = \int_0^\infty \alpha\, y\, \psi_1(\zeta_1, y)\, d\, y = \alpha\, F_1 \left(\frac{D\, l}{\alpha}\right) \quad . \quad (35b).$$

Door vergelijking van (35*a*) en (35*b*) blijkt, dat F_1 met $\alpha^{-2/3}$ evenredig moet zijn. Dus is:

$$F_1 = B \left(\frac{D\, l}{\alpha}\right)^{2/3},$$

waarin de constante B niet afhangt van α, l en D.

Ten slotte wordt Q gegeven door:

$$Q = B\, \alpha^{1/3}\, l^{2/3}\, D^{2/3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36).$$

Uit (36) blijkt, dat de hoeveelheid stof, die per tijdseenheid oplost, niet evenredig is met den diffusiecoëfficient. Toch speelt echter de diffusie een belangrijken rol. Stelt men nl. $D = 0$ dan wordt Q nul. Het is dus onjuist te spreken van oplossen tengevolge van stroming. De oplossnelheid wordt zoowel nul wanneer de stroomsnelheid, als wanneer de diffusiecoëfficient nul is.

Thans zullen wij niet langer onderstellen dat λ nul is en onze methode toepassen op het geval waarin de algemeene grensconditie geldt. Daarbij zal worden ondersteld, dat D onafhankelijk is van de concentratie c.

In de vergelijking (30) stellen wij weer:

$$y = \eta \frac{D^{1/3}}{\alpha^{1/3}}.$$

In de differentiaalvergelijking komen dan α en D niet meer voor. De grenscondities (31) worden:

$$c = 0 \text{ voor } z = 0$$

$$c = 0 \quad , \quad \eta = \infty$$

$$c = C + \lambda \frac{\alpha^{1/3}}{D^{1/3}} \frac{\partial c}{\partial \eta} \quad , \quad \eta = 0.$$

De oplossing zal dus behalve van z en η ook afhangen van $\lambda \left(\frac{\alpha}{D}\right)^{1/3}$, daar deze grootheid in de derde der grensvoorwaarden optreedt. Dus is:

$$c = f\left(z, \eta, \lambda \frac{\alpha^{1/3}}{D^{1/3}}\right),$$

waaruit wij vinden:

$$Q = \int_0^\infty \alpha\, y\, f\left(l, \eta, \lambda \frac{\alpha^{1/3}}{D^{1/3}}\right) dy = \alpha^{1/3} D^{2/3} \phi\left(l, \lambda \frac{\alpha^{1/3}}{D^{1/3}}\right) \quad (37a)$$

Vervolgens stellen wij in (30):

$$z = \frac{\alpha}{D} \zeta.$$

Door deze substitutie verdwijnen α en D weder uit de differentiaalvergelijking (30), terwijl de condities (31) den vorm:

$$c = 0 \text{ voor } \zeta = 0$$
$$c = 0 \quad „ \quad y = \infty$$
$$c = C + \lambda \frac{\partial c}{\partial y} \quad „ \quad y = 0$$

aannemen.

De oplossing zal nu behalve van ζ en y, ook van λ afhangen en zal dus geschreven kunnen worden in de gedaante:

$$c = \psi(\zeta, y, \lambda).$$

Deze waarde van c gebruiken wij om Q te berekenen en verkrijgen:

$$Q = \int_0^\infty \alpha\, y\, \psi\left(\frac{D\,l}{\alpha}, y, \lambda\right) dy = \alpha\, F\left(\frac{D\,l}{\alpha}, \lambda\right) \quad (37b)$$

Daar in (37a) ϕ een willekeurige functie der beide argumenten l en $\lambda \frac{\alpha^{1/3}}{D^{1/3}}$ is, kan men inplaats van ϕ een andere willekeurige functie ϕ_1 invoeren, die bepaald is door de vergelijking:

$$\phi\left(l, \lambda \frac{\alpha^{1/3}}{D^{1/3}}\right) = l^{2/3} \phi_1\left(l, \frac{\alpha^{1/3} \lambda}{l^{1/3} D^{1/3}}\right)$$

Door deze substitutie gaat (37a) over in:

$$Q = \alpha^{1/3} D^{2/3} l^{2/3} \phi_1\left(l, \frac{\alpha^{1/3} \lambda}{l^{1/3} D^{1/3}}\right) \quad (38a)$$

Ook de willekeurige functie F in de vergelijking (37*b*) kan worden uitgedrukt in een andere functie, die wij F_1 zullen noemen. Deze functie F_1 zij bepaald door:

$$F\left(\frac{D\,l}{\alpha}, \lambda\right) = \left(\frac{D\,l}{\alpha}\right)^{2/3} F_1\left\{\lambda, \lambda\left(\frac{\alpha}{D\,l}\right)^{1/3}\right\}.$$

Voert men deze functie in (37*b*) in, dan krijgt die formule de gedaante:

$$Q = \alpha^{1/3} D^{2/3} l^{2/3} F_1\left(\lambda, \frac{\alpha^{1/3}\lambda}{D^{1/3} l^{1/3}}\right) \qquad (38b)$$

Vergelijkt men (38*a*) en (38*b*), dan blijkt dat de identiteit

$$\phi_1\left(l, \frac{\alpha^{1/3}\lambda}{D^{1/3} l^{1/3}}\right) = F_1\left(\lambda, \frac{\alpha^{1/3}\lambda}{D^{1/3} l^{1/3}}\right)$$

moet bestaan.

Daar de veranderlijken l, λ en $\frac{\alpha^{1/3}\lambda}{D^{1/3} l^{1/3}}$ onderling onafhankelijk zijn, kunnen de functies ϕ_1 en F_1 alleen dan identiek gelijk zijn, als ϕ_1 onafhankelijk van l, en F_1 onafhankelijk van λ is. Tenslotte vinden wij dus voor Q de uitdrukking:

$$Q = \alpha^{1/3} D^{2/3} l^{2/3} \Phi\left(\frac{\alpha^{1/3}\lambda}{D^{1/3} l^{1/3}}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Stelt men in deze formule $\lambda = 0$ dan blijkt dit resultaat in overeenstemming te zijn met (36) wanneer $\Phi(0) = B$ een eindige, van nul verschillende, constante is.

Uit (39) blijkt, dat de massa Q der per tijdseenheid opgeloste stof niet evenredig is met $\alpha^{1/3}$ als λ van nul verschilt. In de gevallen, die in aanmerking komen, is λ zóó klein, dat de functie Φ ten naastenbij gelijk aan $\Phi(0)$ is. De invloed van λ is des te grooter naarmate het snelheidsverval α grooter is.

§ 5. *Oplossing der differentiaalvergelijking met de speciale grensconditie.*

Om verschillende redenen kunnen wij niet volstaan met de uitkomsten van de vorige paragraaf. Het is nl. op grond van het in § 4 behandelde niet mogelijk uit te maken of de waarde van Q, die het experiment oplevert, in overeenstemming is met de theoretische waarde, daar de waarde van de constante B niet kan worden gevonden met behulp van de in het voorgaande beschreven methode [1]).

Verder is het een bezwaar, dat het resultaat (vergelijking (39)) niet met de waarnemingen vergeleken kan worden, daar Φ een onbekende functie is.

Tenslotte moeten wij de concentratie zelve als functie van de plaats kennen, teneinde de benaderende onderstellingen in § 3 ingevoerd, in verband met de fouten der proeven op hun juistheid te kunnen toetsen.

Wij zullen daarom overgaan tot het oplossen der differentiaalvergelijking (30). Eerst zullen wij het geval beschouwen, dat de speciale grensconditie geldt, d.w.z. dat λ nul is.

De oplossing van het randwaardevraagstuk, dat ons bezighoudt, heeft een vrij eenvoudigen vorm. Het zou dan ook niet moeilijk zijn door probeeren een oplossing van ons vraagstuk te vinden, doch voor het probleem met de algemeene grensconditie is dit niet mogelijk; daarom is het goed in dit eenvoudiger geval een methode uiteen te zetten, die ook voor het meer ingewikkelde geval is toe te passen. De genoemde methode is van belang voor problemen van diffusie en warmtegeleiding in een oneindig gebied. Zij voert gewoonlijk snel tot

---

[1]) Het resultaat van (39), dat de opgeloste hoeveelheid evenredig is met $a^{1/3}$, kan met de waarneming vergeleken worden en evenzeer kan den invloed van den term met λ, die in het algemeene geval door ontwikkeling van φ te voorschijn komt, getoetst worden.

de oplossing of geeft goede aanwijzing hoe een oplossing te vinden is.

Deze methode is de volgende. Men kiest een eindig gebied, waaruit door grensovergang het oneindige gebied kan ontstaan, waarin de differentiaalvergelijking geldt en waarvoor de oplossing gezocht wordt. Men bepaalt nu de oplossing der differentiaalvergelijking in het eindige gebied. Deze oplossing moet aan de gegeven grensvoorwaarden voldoen. Daarna laat men het gebied oneindig worden en bepaalt de limiet, waartoe de oplossing der differentiaalvergelijking, die voor het eindige gebied is gevonden, bij dezen grensovergang nadert [1]). De grensovergang is in den regel niet streng uit te voeren. De beschreven rekenwijze levert een uitdrukking, die echter bij substitutie in de differentiaalvergelijking en de grensvoorwaarden veelal zal blijken de gezochte oplossing te zijn.

De oplossing van een differentiaalvergelijking (in ons geval de gegeneraliseerde diffusievergelijking) met grensvoorwaarden is voor een eindig gebied in vele gevallen te verkrijgen met behulp van de methode der bijzondere oplossingen.

Bij deze methode gaat men als volgt te werk:

Men tracht aan de differentiaalvergelijking te voldoen door een product, waarvan iedere factor slechts van één der onafhankelijk veranderlijken afhangt. Ieder der factoren is dan de oplossing van een gewone differentiaalvergelijking. Teneinde aan de grenscondities te voldoen moeten de factoren verder aan geschikt gekozen betrekkingen gehoorzamen. De oplossing van de differentiaalvergelijking met randvoorwaarden wordt tenslotte geconstrueerd als een som van termen, die elk op de boven beschreven wijze uit factoren zijn opgebouwd.

Wij moeten de oplossing van vergelijking (30) vinden

---

[1]) Vergel. A. SOMMERFELD, Jahresber. der Dentschen Math. Verein, 21, p. 309, 1912.

in het oneindige gebied, dat zich uitstrekt van $z = 0$ tot $z = \infty$ en van $y = 0$ tot $y = \infty$. Wij maken nu eerst het gebied in de richting van den Y-as eindig door het te begrenzen door het vlak $y = h$. In de richting van den Z-as laten wij het gebied oneindig [1]).

[1]) Het schijnt in tegenspraak te zijn met de gegeven uiteenzetting, dat het gebied niet alzijdig begrensd wordt, doch zich in de richting van den Z-as in het oneindige uitstrekt. De meening ligt voor de hand, dat voor het beschouwde oneindige gebied de methode der bijzondere oplossingen niet is toe te passen. De toepassing is hier echter wel mogelijk. Dit hangt samen met het bijzondere karakter der differentiaalvergelijking (30), waarin de coördinaat z een rol speelt, die volkomen analoog is met den rol welke de tijd (gewoonlijk) heeft in de vergelijking van diffusie- en warmtegeleidingsproblemen. Teneinde het karakter der veranderlijke z in de vergelijking (30) duidelijk te maken, merken wij op, dat men deze vergelijking kan interpreteeren als de differentiaalvergelijking voor een warmtegeleidingsprobleem.

Men denke zich daartoe een staaf, die zich uitstrekt van $y = 0$ tot $y = \infty$. Is γ de warmtegeleidingscoëfficient van de overal even dikke staaf en $g(y)$ de warmtecapaciteit per lengte-eenheid, dan luidt de differentiaalvergelijking voor de temperatuur θ:

$$g(y)\frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}$$

waarin de grootheid γ ondersteld wordt niet van y af te hangen.

Stelt men in deze vergelijking $g(y) = \alpha y$ en vervangt men θ door c, t door z en γ door D, dan verkrijgt men een vergelijking die met (30) identiek is.

Op het tijdstip $t = 0$ zij de temperatuur overal op de staaf gelijk aan nul. Nu wordt op dezen tijd de temperatuur in het uiteinde $y = 0$ plotseling op een waarde $\theta = C$ gebracht. Men vraagt dan het verloop van de temperatuur langs de staaf. Om dit te vinden heeft men de differentiaalvergelijking voor θ op te lossen met de voorwaarden:

$$\theta = 0 \text{ voor } t = 0$$
$$\theta = 0 \quad ,, \quad y = \infty$$
$$\theta = C \quad ,, \quad y = 0$$

Deze vergelijkingen komen met de voorwaarden (31) overeen als men daarin $\lambda = 0$ stelt en verder c door θ en z door t vervangt.

Het genoemde warmtegeleidingsprobleem is dus geheel analoog met het diffusieprobleem, waarvan wij de oplossing zoeken.

In ons diffusieprobleem treedt, daar wij een stationairen toestand

De conditie dat c nul moet zijn voor $y = \infty$ vervangen wij, nu het gebied eindig is, door de voorwaarde:

$$c = 0 \text{ voor } y = h.$$

Wordt dan h oneindig groot, dan zal de oplossing, die men bij dien grensovergang verkrijgt, voldoen aan de voorwaarde, dat c nul is voor $y = \infty$.

Wij zoeken nu een bijzondere oplossing van de gedaante $u\, e^{-\mu z}$, waarbij u een functie van y en μ een constante is. Door substitutie in vergelijking (30) blijkt dit product te voldoen, wanneer u een oplossing is van de differentiaalvergelijking:

$$\frac{d^2 u}{d y^2} + \frac{\alpha \mu y}{D} u = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40).$$

Deze vergelijking is tot een differentiaalvergelijking van Bessel te transformeeren door te stellen: $u = y^{1/2} v$ en door verder $y^{3/2} = \eta$ als nieuwe veranderlijke in te voeren.

De vergelijking neemt dan den vorm

$$\frac{d^2 v}{d \eta^2} + \frac{1}{\eta} \frac{d v}{d \eta} + \left\{ \frac{4 \alpha \mu}{9 D} - \frac{\left(\frac{1}{3}\right)^2}{\eta^2} \right\} v = 0$$

aan.

---

onderzoeken, de tijd niet op. De coördinaat z heeft daar echter den rol van den tijd van het in deze noot beschouwde vraagstuk van warmtegeleiding geheel overgenomen.

Zooals bij warmtegeleidingsvraagstukken gebruikelijk is, tracht men aan de differentiaalvergelijking, begin- en grensvoorwaarden te voldoen door een reeks van de gedaante:

$$\theta = \sum_n A_n u_n e^{-\mu_n t},$$

waarin u_n een functie van y is en A_n en μ_n constanten zijn.

Kent men de oplossing van het warmtegeleidingsvraagstuk, dan vindt men gemakkelijk de hoeveelheid warmte, die sedert den tijd $t = 0$ in de staaf is binnengestroomd. Deze wordt gegeven door:

$$\int_0^\infty a\, y\, \theta\, dy.$$

Vervangt men in deze uitdrukking θ weer door c, dan stelt de integraal de hoeveelheid stof voor, die per tijdseenheid wordt opgelost.

De oplossing van de vergelijking (40) wordt dientengevolge:

$$u = A\, y^{1/2} J_{1/3}\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu}{D}}\, y^{3/2}\right) +$$

$$+ B\, y^{1/2} J_{-1/3}\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu}{D}}\, y^{3/2}\right) \quad . \quad . \quad (41)$$

De functie u moet voldoen aan de voorwaarden:

$$u = 0 \text{ voor } y = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41a)$$

$$u = 0 \quad „ \quad y = h \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41b).$$

Stelt men in (41) $y = 0$, dan is de functie waarmede de constante A wordt vermenigvuldigd nul. Daar u nul moet zijn als $y = 0$ is, moet $B = 0$ zijn zoodat u dus den vorm:

$$u = A\, y^{1/2} J_{1/3}\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu}{D}}\, y^{3/2}\right)$$

aanneemt.

De voorwaarde (41*b*) leert dat:

$$J_{1/3}\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu}{D}}\, h^{3/2}\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

Uit deze vergelijking moeten de waarden gevonden worden die μ kan bezitten. Noemen wij de positieve wortels van $J_{1/3}(\rho)$ $\rho_1, \rho_2, \ldots \rho_n, \ldots$, dan volgt uit (42):

$$\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu_n}{D}}\, h^{3/2} = \rho_n,$$

of:

$$\mu_n = \frac{9\, D\, \rho_n^2}{4\, \alpha\, h^3}.$$

Met deze waarde van μ vindt men:

$$u_n = A_n\, y^{1/2} J_{1/3}\left\{\rho_n \left(\frac{y}{h}\right)^{2/3}\right\}.$$

Uit deze bijzondere oplossingen kan men een reeks samenstellen, die formeel aan de differentiaalvergelijking (30) voldoet en die voor $y = 0$ en $y = h$ nul is. De gezochte oplossing moet echter niet nul zijn voor $y = 0$, doch in dit punt de waarde C hebben. We moeten daarom, teneinde aan de laatste der grensvoorwaarden

(31) te voldoen, bij de genoemde reeks een functie van y voegen, die aan de vergelijking (30) voldoet, voor $y = h$ nul is en voor $y = 0$ de waarde C aanneemt.

Zooals men gemakkelijk inziet, is aan deze eischen voldaan door de uitdrukking:

$$C\left(1 - \frac{y}{h}\right)^{1)}$$

Aan (30) voldoet dus formeel de reeks:

$$c = C\left(1 - \frac{y}{h}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} A_n y^{1/2} J_{1/3}\left\{\rho_n \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2}\right\} e^{-\frac{9 D \rho_n^2 z}{4 \alpha h^3}} \quad (43)$$

De concentratie, gegeven door deze reeks, is nul voor $y = h$ en gelijk aan de verzadigingsconcentratie C aan het vlak $y = 0$.

Nu moet de oplossing nog voldoen aan de voorwaarde, dat $c = 0$ is voor $z = 0$. Hiertoe moeten de coëfficienten A_n zoo bepaald worden, dat de betrekking

$$C\left(1 - \frac{y}{h}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n y^{1/2} J_{1/3}\left\{\rho_n \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2}\right\} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \Phi_n(y) \quad (44)$$

geldt, waarbij:

$$y^{1/2} J_{1/3}\left\{\rho_n \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2}\right\} = \Phi_n(y) \ . \ . \ . \quad (44a)$$

is gesteld.

De functies Φ voldoen aan de differentiaalvergelijking (40). Men leidt op de gebruikelijke wijze gemakkelijk uit deze vergelijking af, dat de functies Φ aan de orthogonaliteitsconditie

$$\int_0^h y \, \Phi_m(y) \, \Phi_n(y) \, dy = 0$$

voldoen.

Door beiden leden van (44) te vermenigvuldigen met $y \, \Phi_n(y)$ en daarna te integreeren van nul tot h, vindt men met behulp van deze betrekking:

$$C \int_0^h y \left(1 - \frac{y}{h}\right) \Phi_n(y) \, dy = A_n \int_0^h y \, \Phi_n^2(y) \, dy.$$

---

[1]) Men kan deze uitdrukking opvatten als de functie u_0 welke overeenkomt met de wortel $\mu_0 = 0$ van de vergelijking (42).

Wordt hierin de waarde van Φ_n gesubstitueerd, terwijl $\left(\frac{y}{h}\right)^{3/2} = \tau$ als nieuwe veranderlijke wordt ingevoerd, dan vindt men voor de constante A_n:

$$A_n = \frac{C}{h^{1/2}} \frac{\int_0^1 (\tau^{2/3} - \tau^{4/3}) J_{1/3}(\rho_n \tau)\, d\tau}{\int_0^1 \tau J^2_{1/3}(\rho_n \tau)\, d\tau} = \frac{C}{h^{1/2}} f(n).$$

Hierin stelt de functie $f(n)$ het quotient der beide integralen voor; dit quotient hangt slechts van het geheele getal n af.

Wij vinden dus als oplossing der differentiaalvergelijking (30) in het eindige gebied, dat zich van $y = 0$ tot $y = h$ uitstrekt:

$$c = C\left(1 - \frac{y}{h}\right) - C \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f(n)}{h^{1/2}} y^{1/2} J_{1/3}\left\{\rho_n \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2}\right\} e^{-\frac{9 D \rho_n^2 z}{4 \alpha h^3}} \quad (45)$$

Teneinde de oplossing te verkrijgen van het probleem, dat ons bezighoudt, moet de limiet bepaald worden waartoe deze uitdrukking nadert als h oneindig groot wordt. Bij dezen grensovergang worden alle termen der reeks in (45) nul. De reeks zelve wordt echter niet nul, daar men een oneindig groot aantal termen nemen moet.

Gaat men namelijk uit van een bepaalde waarde van h, dan is er steeds een eindig getal k aan te geven zoodanig, dat de rest der reeks R_k na den k^{den} term kleiner is dan een willekeurige doch gegeven kleine grootheid. [1]) Wordt nu het getal h grooter, dan stijgt ook het getal k; en als men h oneindig groot laat worden, is dit ook het geval met het aantal termen, dat uit de reeks moet worden afgescheiden om de rest beneden de willekeurig gekozen kleine grens te brengen. De convergentie der reeks wordt dus steeds zwakker naarmate h toeneemt en voor $h = \infty$ divergeert de reeks.

Voor $h = \infty$ bestaat de reeks dus uit oneindig veel

[1]) Daarbij is natuurlijk ondersteld dat de reeks convergent is.

oneindig kleine termen, d. w. z. zij gaat over in een bepaalde integraal. Wij voeren in deze integraal als veranderlijke:

$$\sigma = \rho_n \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

in.

Wij zullen in de reeks de termen met laag rangnummer n verwaarloozen. Dit is geoorloofd daar alle termen oneindig klein zijn en dus de termen van hoog rangnummer door hun groote aantal overwegen zullen.

De wortels ρ_n der vergelijking:

$$J_{1/3}(\rho) = 0,$$

worden voor groote waarden van n gegeven door de asymptotische uitdrukking:

$$\rho_n = \left(n - \frac{1}{12}\right)\pi.$$

Bedenkt men dat met een toename $d\sigma$ van σ een verandering van n met één overeenkomt, dan vindt men, als men de aangegeven asymptotische waarde gebruikt, volgens (46):

$$d\sigma = \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2} \Delta \rho_n = \pi \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2} \Delta n,$$

of:

$$\Delta n = 1 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{h}{y}\right)^{3/2} d\sigma.$$

Maakt men gebruik van deze identiteit, dan kan men inplaats van de reeks, de integraal:

$$c = C - C \operatorname*{Lim}_{h=\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi y} h f(n) J_{1/3}(\sigma) e^{-\frac{9 D z}{4 \alpha y^3} \sigma^2} d\sigma \qquad (47)$$

schrijven.

In deze formule moet nog de limiet bepaald worden waartoe het product $h f(n)$ nadert, als h (en dus ook n) oneindig wordt. De waarde van n ontleenen wij aan (46), waarbij wij bedenken, dat voor groote waarden van n de breuk $1/12$ ten opzichte van n verwaarloosd kan worden.

Daardoor gaat (46) over in:

$$n = \frac{\sigma}{\pi}\left(\frac{h}{y}\right)^{3/2}.$$

Met behulp van deze waarde van n neemt het product h f(n) den vorm:

$$h\,f(n) = h\,f\left\{\frac{\sigma}{\pi}\left(\frac{h}{y}\right)^{3/2}\right\}$$

aan.

De limiet van dit product moet een eindige van nul verschillende waarde hebben, dat wil zeggen f (n) moet in zijn asymptotisch gedrag door de vergelijking

$$\lim_{h=\infty} f\left\{\frac{\sigma}{\pi}\left(\frac{h}{y}\right)^{3/2}\right\} = P\left\{\frac{\sigma}{\pi}\left(\frac{h}{y}\right)^{3/2}\right\}^{-2/3} \qquad (P = \text{constante})$$

gekenschetst worden.

Slechts als f aan deze voorwaarde voldoet, kan het product h f(n) eindig zijn voor oneindig groote waarden van h.

Maakt men gebruik van deze asymptotische gedaante van de functie f(n), dan gaat (47) over in:

$$c = C - S\int_0^\infty \sigma^{-2/3} J_{1/3}(\sigma)\, e^{-\frac{9\,D\,z}{4\,\alpha\,y^3}\sigma^2}\, d\sigma \qquad (48)$$

waarin S een voorloopig onbekende constante voorstelt. De rekenwijze, die tot de formule (48) geleid heeft, mag niet beschouwd worden als een bewijs voor deze formule. Door substitutie kan men zich echter overtuigen, dat de in (48) aangegeven waarde van c aan de differentiaalvergelijking (30) voldoet.

De gevonden oplossing (48) neemt voor $y = 0$ de waarde C aan.

Verder moet de concentratie c nul zijn als z gelijk aan nul is en als $y = \infty$ is. Substitueert men de waarde nul voor c en z in (48), dan blijkt dat de voor c gevonden formule aan deze laatste voorwaarden gehoorzaamt, indien de constante S voldoet aan de betrekking:

$$0 = C - S\int_0^\infty \sigma^{-2/3} J_{1/3}(\sigma)\, d\sigma.$$

Hieruit volgt voor S de waarde:

$$S = \frac{C}{\int_0^\infty \sigma^{-2/3} J_{1/3}(\sigma)\, d\sigma} = \frac{2^{2/3}}{3\,\Pi(1/3)}\, C.$$

Wij vinden dus de oplossing van het diffusieprobleem door de waarde van S in (48) te substitueeren:

$$c = C - \frac{2^{2/3}}{3\,\Pi(1/3)}\, C \int_0^\infty \sigma^{-2/3} J_{1/3}(\sigma)\, e^{-\frac{9\,Dz}{4\alpha y^3}\sigma^2}\, d\sigma \quad (49)$$

De oplossing van ons vraagstuk is een functie van een zeer eenvoudige combinatie van de coördinaten y en z. Hiervan kan gebruik gemaakt worden, teneinde de oplossing in een veel eenvoudiger gedaante te brengen.

Voert men in de differentiaalvergelijking (30) naast y als nieuwe onafhankelijk veranderlijke:

$$\xi = \left(\frac{Dz}{\alpha y^3}\right)^{-1/3} = y \sqrt[3]{\frac{\alpha}{Dz}}\ ^{1})$$

in, dan gaat de vergelijking (30) over in:

$$\frac{d^2 c}{d\xi^2} + \frac{\xi^2}{3}\frac{dc}{d\xi} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

Het blijkt dus dat c slechts van ξ afhangt.

Uit deze vergelijking volgt:

$$\frac{dc}{d\xi} = A + B\, e^{-\frac{1}{9}\xi^3}.$$

Voor $y = \infty$, d.i. ook voor $\xi = \infty$, is c nul; verder zijn voor $y = \infty$ ook alle differentiaalquotienten van c nul (dus $\frac{dc}{d\xi} = o$). Dientengevolge moet A gelijk aan nul zijn.

Verdere integratie levert op:

$$c = B \int_\infty^\xi e^{-\frac{1}{9}\xi^3}\, d\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

---

[1]) Het zou meer voor de hand liggen om $\frac{z}{y^3}$ als nieuwe veranderlijke te kiezen. Deze keuze voert, langs een iets langeren weg, tot dezelfde uitkomst als die in de text.

De onderste grens van de integraal moet oneindig groot zijn, aangezien c nul is als $y = \infty$ is, d.w.z. $\xi = \infty$ is. Tevens is dan aan de voorwaarde voldaan dat c nul is voor $z = 0$, daar ξ ook voor $z = 0$ oneindig is.

De oplossing (51) der differentiaalvergelijking (50) moet eindelijk nog voldoen aan de derde voorwaarde, namelijk dat c gelijk is aan de verzadigingsconcentratie C als y nul is. Daar ξ nul is voor $y = 0$, volgt uit deze conditie door substitutie in (51):

$$C = -B\int_0^\infty e^{-\frac{1}{9}\xi^3} d\xi = -B\sqrt[3]{9}.\ \Pi(1/3).$$

Substitueert men de verkregen waarde van B in (51) en voert men $\theta = \frac{\xi}{\sqrt[3]{9}}$ als integratieveranderlijke in, dan wordt tenslotte voor de concentratie c de betrekking:

$$c = \frac{C}{\Pi(1/3)}\int_{y\sqrt[3]{\frac{\alpha}{9Dz}}}^\infty e^{-\theta^3} d\theta \quad . \quad . \quad (52)$$

gevonden.

Met behulp van deze uitkomst berekent men vervolgens gemakkelijk de grootheid Q welke de hoeveelheid stof aangeeft, die per tijdseenheid van een strook van het kristalvlak van de breedte één in de richting van den X-as oplost. Voor Q vindt men:

$$Q = \int_0^\infty \alpha\, y\, c\, dy = \frac{\alpha C}{\Pi(1/3)}\int_0^\infty y\, dy \int_{y\sqrt[3]{\frac{\alpha}{9Dl}}}^\infty e^{-\theta^3} d\theta.$$

Door partiële integratie verkrijgt men:

$$Q = \frac{3^{1/3}}{2\,\Pi(1/3)} C\alpha^{1/3} l^{2/3} D^{2/3} \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

De waarde voor Q die in § 4 (36) gevonden werd stemt met de thans gevonden waarde overeen. De waarde van de in § 4 voorkomende constante B blijkt te zijn:

$$B = \frac{3^{1/3}}{2\,\Pi(1/3)} C.$$

§ 6. *Behandeling van het probleem met de algemeene grensconditie.*

Wij zullen nu overgaan tot de oplossing der differentiaalvergelijking (30) voor het geval, dat de algemeene grensconditie geldt, d.w.z. dat λ niet nul is. Bij de behandeling van dit probleem zullen wij echter λ steeds als een kleine grootheid beschouwen en dus onderstellen dat de invloed van λ op het oplosproces gering is. De waarnemingen bevestigen deze onderstelling.

Wij beschouwen weder aanvankelijk het probleem in een eindig gebied begrensd door het vlak $y = h$.

Op dezelfde wijze als in § 5 werd uiteengezet, vinden wij thans de bijzondere oplossing $u\, e^{-\mu z}$, waarin de functie u is gegeven door de in die paragraaf behandelde formule:

$$u = A\, y^{1/2} J_{1/3}\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu}{D}}\, y^{3/2}\right) + \\ + B\, y^{1/2} J_{-1/3}\left(\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu}{D}}\, y^{3/2}\right) \quad . \quad (41)$$
$$= A\,\phi_1(y) + B\,\phi_2(y).$$

De functie u moet thans echter voldoen aan de voorwaarden:

$$u = 0 \text{ voor } y = h.$$
$$u = \lambda \frac{du}{dy} \quad „ \quad y = 0.$$

Substitueert men in deze condities de waarde van u die in (41) is aangegeven, dan vindt men de vergelijkingen:

$$\left.\begin{aligned} A\,\phi_1(h) + B\,\phi_2(h) &= 0 \\ B\,\phi_2(0) &= \lambda \left| A\,\phi_1{}^1(0) + B\,\phi_2{}^1(0) \right| \end{aligned}\right\} \quad . \quad (54)$$

Hierin stellen $\phi_1{}^1(0)$ en $\phi_2{}^1(0)$ de differentiaalquotienten van ϕ_1 en ϕ_2 naar y, voor y gelijk aan nul, voor.

Elimineert men uit (54) de constanten A en B en stelt men:

$$\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\alpha\mu}{D}}\, h^{3/2} = \rho, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

dan verkrijgt men de vergelijking:

$$J_{1/3}(\rho) + \frac{\Pi(-1/3)}{\Pi(1/3)} \frac{\lambda}{h} \rho^{2/3} J_{-1/3}(\rho) = 0 \quad . \quad (56)$$

De positieve, van nul verschillende wortels dezer vergelijking noemen wij: $\rho_1, \rho_2, \ldots \rho_n, \ldots$. Evenals in de vorige paragraaf, is slechts het asymptotisch gedrag van deze wortels voor ons van belang.

Voor groote waarden van n kan ρ_n worden voorgesteld door:

$$\rho_n = \pi\, n.$$

Uit (54) volgt voor iedere waarde van ρ_n de verhouding der constanten A en B. Elimineert men, met behulp van deze verhouding, de constante B uit (41) dan vindt men:

$$u_n = A \left\{ \phi_1^{(n)}(y) + m \frac{\lambda}{h} \rho_n^{2} \phi_2^{(n)}(y) \right\}^{1}),$$

waarin m een bepaalde constante is, waarvan de waarde voor ons doel geen belang heeft.

Met behulp van de bijzondere oplossingen $u_n e^{-\mu_n z}$ kan men een reeks samenstellen, die formeel aan de vergelijking (30) voldoet. Bij deze reeks moet vervolgens nog een oplossing van (30) gevoegd worden, die van z onafhankelijk is en voor $y = h$ nul is, terwijl zij voor $y = 0$ aan de algemeene grensconditie voldoet. Aan deze voorwaarden voldoet de functie:

$$C \frac{h - y}{h + \lambda}\ ^{2}).$$

De oplossing van de differentiaalvergelijking, die nul

---

[1]) Evenals in § 5 is ook hier

$$\varphi_1^{(n)}(y) = y^{1/2} J_{1/3}\left\{\rho_n \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2}\right\}.$$

[2]) Deze functie kan beschouwd worden als de functie u_0 overeenkomende met de wortel $\rho_0 = 0$ der vergelijking (56).

is voor $y = h$ en voor $y = 0$ aan de algemeene grens-conditie voldoet, luidt dus:

$$c = C\frac{h-y}{h+\lambda} - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left\{ \phi_1^{(n)}(y) + \right.$$
$$\left. + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_n^2}\, \phi_2^{(n)} y \right\} e^{-\frac{9\rho_n^2 D}{4 a h^3} z} \quad . \quad . \quad (57)$$

De constanten A_n in de reeks (57) moeten weder bepaald worden met behulp van de voorwaarde, dat c nul is voor $z = 0$.

Stelt men dus in (57) $z = 0$ en $c = 0$ dan vindt men, na vermenigvuldigd te hebben met

$$y \left\{ \phi_1^{(n)}(y) + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_n^2}\, \phi_2^{(n)}(y) \right\},$$

door integratie van nul tot h:

$$C\int_0^h y \frac{h-y}{h+\lambda} \left\{ \phi_1^{(n)}(y) + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_n^2}\, \phi_2^{(n)}(y) \right\} dy =$$
$$= A_n \int_0^h y \left\{ \phi_1^{(n)}(y) + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_n^2}\, \phi_2^{(n)}(y) \right\}^2 dy.$$ [1])

Vervangt men in deze betrekking de veranderlijke y door $\tau = \left(\frac{y}{h}\right)^{3/2}$, dan verkrijgt men voor A_n de uitdrukking:

$$A_n = \frac{C h^{1/2}}{h+\lambda} \frac{\int_0^1 (\tau^{2/3} - \tau^{4/3}) \left\{ J_{1/3}(\rho_n \tau) + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_n^2}\, J_{1/3}(\rho_n \tau) \right\} d\tau}{\int_0^1 \tau \left\{ J_{1/3}(\rho_n \tau) + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_n^2}\, J_{-1/3}(\rho_n \tau) \right\}^2 d\tau}.$$

Het quotient der beide integralen in het tweede lid is een functie van $\frac{\lambda}{h}$ en van het geheele getal n. Daar λ klein is, kunnen wij het quotient naar opklimmende machten

---

[1]) Bij de afleiding dezer formule is gebruik gemaakt van de betrekking.

$$\int_0^h y \left\{ \varphi_1^{(n)}(y) + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_n^2}\, \varphi_2^{(n)}(y) \right\} \left\{ \varphi_1^{(k)}(y) + \right.$$
$$\left. + m\frac{\lambda}{h} \sqrt{\rho_k^2}\, \varphi_2^{(k)}(y) \right\} dy = 0.$$

van $\frac{\lambda}{h}$ ontwikkelen en ons beperken tot de eerste twee termen. A_n kan dan geschreven worden in den vorm:

$$A_n = \frac{C\, h^{1/2}}{h+\lambda}\left\{ f(n) + \frac{\lambda}{h} F(n) \right\}.$$

Hierin zijn $f(n)$ en $F(n)$ functies van het geheele getal n.

Substitueert men de gevonden waarde van A_n in de formule (57) en ontwikkelt men elken term der reeks tot de eerste orde in λ/h, dan vindt men dat de concentratie wordt gegeven door:

$$c = C\frac{h-y}{h+\lambda} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C h^{1/2}}{h+\lambda}\Big[\phi_1^{(n)}(y) f(n) +$$

$$+ \frac{\lambda}{h}\left\{ \phi_1^{(n)}(y) F(n) + m \beta \rho_n^2 \phi_2^{(n)}(y) f(n) \right\}\Big] e^{-\frac{9 \rho_n^2 D}{4 a h^3} z}. \quad (58)$$

In deze formule moet men nu h oneindig laten worden. Daarbij gaat de reeks weder over in een integraal. In deze integraal kiezen wij als veranderlijke:

$$\sigma = \frac{\rho_n}{h^{3/2}}.$$

Voor groote waarden van n is $\rho_n = \pi n$, dus is:

$$\sigma = \frac{\pi n}{h^{3/2}}, \text{ of:}$$

$$\Delta n = 1 = \frac{h^{3/2}}{\pi} d\sigma.$$

Vermenigvuldigen wij de reeks met het derde lid en laten wij h oneindig worden, dan neemt zij den vorm:

$$c = C - C\int_0^{\infty}\Big[h f\left(\frac{\sigma h^{3/2}}{\pi}\right) y^{1/2} J_{1/3}(\sigma y^{3/2}) +$$

$$+ \lambda\left\{ F\left(\frac{c h^{3/2}}{\pi}\right) . y^{1/2} J_{1/3}(\sigma y^{3/2}) + \right.$$

$$\left. + m \sigma^{2/3} h f\left(\frac{\sigma h^{3/2}}{\pi}\right) J_{-1/3}(\sigma y^{3/2}) \right\}\Big] e^{-\frac{9 D z}{4 a}\sigma^2} d\sigma. \quad (59)$$

aan.

Daar het product:

$$h\,f\left(\frac{\sigma\, h^{3/2}}{\pi}\right)$$

voor $h = \infty$ een eindige en van nul verschillende waarde moet hebben, moet de functie f, evenals trouwens in § 5 is gevonden, voor oneindige waarden van h evenredig zijn met de $-{}^{2}/_{3}$e macht van haar argument. De functie $F\left(\frac{\sigma\, h^{3/2}}{\pi}\right)$, die niet met een macht van h vermenigvuldigd wordt, is alleen dan eindig en van nul verschillend voor $h = \infty$ als zij voor een oneindige waarde van haar argument tot een constante nadert, die onafhankelijk is van h.

Gebruikt men deze asymptotische waarden van f en F, dan wordt de vergelijking (59):

$$c = C - A\int_0^\infty y^{1/2}\sigma^{-2/3} J_{1/3}(\sigma y^{3/2})\, e^{-\frac{9Dz}{4\alpha}\sigma^2} d\sigma +$$

$$+ \lambda y^{1/2}\int_0^\infty \left\{ S J_{1/3}(\sigma y^{3/2}) + T J_{-1/3}(\sigma y^{3/2}) \right\} e^{-\frac{9Dz}{4\alpha}\sigma^2} d\sigma \quad (60)$$

Het eerste deel van het tweede lid, waarin λ niet voorkomt is identiek met de vroeger gevonden uitdrukking voor c en kan dus geschreven worden in den vorm:

$$\frac{C}{\Pi(1/3)}\int_{\sqrt[3]{\frac{\alpha}{9Dz}}}^\infty e^{-\theta^3} d\theta. \quad \text{(Verg. (52).)}$$

Het doel van het onderzoek in deze paragraaf is, de factor te bepalen, waarmede in (60) de grootheid λ vermenigvuldigd wordt. Deze factor is een oplossing van de differentiaalvergelijking (30). Men kan zich door substitutie van deze grootheid in (30), hiervan gemakkelijk overtuigen; de constanten S en T kunnen daarbij nog willekeurige waarden bezitten.

De waarde der constanten S en T moet nu zóó bepaald worden, dat de gevonden formule voor c aan de

grenscondities (31) voldoet. In de genoemde factor van λ voeren wij $\sigma z^{3/2} = \theta$ als nieuwe veranderlijke in. Zij neemt dan de gedaante:

$$\frac{1}{y}\int_0^\infty \{ S J_{1/3}(\theta) + T J_{-1/3}(\theta) \} e^{-\frac{9 D z}{4 \alpha y^3}\theta} d\theta$$

aan.

Voor $y = \infty$ wordt deze uitdrukking nul, evenals de termen in (60) die niet van λ afhangen. De gevonden oplossing voldoet dus aan de grensconditie:

$$c = 0 \text{ voor } y = \infty.$$

Voor $z = 0$ wordt de factor van λ:

$$\frac{1}{y}\int_0^\infty \{ S J_{1/3}(\theta) + T J_{-1/3}(\theta) \} d\theta.$$

Daar c nul moet zijn voor $z = 0$ en het deel van c, dat niet van λ afhangt, reeds aan deze grensvoorwaarde voldoet, wordt dus:

$$\int_0^\infty \{ S J_{1/3}(\theta) + T J_{-1/3}(\theta) \} d\theta = 0,$$

of:

$$S + T = 0.\ ^{1})$$

Thans rest ons nog de waarde van c in de algemeene grensconditie:

$$\bar{c} = C + \lambda \overline{\frac{\partial c}{\partial \nu}},$$

te substitueeren. Daarbij bedenke men, dat het deel van de oplossing, waarin λ niet voorkomt, in de eenvoudige gedaante (52) kan geschreven worden.

Ontwikkelt men de Besselsche functies in de factor van λ naar opklimmende machten van hun argument, dan kan men zich tot den eersten term der ontwikkeling beperken, daar hij de substitutie in de grensconditie slechts hun gedrag voor $y = 0$ in aanmerking behoeft

---

[1]) Hierbij is gebruik gemaakt van de betrekking

$$\int_0^\infty J_\nu(\theta)\, d\theta = 1,$$

welke geldt als ν grooter is dan -1.

genomen te worden. Het resultaat der substitutie is:

$$C + \lambda T \frac{2^{1/3}}{\Pi(-1/3)} \int_0^\infty \sigma^{-1/3} e^{-\frac{9Dz}{4a}\sigma^2} d\sigma =$$

$$= C - \lambda \frac{C}{\Pi(1/3)} \cdot \sqrt[3]{\frac{a}{9Dz}} + \ldots\ldots$$

Daar wij in het begin van deze paragraaf de tweede macht en hoogere machten van λ hebben verwaarloosd, is het niet te verwonderen, dat de constanten S en T niet zoo zijn te kiezen, dat (60) aan alle voorwaarden exact voldoet: Inderdaad blijkt, dat bij substitutie in de algemeene grensconditie een term met λ^2 overblijft. Door T geschikt te kiezen kan men tot de eerste orde in λ aan de grensconditie voldoen. Dit is, tot de benadering waartoe wij gegaan zijn, echter voldoende.

Na uitvoering der integratie in bovenstaande formule blijkt dat daartoe T moet gegeven zijn door:

$$T = -C \frac{\Pi(-1/3)}{\Pi(-2/3)\,\Pi(1/3)}$$

Bedenkt men nog dat $S = -T$ is, dan kan tenslotte (60) in den volgenden vorm gebracht worden:

$$\left.\begin{aligned} c = {} & \frac{C}{\Pi(1/3)} \int_{y\sqrt[3]{\frac{a}{9Dz}}}^\infty e^{-\theta^3} d\theta - \\ & - \lambda C \frac{\Pi(-1/3)}{\Pi(-2/3)\,\Pi(1/3)} y^{1/2} \int_0^\infty \{J_{-1/3}(\sigma y^{3/2}) - \\ & - J_{1/3}(\sigma y^{3/2})\} e^{-\frac{9Dz}{4a}\sigma^2} d\sigma = \frac{C}{\Pi(1/3)} \int_{y\sqrt[3]{\frac{a}{9Dz}}}^\infty e^{-\theta^3} d\theta - \\ & - \lambda C \frac{\Pi(-1/3)}{\Pi(-2/3)\,\Pi(1/3)\,y} \int_0^\infty \{J_{-1/3}(\theta) - J_{1/3}(\theta)\} e^{-\frac{9Dz}{4ay^3}\theta^3} d\theta \end{aligned}\right\} \quad (61)$$

Uit deze formule voor de concentratie c kan de hoeveelheid opgeloste stof Q berekend worden. Men vindt de grootheid Q op de gemakkelijkste wijze door uit de

eerste der formules (61) de oplossnelheid $-\overline{D\frac{\partial c}{\partial y}}$ te berekenen en deze grootheid naar z van nul tot 1 te integreeren. Voor de oplossnelheid vindt men:

$$-\overline{D\frac{\partial c}{\partial y}} = -\left(D\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{C D}{\Pi(^1/_3)}\sqrt[3]{\frac{\alpha}{9 D z}} -$$

$$-\lambda C D \frac{\Pi^2(-^1/_3)}{\Pi(-^2/_3)\Pi^2(^1/_3)}\sqrt[3]{\left(\frac{\alpha}{9 D z}\right)^2}\ ^1).$$

Om de grootheid Q te vinden moet de oplossnelheid naar z van nul [2]) tot 1 geintegreerd worden. Men vindt:

$$Q = \frac{3^{1/3}}{2\Pi(^1/_3)} C \alpha^{1/3} D^{2/3} l^{2/3}\left(1 - \lambda \frac{3^{1/3}\Pi^2(^2/_3)}{2\Pi^2(^1/_3)} \alpha^{1/3} D^{-1/3} l^{-1/3}\right)^3) \quad (62)$$

Stelt men λ gelijk aan nul, dan krijgt men de waarde terug die in § 5 voor de opgeloste hoeveelheid gevonden werd.

Uit de formule (62) blijkt, dat de invloed van de constante λ des te aanzienlijker is, naarmate het stroomverval α grooter is.

§ 7. *Correcties en benaderingen.*

De temperatuur [4]) was bij de verschillende waarnemings-

---

[1]) Bij de afleiding van deze formule moeten weder de Besselsche functies onder het integraalteeken ontwikkeld worden.

[2]) De gevonden waarde der oplossnelheid wordt oneindig voor $z = 0$. Daar men de grootheid λ, die de dimensie van een lengte heeft, als klein moet beschouwen, mag men echter de gevonden formules niet meer toepassen als z van dezelfde orde van groote is als λ. Deze omstandigheid beinvloedt het resultaat der berekening van Q niet, daar men — overwegende dat λ klein is t.o.v. 1 — ook mag integreeren van $z = \lambda$ tot $z = 1$ en dan hetzelfde resultaat krijgt als boven is gevonden.

[3]) Deze uitkomst is in overeenstemming met (39) in § 4. De bovenverkregen formule vindt men door de functie ϕ uit (39) te ontwikkelen naar opklimmende machten van λ en hoogere machten van λ dan de eerste te verwaarloozen. De factor van λ kan echter op deze wijze slechts tot op een constante na verkregen worden.

[4]) Als temperatuur waarbij de waarneming plaats had, werd het gemiddelde genomen van de temperatuur van het gedestilleerde water en die in het vertrek, waarin de proef gedaan werd.

reeksen niet dezelfde. Het was dus noodzakelijk om de waargenomen waarde der per tijdseenheid opgeloste hoeveelheid stof Q te reduceeren op dezelfde temperatuur. Voor deze temperatuur is het gemiddelde gekozen van de bij de proeven voorkomende temperaturen (n.l. 11°).

Van de grootheden die in Q voorkomen, hangen C en D van de temperatuur af. Bij de discussie van den temperatuurcoëfficient zullen wij de geldigheid van (52) en (53) aannemen, daar de invloed van λ toch gering is. Wij onderstellen dus dat Q evenredig is met $C D^{2/3}$. Neemt men voor C een temperatuurcoëfficient aan van 0.5 % en voor D een van 3.5 %, dan wordt de temperatuurcoëfficient van Q, welke bij het corrigeeren der direct waargenomen getallen gebruikt moet worden, $(0.005 + \frac{2}{3} \times 0.035)$ d. i. ongeveer 3 %.

Wij gaan nu tot de bespreking van een tweede correctie over. De afmetingen van den rechthoek, die op het kristalvlak onbedekt werd gelaten, zijn niet gelijk bij alle waarnemingen. Kleine verschillen dezer afmetingen werden veroorzaakt door fouten bij het bedekken van het vlak met asfalt. Ook werd de rechthoek tengevolge van het oplossen wel eens een weinig vergroot. Om de verschillen en fouten die hierdoor ontstaan, zooveel mogelijk te elimineeren werden de afmetingen van den onbedekten rechthoek na iedere waarnemingsreeks nauwkeurig gemeten. De afmetingen verschilden zelden meer dan 0.02 c.M. van hun gemiddelde en konden met een gemiddelde fout van 0.01 à 0.005 c.M. gemeten worden.

De voor Q waargenomen getallen werden herleid op een rechthoek van de bepaalde afmetingen (0.51 bij 0.81 c.M.). Daarbij werd rekening gehouden met het feit, dat volgens de theorie de grootheid Q evenredig is met de eerste macht van de breedte en met de tweederde macht van de lengte van den rechthoek.

Wij zullen thans overgaan tot de bespreking van

eenige benaderingen, die in het begin van dit hoofdstuk (§ 2 en § 3) zijn ingevoerd.

In § 2 is opgemerkt, dat de snelheid der vloeistof evenredig is met den afstand tot het kristalvlak, als de dikte b van de buis groot is ten opzichte van de waarden van y, die bij het diffusieprobleem in aanmerking komen. Is dit echter niet het geval, dan moet men in de ontwikkeling van de snelheid v naar opklimmende machten van y ook den tweeden term in aanmerking nemen, en dus schrijven:

$$v = \alpha y \left(1 - \frac{y}{h}\right) = \alpha y - \Delta v.$$

De grootheid $\Delta v = \frac{\alpha y^2}{b}$ is klein ten opzichte van αy.

De opgeloste stof wordt dus langzamer weggevoerd dan het geval zou zijn wanneer $v = \alpha y$ was. Dientengevolge zal de opgeloste hoeveelheid Q kleiner zijn, dan wordt aangegeven door formule (53) [1]). Een ander gevolg van de iets geringere snelheid is, dat de concentratie iets grooter zal zijn dan men uit (52) zou besluiten. Men kan dus de concentratie voorstellen door de formule:

$$c = \frac{C}{\Pi\,(1/3)} \int_{y \sqrt[3]{\frac{\alpha}{9 D z}}}^{\infty} e^{-\theta^3} d\theta + \Delta c = c_0 + \Delta c.$$

In deze uitdrukking is de positieve grootheid Δc klein ten opzichte van de concentratie c_0, die zou bestaan als de snelheid v voor alle waarden van y door αy kon worden voorgesteld.

Wij vinden thans voor de grootheid Q:

$$Q = \int_0^\infty v\, c\, d y = \int_0^\infty (\alpha y - \Delta v)(c_0 + \Delta c)\, d y =$$

$$= \int_0^\infty \alpha y\, c_0\, d y - \int_0^\infty c_0\, \Delta v\, d y + \int_0^\infty \alpha y\, \Delta c\, d y = Q_0 - \Delta Q,$$

---

[1]) Bij de beschouwingen van deze paragraaf stellen wij $\lambda = 0$. De invloed λ is klein genoeg om er hier, waar het kleine correcties geldt, van te kunnen afzien.

waarin Q_0 $(= \int_0^\infty \alpha y\, c_0\, dy)$ de per tijdseenheid opgeloste hoeveelheid stof voorstelt voor het geval dat $v = \alpha y$ is. De correctie ΔQ die aan deze hoeveelheid moet aangebracht worden om de in het beschouwde geval opgeloste hoeveelheid te verkrijgen, bedraagt:

$$\Delta Q = \int_0^\infty c_0 \frac{\alpha y^2}{b} dy - \int_0^\infty \alpha y \Delta c\, dy \quad . \quad . \quad (63)$$

De eerste der beide integralen in (63) kan berekend worden, daar c_0 een bekende door (52) gegeven functie van de coördinaten y en z is. De berekening van dit deel van ΔQ heeft tot resultaat dat het:

$$\int_0^\infty c_0 \frac{\alpha y^2}{b} dy = \frac{C\, l\, D}{b}$$

bedraagt.

De tweede integraal in het tweede lid van (63) is niet zoo eenvoudig te vinden, daar Δc niet bekend is. Men kan bewijzen, dat ook deze integraal, evenals de eerste, evenredig is met $\frac{C\, l\, D}{b}$ [1]) Gelijk wij opgemerkt hebben, is ΔQ positief; de tweede integraal zal dus kleiner zijn dan de eerste.

De correctie zal dus kunnen worden voorgesteld door:

$$\Delta Q = \delta \frac{C\, l\, D}{b},$$

waarin δ een positieve constante voorstelt, die kleiner dan één is.

Voor de relatieve correctie vindt men:

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \delta \frac{2\, \Pi\, (1/3)}{3^{1/3}} \frac{\alpha^{-1/3} l^{1/3} D^{1/3}}{b}.$$

Daar bij de discussie der proeven de per tijdseenheid doorgestroomde hoeveelheid vloeistof p een grooten rol

---

[1]) Daar dit bewijs tamelijk gecompliceerd is en de correctie die we wenschen te berekenen klein is, vermelden we hier alleen het in de text genoemde resultaat.

speelt, zullen wij in de correctie $\frac{\Delta Q}{Q_0}$ de grootheid α door p vervangen. Wij maken hiertoe gebruik van de formule (27), die leert dat:

$$\alpha = \frac{6}{a\,b^2}\,p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Ten slotte vinden wij, als alle constanten en grootheden door hun numerieke [1]) waarde vervangen worden:

$$\frac{\Delta Q}{Q_0} = \delta\,\frac{0.018}{p^{1/3}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

De grootheid p varieerde bij de proeven tusschen 0.1 c.M^3. en 7 c.M^3. per seconde. De grootste waarde van de correctie, welke bereikt wordt als $p = 0.1$ is, bedraagt $\delta \times 3.9\ \%$. Daar deze waarde, in verband met de waarnemingsfouten, vrij gering is, kunnen wij volstaan als wij voor δ de waarde $^1/_2$ aannemen.

Wij zullen dus elke waargenomen waarde van Q vermeerderen met $\frac{0.9}{p^{1/3}}\ \%$.

In § 3—§ 7 is aangenomen dat de waarde van c_0 (en dus ook Q_0) kan berekend worden alsof het gebied waarin de diffusie plaats heeft oneindig is, d. w. z. dat $b = \infty$ is. Dit is niet in tegenspraak met het feit, dat we in de formule voor v niet gerechtigd zijn $b = \infty$ te stellen. De concentratie der opgeloste stof toch kan een merkbare waarde hebben in punten waar $\frac{y}{b}$ volstrekt niet te verwaarloozen is. Wij zijn dan genoodzaakt in de formule voor v ook den term met y^2 in aanmerking te nemen. In de punten echter, waarvoor $\frac{y}{b} = 1$ is, d. w. z. aan den wand van de buis tegenover het kristal, zal de concentratie steeds uiterst gering zijn. Daar de opgeloste stof dus nimmer den wand bij $y = b$ bereikt,

---

[1]) Verg. § 8 van dit hoofdstuk.

mag bij het oplossen der differentiaalvergelijking (30) b als oneindig beschouwd worden.

Het zooeven gevondene leert ons ook nog iets omtrent een andere benadering die in de theorie van § 3 is ingevoerd. In de diffusievergelijking zijn daar de termen $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ en $D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ verwaarloosd. De physische beteekenis van deze benadering is, dat we afzien van de diffusie in de richting van X- en Z-as. Deze verwaarloozing zal geoorloofd zijn als de opgeloste stof is opgehoopt in een laag, waarvan de dikte klein is ten opzichte van de afmetingen van den op het kristalvlak onbedekt gebleven rechthoek. Het feit, dat de boven besproken correctie klein is, bewijst dat de dikte dezer laag klein is ten opzichte van de dikte b der buis. Aangezien de afmetingen van den onbedekten rechthoek vier resp. zesmaal grooter zijn dan b, zullen deze afmetingen zeker groot genoeg zijn ten opzichte van de dikte der laag waarin de opgeloste stof is opgehoopt, om de termen $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ en $D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ te mogen verwaarloozen.

Voor de diffusie in de richting van den Z-as kan men op nog overtuigender wijze aantoonen, dat de gebruikte benadering geoorloofd is. Men kan n.l. met behulp van de waarde, die voor c uit de benaderde vergelijking gevonden is, den verwaarloosden term $D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ berekenen. Vervolgens moet de term $D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ vergeleken worden met den niet verwaarloosden term $D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$. Teneinde het quotient dezer beide termen (dat de relatieve fout tengevolge van de benadering aangeeft) beter te kunnen overzien, voeren wij de grootheid K in, gedefinieerd door de vergelijking:

$$y \sqrt[3]{\frac{\alpha}{9Dz}} = K$$

De grootheid K is een zuiver getal. Is dit getal groot (ten opzichte van de eenheid) dan is, zooals uit (52) volgt, de concentratie in het bijbehoorende punt met coördinaten y en z klein ten opzichte van de verzadigingsconcentratie C. Wanneer echter K een klein getal is, zal de concentratie slechts weinig van C verschillen. Het omgekeerde van de factor van y d. i. $\sqrt[3]{\frac{9Dz}{\alpha}}$ heeft de dimensie van een lengte. Deze grootheid geeft de orde van grootte aan van de dikte der laag waarin de concentratie c een merkbare waarde heeft. Is nl. y groot ten opzichte van $\sqrt[3]{\frac{9Dz}{\alpha}}$, dan is K groot en is dus de de concentratie c klein; we zijn dan buiten de laag waarin de opgeloste stof is opgehoopt.

Berekenen wij de relatieve fout, gemaakt bij het verwaarloozen van den term $D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$, op de aangegeven wijze, dan vinden wij, als wij de grootheid K gebruiken, voor deze fout:

$$\frac{4-3K^3}{3^{5/3}} D^{2/3} l^{-4/3} \alpha^{-2/3}.$$

Maakt men gebruik van de numerieke waarden der in deze formule voorkomende grootheden en drukt men α uit in p, dan wordt de relatieve fout:

$$0.9 \times 10^{-6} \frac{4-3K^3}{K} p^{-2/3} \quad . \quad . \quad (65)$$

Zelfs voor de kleinste waarde van p, die bij de proeven voorkomt ($p = 0.1$ c.M^3. per sec.) is deze uitdrukking uiterst klein zoolang K niet zeer klein is. De weggelaten term is niet meer klein ten opzichte van de termen die behouden zijn als K van de orde van 10^{-5} wordt. Dit is echter volstrekt geen bezwaar, daar op een zoo geringen afstand van het kristalvlak als met deze waarde van z overeenkomt, de concentratie onafhankelijk van

z is, en gelijk wordt aan de evenwichtsconcentratie C, zoodat alle termen in de diffusievergelijking nul zijn.

Een laatste kwestie, die in deze paragraaf onderzocht zal worden, betreft de onderstelling van § 3 dat tijdens de metingen de toestand in de vloeistof stationair is. Om de hierdoor begane fout te schatten, merken wij op, dat de concentratie c voor een niet stationairen toestand voldoen moet aan de vergelijking:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - \alpha y \frac{\partial c}{\partial z}\ ^{1}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

Wij moeten nu een oplossing zoeken van deze vergelijking die voldoet aan de grenscondities (31) (waarin wij ter vereenvoudiging λ nul zullen stellen) terwijl de concentratie op den tijd nul gelijk aan nul is. Als nulpunt van den tijd kunnen wij n.l. het oogenblik kiezen, waarop zuiver water langs het kristal begint te stroomen.

De waarde van de concentratie c zal van nul stijgen tot de waarde, die door formule (52) wordt aangegeven. Deze waarde wordt bereikt als t groot is. Wij moeten echter nog aangeven ten opzichte van welken tijd t groot moet zijn.

Wij zullen ons beperken tot het berekenen van dien tijd τ [2]) en er van afzien de vergelijking (67) op te lossen, daar deze tijd τ zoo klein is, dat de oplossing van (67) voor de discussie der proeven geen nut heeft.

De methode van § 4 stelt ons in staat deze berekening uit te voeren. In vergelijking (67) worden t en y vervangen door de onafhankelijk veranderlijken θ en η, die bepaald zijn door:

$$t = \frac{\theta}{\sqrt{\alpha^2 D}}$$

$$y = \eta \sqrt[3]{\frac{D}{\alpha}}.$$

[1]) In deze vergelijking zijn evenals in (30) een aantal benaderingen ingevoerd.

[2]) Deze tijd geeft ook, wat de orde van grootte betreft, aan hoe lang het duurt eer een stationaire toestand, na verandering der stroomsnelheid, in een anderen stationairen toestand is overgegaan.

Deze substitutie doet (67) overgaan in:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} - \eta \frac{\partial c}{\partial z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

terwijl de grensvoorwaarden worden:

$$\left.\begin{array}{lll} c = 0 & \text{voor} & z = 0 \\ c = 0 & \text{,,} & \eta = \infty \\ c = C & \text{,,} & \eta = 0 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

en de beginvoorwaarde:

$$\left.\begin{array}{lll} c = 0 & \text{,,} & \theta = 0 \end{array}\right\}$$

Daar in de differentiaalvergelijking (68), noch in de voorwaarden (69) de constanten α en D voorkomen, zal de oplossing niet expliciet van deze constanten afhangen en dus in den vorm:

$$c = f(z, \eta, \theta)$$

kunnen worden gebracht.

Met behulp van deze uitkomst voor c berekenen wij vervolgens de opgeloste hoeveelheid Q, waarbij wij η als integratieveranderlijke invoeren. Wij verkrijgen op deze wijze:

$$Q = \int_0^\infty \alpha\, y\, c\, dy = \int_0^\infty \alpha\, y\, f(l, \eta, \theta)\, dy =$$

$$= \left(\frac{D}{\alpha}\right)^{2/3} \int_0^\infty \alpha\, \eta\, f(l, \eta, \theta)\, d\eta = \alpha^{1/3} D^{2/3} \phi\,(l, t\,\alpha^{2/3} D^{1/3})$$

De functie ϕ is onbekend, maar zij moet evenredig zijn met de verzadigingsconcentratie C. Stellen wij:

$$\phi\,(l, t\,\alpha^{2/3} D^{1/3}) = C l^{2/3}\, \psi\,(l, t\,\alpha^{2/3} D^{1/3}),$$

dan wordt:

$$Q = C\,\alpha^{1/3} D^{2/3} l^{2/3}\, \psi\,(l, t\,\alpha^{2/3} D^{1/3}).$$

Daar Q en de factor $C\,\alpha^{1/3} D^{2/3} l^{2/3}$ gelijke dimensie bezitten [1]), moet ψ een zuiver getal zonder dimensie

---

[1]) In den stationairen toestand is immers $Q = \frac{3^{1/2}}{2\,\Pi\,(1/3)} \times$

$\times\, C\,\alpha^{1/3} D^{2/3} l^{2/3}$.

zijn. In ψ komen, behalve $t\,\alpha^{2/3}\,D^{1/3}$ en l, geen grootheden met een dimensie voor. Dientengevolge zal ψ een functie moeten zijn van een combinatie van $t\,\alpha^{2/3}\,D^{1/3}$ en l, die de dimensie van een zuiver getal heeft. Daar de dimensie van $t\,\alpha^{2/3}\,D^{1/3}$ die van een tweederde macht van een lengte is, moet ψ een willekeurige functie van de breuk $\frac{t\,\alpha^{2/3}\,D^{1/3}}{l^{2/3}}$ zijn. Dus is:

$$\psi(l, t\,\alpha^{2/3}\,D^{1/3}) = \Psi(t\,\alpha^{2/3}\,D^{1/3}\,l^{-2/3}).$$

Hiermede wordt:

$$Q = C\,\alpha^{1/3}\,D^{2/3}\,l^{2/3}\,\Psi(t\,\alpha^{2/3}\,D^{1/3}\,l^{-2/3}) \quad . \quad (70)$$

De grootheid $l^{2/3}\,\alpha^{-2/3}\,D^{-1/3} = \tau$ heeft de dimensie van een tijd. Voor (70) kan dus geschreven worden:

$$Q = C\,\alpha^{1/3}\,D^{2/3}\,l^{2/3}\,\Psi\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (70a)$$

Is t groot ten opzichte van τ, dan is het argument van Ψ een groot getal. De functie Ψ is dan een constante en de stationaire toestand is bereikt.

Als t echter klein is ten opzichte van τ, is de concentratie c overal klein ten opzichte van de waarde van c in den stationairen toestand en $\Psi\left(\frac{t}{\tau}\right)$ heeft een kleine waarde.

Om te beoordeelen of de toestand stationair is, moet de tijd t dus met τ vergeleken worden. Gebruik makende van de numerieke waarde der verschillende constanten, vinden wij:

$$\tau = l^{2/3}\,\alpha^{-2/3}\,D^{-1/3} = \frac{1.2}{p^{2/3}}\ \text{sec.} \quad . \quad . \quad (71)$$

Uit (71) blijkt, dat de stationaire toestand des te langzamer wordt bereikt naarmate het volume p der vloeistof, dat per seconde door de buis stroomt, kleiner is.

Bij de waarnemingen bedroeg, bij de kleinste stroomsnelheid die gebruikt werd, p ongeveer 0.1 c.M^3. per seconde, dus was $\tau = 5.5$ sec.

Bij de beoordeeling van den invloed van den insteltijd van den stationairen toestand moet men bedenken, dat eenige seconden verloopen voor de verdunde oplossing, die uit de buis stroomt, wordt opgevangen en dat het opvangen bij de kleine stroomsnelheden 40 à 50 seconden duurde. Al was dus de toestand bij het begin van het opvangen der vloeistof, die langs het kristal heeft gestroomd, niet volkomen stationair, toch zal de invloed van den niet stationairen toestand slechts gedurende een fractie van den totalen tijd bestaan hebben. De gemiddelde waarde van de opgeloste hoeveelheid stof, die uit de waarnemingen wordt afgeleid, zal dus slechts weinig afwijken van de waarde van deze grootheid in den stationairen toestand.

§ 8. *Resultaten der waarnemingen.*

De waarneming leert ons de hoeveelheid vloeistof, die per tijdseenheid doorstroomt (p) en de concentratie γ van de daarin opgeloste hoeveelheid stof, kennen. Om de hoeveelheid stof, die per tijdseenheid van het kristal wordt opgelost, te bepalen moet men het product van deze grootheden nemen.

Dit product is niet gelijk aan de in de theorie van § 3—7 optredende grootheid Q, die toch de per eenheid van breedte (in de richting van den X-as) in den tijd één opgeloste hoeveelheid stof voorstelt.

Is de breedte van den op het kristalvlak onbedekten rechthoek a_1, dan is $a_1 Q$ de totale massa der stof, die per tijdseenheid in oplossing gaat.

De betrekking:

$$\gamma p = a_1 Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (72).$$

geeft dus het verband van de genoemde grootheden aan.

Uit de waargenomen waarden van γ, p en a_1 kan dus Q

volgens deze betrekking berekend worden. De zoo verkregen uitkomst moet vergeleken worden met het resultaat der theorie, dat door vergelijking (62) wordt uitgedrukt.

Inplaats van met behulp van (72) Q te berekenen en de uitkomsten der waarnemingen dan met (62) te vergelijken, kunnen wij ook met behulp van (72) en (27) de betrekking (62) vervormen tot:

$$\gamma\, p^{2/3} = \frac{3^{2/3}\, a_1}{2^{2/3}\, \Pi\,(1/3)}\, C\, a^{-1/3}\, b^{-2/3}\, D^{2/3}\, l^{2/3} \times$$

$$\times \left(1 - \lambda \frac{3^{2/3}\, \Pi^2(2/3)}{2^{2/3}\, \Pi^2(1/3)}\, a^{-1/3}\, b^{-2/3}\, D^{-1/3}\, l^{-1/3}\, p^{1/3} \right) \quad (73)$$

Is de grootheid λ klein, dan is het product in het eerste lid constant. Neemt het product af als p toeneemt, dan is een invloed van λ aanwezig en deze grootheid kan dus uit de waarnemingen direct worden afgeleid.

De in § 7 besproken correcties moeten op de grootheid Q worden toegepast. Daar echter het product $\gamma\, p^{2/3}$ met Q evenredig is, kan men evengoed dit product op de aangegeven wijze corrigeeren. Bij de toetsing der theorie hebben wij ons dan ook van (73) bediend en aan het product $\gamma\, p^{2/3}$ de genoemde correcties aangebracht.

Ter oriënteering werden eerst een reeks proeven met de in § 1 genoemde korte buis gedaan. Daarbij werden uitsluitend waarnemingen gedaan op het vlak [110]. Het resultaat van deze voorloopige proeven is, dat het product $\gamma\, p^{2/3}$ onregelmatige verschillen vertoont. De waarnemingen waren tamelijk onbetrouwbaar, daar toch de gemiddelde fout 11 % van het gemiddelde van $\gamma\, p^{2/3}$ bedroeg. Er vertoonde zich geen systematisch verschil tusschen de waarnemingen bij groote en die bij kleine stroomsnelheid. De buis was te kort, zoodat turbulentie een grooten rol gespeeld moet hebben. Gelijk reeds in

den aanvang van dit hoofdstuk is opgemerkt, werden met één kristal meerdere stroomproeven achter elkaar gedaan. Het was dus zaak door proeven uit te maken of de uitholling, die door erosie in het kristal ontstaat, geen systematische verschillen tusschen de eerste en tweede waarnemingen veroorzaakt. Dit bleek niet het geval te zijn; de verschillen tusschen de gemiddelden der eerste en tweede waarnemingen vielen ver beneden de gemiddelde fout der waarnemingen.

De voorloopige waarnemingen toonen verder aan dat, zoo de constante λ al een van nul verschillende waarde heeft, deze waarde toch in elk geval zeer klein is, zoodat bij benadering de speciale grensconditie geldt.

De definitieve proeven werden met de lange buis gedaan. Om het gedrag van verschillende vlakken bij het oplossen te onderzoeken, heb ik een vrij groot aantal waarnemingen verricht met de vlakken [110] en [$1\bar{1}0$] van een kopersulfaatkristal. [1])

Voor het vlak [110] bedroeg bij deze metingen het gemiddelde van 32 waarden van het product $\gamma\, p^{2/3}$ 4.01×10^{-4} C. De gemiddelde fout der verkregen waarden, berekend uit de afwijkingen van hun gemiddelde, bedroeg 0.33×10^{-4} C.

Voor het vlak [$1\bar{1}0$] was het gemiddelde van $\gamma\, p^{2/3}$ (uit 33 metingen afgeleid) en de gemiddelde fout resp. 3.82×10^{-4} C en 0.29×10^{-4} C. De gemiddelde fout van de gemiddelde waarden van het product $\gamma\, p^{2/3}$ bedraagt voor de twee gevallen resp. $\frac{0.33 \times 10^{-4}\,C}{\sqrt{32}} =$ 0.06×10^{-4} C en $\frac{0.29 \times 10^{-4}\,C}{\sqrt{33}} = 0.05 \times 10^{-4}$ C.

---

[1]) Om de waarnemingen aan de vlakken [110] en]$1\bar{1}0$] zooveel mogelijk vergelijkbaar te maken, werden beurtelings eenige metingen bij verschillende stroomsnelheid aan ieder der vlakken gedaan.

Het verschil van de gemiddelden van $\gamma\, p^{2/3}$ voor de vlakken [110] en [$1\bar{1}0$] is 0.19×10^{-4} C. Het is niet waarschijnlijk, dat dit verschil, dat eenige malen grooter is dan de gemiddelde fout van elk der gemiddelden, geheel aan het toeval moet worden toegeschreven. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat tusschen de beide onderzochte vlakken een klein verschil bestaat. Dit systematische verschil in het gedrag der vlakken [110] en [$1\bar{1}0$] is te wijten aan den invloed van de constante λ in de grensconditie. [1])

Volgens de theorie nadert de waarde van $\gamma\, p^{2/3}$ (verg. 73), voor kleine waarden van p voor beide vlakken tot dezelfde waarde. Bij toenemende waarde van p zal volgens de theorie de invloed van λ, en dus ook het verschil tusschen de vlakken, toenemen.

Wij zullen nu onderzoeken of de resultaten der waarnemingen met deze uitspraken der theorie in overeenstemming zijn. Daartoe zullen wij de waarden van $\gamma\, p^{2/3}$ voor ieder der vlakken [110] en [$1\bar{1}0$] afzonderlijk onderzoeken en nagaan of uit de experimenten een systematische invloed van de waarde van p op die van het product $\gamma\, p^{2/3}$ volgt.

Volgens (73) moet een betrekking bestaan van de gedaante:

$$\gamma\, p^{2/3} = X - Y\, p^{1/3}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (74)$$

waarin de grootheden X en Y onafhankelijk van p zijn. Wij moeten trachten uit de waarnemingen de waarde

---

[1]) Het zou mogelijk zijn dat een ongelijkheid van de waarde van $\gamma\, p^{2/3}$ voor de beide vlakken wordt veroorzaakt door het verschillend karakter der etsfiguren op deze vlakken. Dit is echter niet waarschijnlijk, daar etsfiguren turbulentie zullen veroorzaken, welke des te sterker zal zijn naarmate p grooter is. De waarde van $\gamma\, p^{2/3}$ zou door de turbulentie dus vergroot worden en wel des te meer naarmate p grooter is. Het tegendeel is echter waargenomen; $p^{2/3}$ neemt af als p toeneemt.

van X en Y af te leiden. Ik heb daartoe de volgende methode gebruikt. [1])

De voor $\gamma p^{2/3}$ gevonden getallen worden in twee groepen verdeeld. De eerste groep bevat de waarden van $\gamma p^{2/3}$, die betrekking hebben op de kleine stroomsnelheden en de tweede groep die, welke zijn gevonden bij de grootere stroomsnelheden. Wij gaan nu na of de gemiddelden dezer groepen een verschil vertoonen. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. Zoo was bijv. voor het vlak [110] het gemiddelde van $\gamma p^{2/3}$ voor de stroomsnelheden van 0.1 tot 1.83 c.M^3. per seconde 0.23×10^{-4} C grooter dan het gemiddelde van dit product voor de stroomsnelheden van 2.24 tot 7.3 c.M^3. per seconde.

Dit verschil is te groot om aan toevallige fouten te kunnen worden toegeschreven. Bovendien is het juist in den zin, welke men op grond der theorie moet verwachten; het product $\gamma p^{2/3}$ neemt n.l. af als p toeneemt.

Tengevolge van de groote toevallige fouten is het niet mogelijk de formule (74) direct te toetsen. Ik heb daarom een andere weg moeten kiezen om tot een schatting van de grootheid Y te geraken.

Deze werd door probeeren bepaald en wel werd een waarde van Y gezocht zoodanig, dat als men bij ieder der waargenomen getallen het product $\gamma p^{2/3}$ optelt, deze som (X) niet meer van p afhangt.

Het onderzoek naar deze systematische afhankelijkheid geschiedde, juist zooals vroeger, door de getallen die X geven in twee groepen te verdeelen en het gemiddelde

---

[1]) De meest ideale methode is die der kleinste quadraten. Deze zou, uit evenveel vergelijkingen van de gedaante (74) als het aantal waarnemingen bedraagt, de beste waarde van X en Y opleveren. De toevallige fouten zijn echter van dezelfde orde van grootte als de kleine term $Y p^{1/3}$ in (74). Het heeft daarom geen zin hier de methode van de kleinste quadraten toe te passen en wij zullen ons van een eenvoudiger methode bedienen.

van X in elk dezer groepen te bepalen. De waarde voor Y, waarvoor deze gemiddelden gelijk zijn, heb ik als de juiste aangezien. De waarde der gelijke gemiddelden is dan de bijbehoorende juiste waarde van X. Op deze wijze bleek de waarde van het product $\gamma p^{2/3}$ te kunnen worden voorgesteld door de formule:

$$\left.\begin{aligned}\gamma p^{2/3} &= (4.43 - 0.35\, p^{1/3})\, 10^{-4}\ \text{C voor het vlak } [110] \\ \gamma p^{2/3} &= (4.36 - 0.47\, p^{1/3})\, 10^{-4}\ \text{C} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad [1\bar{1}0]\end{aligned}\right| \quad (75)$$

Het is in goede overeenstemming met de theorie, dat de waarden $X = 4.43 \times 10^{-4}$ C en $X = 4.36 \times 10^{-4}$ C een zoo gering verschil vertoonen. De waarden van de coëfficient Y van $p^{1/3}$ zijn zeer onzeker tengevolge van de vrij aanzienlijke toevallige fouten. Het is echter zeer onwaarschijnlijk, dat het afnemen van het product $\gamma p^{2/3}$ slechts schijnbaar is en door toevallige fouten wordt veroorzaakt. [1]) Het feit immers dat het gemiddelde van het product $\gamma p^{2/3}$ voor de vlakken [110] en en [1$\bar{1}$0] meer verschilt dan men op grond der toevallige fouten mag verwachten, bewijst dat er een verschil tusschen de vlakken moet bestaan. Daar de theorie aangeeft, dat het verschil niet wordt veroorzaakt door een ongelijkheid der constanten X, zullen wij het aan de ongelijkheid der waarden van Y moeten toeschrijven en dus het verschil dezer waarden als reëel moeten beschouwen, al moge de gevonden waarde voor Y op beide vlakken onzeker zijn tengevolge van de toevallige fouten.

Als de beste waarde voor de grootheid X, die voor beide vlakken gelijk moet zijn, nemen we het gemid-

---

[1]) Het is echter niet zeker, dat het afnemen van $\gamma p^{2/3}$ wordt veroorzaakt door den invloed der grootheid λ in de grensconditie. Zooals reeds in § 4 is gebleken kan het feit, dat D een functie van de concentratie c is, niet de oorzaak zijn van het afnemen. Wel is zeker, dat de invloed van λ niet aanzienlijk is, daar de afname van $\gamma p^{2/3}$ zelfs voor groote stroomsnelheid gering is.

delde der beide in (75) aangegeven waarden d. i. $\frac{4.43 + 4.36}{2} \times 10^{-4}\,C = 4.40 \times 10^{-4}\,C$. Deze waarde zullen we met de resultaten der theorie vergelijken.

Uit de vergelijkingen (73) en (74) volgt:

$$X = \frac{3^{2/3}\,a_1}{2^{2/3}\,\Pi(1/3)}\,C\,a^{-1/3}\,b^{-2/3}\,D^{2/3}\,l^{2/3} \quad . \quad (76)$$

Hierin substitueeren wij voor X de bovengenoemde waarde en voor de verdere grootheden de waarden:

$a_1 = 0.51$ c.M.
$a = 0.99$ „
$b = 0.131$ „ [1])
$l = 0.81$ „ ,

welke door meting bepaald zijn. Dan volgt uit (76) voor de diffusiecoëfficient bij 11° [2]):

$$D = 22.9 \times 10^{-7}\ \text{c.M}^2.\ \text{sec}^{-1}.$$

Om de vergelijking met de in hoofdstuk II § 7 aangegeven getallen mogelijk te maken, reduceeren wij de nu gevonden waarde van D op 13°. Nemen wij voor D de temperatuurcoëfficient 0.035 aan, dan vinden wij:

$$D_{13°} = 24.5 \times 10^{-7}\ \text{c.M}^2.\ \text{sec}^{-1}.$$

In hoofdstuk II is gevonden:

$$D_{13°} = 21.5 \times 10^{-7}$$

terwijl uit de metingen van Thovert volgt:

$$D_{13°} = 22.8 \times 10^{-7}.$$

Bij de beoordeeling van het verkregen resultaat moet men bedenken, dat de diffusieconstante van de concentratie afhangt. Een exacte overeenstemming van theorie en experiment is dientengevolge niet mogelijk. De waarde van D, die uit de vergelijking van theorie

---

[1]) De dikte b van de vloeistoflaag is, ter plaatse waar het kristal bevestigd is, grooter dan elders tengevolge van het uitsnijden van een deel van den wand der buis. De opgegeven waarde van b is het gemiddelde der beide dikten.

[2]) Alle waarnemingen zijn op deze temperatuur gereduceerd.

en waarneming volgt, zal een gemiddelde zijn van de waarden, die de diffusieconstante voor verschillende concentraties aanneemt. Welk gemiddelde men echter moet nemen, is niet uit te maken. Het is waarschijnlijk dat bij de proeven van dit hoofdstuk de gemiddelde concentratie, die de waarde van D bepaalt, kleiner is dan 0.9 C, de concentratie, die in hoofdstuk II als gemiddelde is aangenomen. Men kan dus verwachten dat uit de in dit hoofdstuk beschreven proeven een grooter waarde van D zal volgen als die, welke in hoofdstuk II is gevonden. Dit is inderdaad het geval. De waarde 24.5×10^{-7} voor D, welke volgt uit de proeven die in dit hoofdstuk beschreven zijn, is dus zeer bevredigend. Hierdoor wordt de discussie, die wij van de proeven gegeven hebben, bevestigd.

Wij zullen nu overgaan tot de berekening der grootheid λ. Door vergelijking der betrekkingen (73) en (74) blijkt dat:

$$Y = \lambda X \frac{3^{2/3}\,\Pi^{2}(2/3)}{2^{2/3}\,\Pi^{2}(1/3)}\, a^{-1/3}\, b^{-2/3}\, D^{-1/3}\, l^{-1/3} \quad \ldots \quad (77).$$

Door substitutie der numerieke waarden van de in deze formule voorkomende bekende [1]) grootheden vinden wij voor de beide onderzochte vlakken een waarde der constante λ.

Voor [110] $\lambda = 1.9 \times 10^{-4}$ c.M.

„ [1$\bar{1}$0] $\lambda = 2.6 \times 10^{-4}$ c.M. [2])

Uit de nu gevonden waarden van λ kan volgens de vroeger afgeleide formule (11a) de grootheid ω, het quotient van onderverzadiging en oplossnelheid, worden afgeleid. Voor ω vindt men:

Voor het vlak [110] $\omega = 78$ sec. c.M.$^{-1}$

„ „ „ [1$\bar{1}$0] $\omega = 106$ „ „

---

[1]) Voor D substitueeren wij de boven gevonden waarde.

[2]) De waarde van λ is te klein om een invloed van deze constante te kunnen bemerken bij de proeven met den refractometer. (Verg. II § 7).

Verder kan met behulp der formule (11*b*) de kans ε berekend worden, dat een molecule blijft kleven als het tegen een kristalvlak botst. Neemt men aan, dat de snelheid der kopersulfaatmoleculen in de oplossing kan berekend worden met behulp der op blz. 26 genoemde formule der kinetische theorie, dan vindt men:

Voor het vlak $[110]$ $\varepsilon = 2.7 \times 10^{-6}$

„ „ „ $[1\bar{1}0]$ $\varepsilon = 2.0 \times 10^{-6}$

De gevonden waarden voor de plakkans ε (evenals die van de constanten λ en ω) zijn zeer onzeker. Met zekerheid kunnen wij echter beweren dat de kans ε niet veel kleiner dan 10^{-6} kan zijn, daar anders de invloed van den term met de constante λ in de grensconditie zich zeker sterk zou doen gevoelen. Heeft ε een waarde van de orde van 10^{-4} à 10^{-5} dan is het practisch niet mogelijk den invloed van de constante λ waar te nemen. Met de speciale grensconditie $\bar{c} = C$ zouden dan de verschijnselen van het oplossen van kristallen quantitatief beschreven kunnen worden.

HOOFDSTUK IV.

Groeien in een vloeistof in rust.

§ 1. *Waarnemingsmethode.*

Uit de kinetische opvatting van het groei- en oplosproces, zooals die in hoofdstuk I § 3 is uiteengezet, volgt dat λ (en dus ook ω) in beide gevallen dezelfde constante is. Groeien en oplossen zijn reciproke processen [1]). Een afzonderlijk onderzoek van het groeien van kristallen zou dus feitelijk niet noodig zijn.

Het feit dat een kristal bij het groeien door platte vlakken begrensd wordt, heeft aanleiding gegeven tot de opvatting dat groeien en oplossen door verschillende wetten beheerscht worden. (Verg. de opvatting van WULFF, Inleiding § 3.) Zelfs is de meening geuit, dat een traagheidsweerstand zich tegen het groeien van een kristal zou verzetten. De groei zou dus ophouden, terwijl de oplossing nog oververzadigd is.

Dientengevolge is het niet overbodig de in hoofdstuk I uitgesproken opvatting, dat λ bij groeien en oplossen dezelfde constante is, te toetsen. Het is niet mogelijk het groeien van een kristal in een stroomende oververzadigde oplossing te onderzoeken volgens de in hoofdstuk III beschreven methode. De verandering toch van de concentratie tengevolge van het afzetten van stof op het kristal, zou te gering zijn om te worden waargenomen. Dientengevolge heb ik mij beperkt tot het onderzoek van het groeien van een kristal in een vloeistof in rust, volgens de in hoofdstuk II beschreven methode;

---

[1]) Dit geldt slechts voor voldoende groote oppervlakte-elementen die niet te sterke kromming vertoonen. (Verg. hoofdstuk V.)

in dit geval zal de invloed van de kleine λ onmerkbaar zijn daar het proces zeer langzaam verloopt.

Teneinde het verloop der concentratie in een punt der vloeistof tijdens het groeien te kunnen volgen, werd weder gebruik gemaakt van den refractometer van ABBE.

Dit instrument moet echter niet, zooals voor het onderzoek van het oplossen van een kristal, in omgekeerden stand gebruikt worden. Bij het groeien immers is de concentratie aan het kristal het kleinst en moet dus het kristal boven de oplossing zijn. De halve bol van den refractometer kan zich dus onder de oplossing bevinden.

De uitvoering der waarneming geschiedde op de volgende wijze. Het holle koperen cylindertje, dat ook gebruikt was voor het onderzoek van het oplossen, werd aan eene zijde gesloten door een dekglaasje, dat er met kleefwas aan werd bevestigd. Vervolgens werd het dekglas gelegd op het platte grensvlak van den halven bol van den refractometer, waarop, om totale reflectie uit te sluiten, een weinig monobroomnaphtaline was gebracht. Daarna werd het cylindertje geheel gevuld met een oververzadigde oplossing van kopersulfaat.

Werd nu boven op het cylindertje een kristal geplaatst, zoodat het met een zijner vlakken de opening heel afsloot, dan had aan dit vlak het groeien plaats en de opgeloste stof kon ongestoord opwaarts diffundeeren. Oogenblikkelijk na het aanbrengen van het kristal kon den stand van den refractometer worden afgelezen. De aflezing geschiedde vervolgens gedurende 45 à 50 minuten iedere $2^1/_2$ minuut; daarna werd gewoonlijk nog ruim een uur lang iedere 5 minuten een waarneming gedaan. In tegenstelling met het vroeger besproken geval van het oplossen, kon bij het groeien de concentratie van het begin van het diffusieproces af onafgebroken als functie van den tijd worden gemeten.

Bij de in dit hoofdstuk beschreven proeven wachtte ik gewoonlijk niet tot de stationaire toestand was in-

getreden. Wanneer de oververzadiging aan het dekglas ongeveer het tiende deel van haar oorspronkelijke waarde bij het begin der waarnemingsreeks had bereikt, werden de waarnemingen gestaakt. De stand van den refractometer in den stationairen eindtoestand, d. w. z. in den toestand waarbij de oplossing verzadigd is, kon door extrapolatie met voldoende nauwkeurigheid bepaald worden. Een enkele maal wordt ter contrôle een aflezing na langen tijd, als de toestand stationair was geworden, gedaan. Daarbij bleek dat deze aflezing overeen kwam met de door extrapolatie verkregen waarde.

Wacht men het ontstaan van den stationairen eindtoestand niet af, dan duurt de waarneming belangrijk korter en vermijdt men daardoor de groote fouten, die de verandering van de temperatuur of een geringe verdamping gedurende het lange experiment veroorzaakt.

De waarde van den diffusiecoëfficient werd uit de waarnemingen afgeleid volgens de methode, die in hoofdstuk II § 5 is behandeld. De in § 6 van dat hoofdstuk besproken correcties werden ook voor het geval van het groeien aangebracht.

Bij het onderzoek van het groeien van kristallen doet zich een onvermijdelijke moeilijkheid voor. De oververzadigde oplossing heeft, ook op andere plaatsen dan aan het kristalvlak, steeds neiging tot uitkristalliseeren. Wel was, als de oververzadiging niet te groot was, de oplossing op zich zelf vrij stabiel, doch zoodra de oplossing in aanraking komt met het kristal, treden in vele gevallen kristalkiemen in de vloeistof op.

Het is dan ook wel een hooge eisch te verlangen, dat in een oververzadigde oplossing, die in aanraking wordt gebracht met een kristal, geen kiemen zullen ontstaan. Kiest men de concentratie slechts weinig grooter dan de evenwichtsconcentratie C, dan is het mogelijk het ontstaan van kristalkiemen vrijwel te vermijden.

Toch is de invloed van het ontstaan van kiemen niet zoo groot als men verwachten zou. Wanneer in de

oververzadigde oplossing kiemen ontstaan, zullen deze afmetingen hebben die klein zijn ten opzichte van de afmetingen der cylindrische ruimte waarin zich de oplossing bevindt. Een gevolg hiervan is dat de hoeveelheid stof, die zich op de kiemen afzet, klein zal zijn ten opzichte van de hoeveelheid die zich afzet op het kristalvlak. Om nu een schatting te verkrijgen van den invloed der kiemen op het verloop van het diffusieproces zullen wij ons een toestand denken waarbij de invloed der kiemen zeker veel grooter is dan in werkelijkheid het geval is, en laten zien, dat zelfs dan de invloed der kiemen nog niet overheerschend is.

Men denke zich den cylindermantel, welke de vloeistof begrensd, geheel bedekt met kristalkiemen. Is het aantal kiemen groot genoeg, dan zal aan de cylinder de concentratie de verzadigingswaarde C moeten hebben, daar het groote aantal aanwezige kiemen als het ware een gebogen continu kristalvlak vormen. Wij zullen onderstellen dat in de vloeistof verder geen kiemen aanwezig zijn. [1])

De concentratie hangt in dit geval niet alleen af van den afstand x tot het kristalvlak, maar ook van den afstand r tot den as der cylindrische ruimte. De diffusievergelijking (12) luidt dientengevolge:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right). \quad . \quad . \quad (78)$$

Hierin stellen wij de bijzondere oplossing:

$$c = u\, e^{-\mu t},$$

waarin u een functie is van x en r, terwijl μ een con-

---

[1]) De waarneming leidt tot deze onderstelling; zij leert nl. dat de kiemen zich gewoonlijk verzamelen langs den rand van den cirkelvormigen bodem. Bevonden zich een enkele maal kiemen in het midden van den bodem, dan veroorzaakten deze aanzienlijke concentratie-verschillen in het deel der vloeistof dat in het gezichtsveld der kijker van den refractometer zichtbaar is. De grens die in de kijker zichtbaar is, werd dientengevolge onscherp en de waarneming was verder onmogelijk.

stante is. Ook in het geval dat ons thans bezighoudt, is de kleinste voor μ mogelijke waarde het belangrijkste. Deze waarde toch speelt de hoofdrol als wij theorie en experiment vergelijken (Verg. II, § 5). Wij kunnen ons daarom beperken tot het berekenen van de kleinste waarde van μ.

Door substitutie van de bijzondere oplossing $u\,e^{-\mu t}$ in de diffusievergelijking (78) verkrijgt men voor de functie u de vergelijking:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\mu}{D} u = o.$$

Aan deze vergelijking trachten wij te voldoen door een bijzondere oplossing van den vorm $F(x)\,f(r)$. De functies F en f moeten dan voldoen aan de volgende differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{d^2 F}{d x^2} + \beta^2 F = o. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79a)$$

$$\frac{d^2 f}{d r^2} + \frac{1}{r}\frac{d f}{d r} + \left(\frac{\mu}{D} - \beta^2\right) f = o \; . \quad . \quad (79b)$$

Daar de concentratie c moet voldoen aan de voorwaarden:

$$c = C \text{ voor } x = o.$$

$$\frac{d c}{d x} = o \quad „ \quad x = l.$$

moet F voldoen aan:

$$F = o \text{ [1] voor } x = o.$$

$$\frac{d F}{d x} = o \quad „ \quad x = l.$$

In verband met de differentiaalvergelijking voor F (79a) volgt uit deze condities:

$$\beta = \frac{(2n+1)\pi}{2l}$$

Substitueert men vervolgens de waarde van β in (79b),

---

[1]) De concentratie c kan worden voorgesteld door een uitdrukking van de gedaante $c = C - \Sigma F(x) f(r) e^{-\mu t}$. Als $c = C$ is, moet dus F of f nul zijn.

dan vindt men als oplossing dezer Besselsche differentiaalvergelijking:

$$f(r) = A J_0 \left\{ r \sqrt{\frac{\mu}{D} - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4 l^2}} \right\} \text{ 1)}$$

Aan den cylindermantel moet de concentratie c voldoen aan de voorwaarde:

$c = C$ voor $r = R$ (R = straal van de cylinder).

Dientengevolge moet de functie f(r) voldoen aan de voorwaarde:

$$f(R) = o.$$

Maakt men gebruik van de zooeven gevonden vorm van f, dan vindt men ter bepaling van μ de vergelijking:

$$J_0 \left\{ R \sqrt{\frac{\mu}{D} - \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4 l^2}} \right\} = o.$$

Noemt men ρ_k de k^e wortel der Besselsche functie J_0 dan is dus:

$$R \sqrt{\frac{\mu}{D} - \frac{(2n+1)^2 \mu^2}{4 l^2}} = \rho_k.$$

of:

$$\mu = D \left\{ \frac{(2n+1)^2 \mu^2}{4 l^2} + \frac{\rho_k^2}{R^2} \right\}$$

Aangezien wij de kleinste eigenwaarde μ'_0 zoeken, moet in deze formule $n = o$ en $\rho_k = \rho_0$ gesteld worden. Dus wordt:

$$\mu'_0 = D \left(\frac{\pi^2}{4 l^2} + \frac{\rho_0^2}{R^2} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (80)$$

Vroeger werd voor de kleinste waarde van μ (μ_0) gevonden: (II, § 4)

$$\mu_0 = \frac{D \pi^2}{4 l^2}.$$

Het relatieve bedrag, waarmede de eerste eigenwaarde vergroot wordt tengevolge van het afzetten van kiemen

---

1) Daar c voor $r = 0$ eindig moet zijn, mag de oplossing van (79*b*) de functie Y_0 niet bevatten.

op den wand van den cylinder, wordt uitgedrukt door $\frac{\mu_0' - \mu_0}{\mu_0}$ en bedraagt $\frac{4\rho_0^2 l^2}{\pi^2 R^2}$.

Substitueert men hierin de numerieke waarden der verschillende grootheden, dan blijkt dat tengevolge van genoemden invloed μ_0' 70 % grooter zal zijn dan μ_0. Zelfs in het ongunstigste geval zal dus het diffusieproces nog geen tweemaal sneller plaats hebben dan wanneer er geen kiemen aanwezig zijn. Doch dit ongunstigste geval treedt nooit op, daar de kiemen slechts kleine afmetingen hebben en dientengevolge slechts een kleine fractie van den wand bedekken.

In enkele gevallen bleken zeer veel kiemen te zijn opgetreden. De resultaten van de waarnemingen voor deze gevallen werden òf verworpen òf met een zeer klein gewicht in aanmerking genomen.

De methode is echter tengevolge van de mogelijkheid van kiemvorming bij het uitkristaliseeren minder nauwkeurig dan bij het oplossen. Immers om de kiemvorming zooveel mogelijk te vermijden, moet de concentratie bij het begin van de proef weinig boven de verzadigingsconcentratie zijn. De totale verandering van de concentratie gedurende een waarnemingsreeks is daardoor gering en dus is de instelfout van den refractometer niet klein ten opzichte van de verandering der instelling, die bij elke waarneming moest worden gemeten. De fouten die gemaakt worden bij het instellen en aflezen van den refractometer hebben dus thans een aanzienlijken invloed. Verder kunnen ook de schommelingen der temperatuur aanleiding geven tot groote fouten als de oververzadiging gering is. De verandering van de temperatuur veroorzaakt schommelingen van de verzadigingsconcentratie. Is nu de oververzadiging klein, dan zijn deze schommelingen der concentratie niet te verwaarloozen ten opzichte van de oververzadiging.

Wel was het mogelijk de temperatuur binnen enkele tiende graden constant te houden, maar zelfs dan kunnen

nog de geringe schommelingen der temperatuur bronnen van fouten zijn.

§ 2. *Resultaten der waarnemingen.*

Het groeien van een kristal van kopersulfaat is bestudeerd voor de vlakken [110] en [1$\bar{1}$0]. Bovendien is een enkele waarneming gedaan voor het vlak [1$\bar{1}\bar{1}$].

In verband met de kwesties die in het volgende hoofdstuk besproken zullen worden, is het van groot belang, het gedrag van een kunstmatig vlak bij het groeien te bestudeeren.

Daarom heb ik eenige waarnemingen gedaan met vlakken, geslepen in een richting, ongeveer evenwijdig

Waarnemingen met den refractometer bij groeien.				
	D. 10^7.			
$CuSO_4$ 13° C.	[110]	[1$\bar{1}$0]	[1$\bar{1}\bar{1}$]	Kunstm. vlak
Concentratie 1.05 maal de verzadigingsconcentratie.	23.6	22.1	20.3	27.9
	23.3	19.9		17.4
	19.8	20.7		22.5
	20.9	21.5		
	17.8	25.9		
	16.5	21.5		
Gemiddeld	20.4	21.8	20.3	20.7
Waargenomen bij oplossen	20.5			
Metingen van THOVERT .	21.3			

aan de snijlijn der vlakken [110] en [1$\bar{1}$0] en loodrecht op het eerste dezer vlakken.

De resultaten der waarnemingen zijn vereenigd in bijgaande tabel, waar de diffusiecoëfficienten zijn opgegeven, die uit het verloop der concentratie met den tijd

op de vroeger (II § 5) beschreven wijze zijn afgeleid.

De waarden van D zijn herleid op een temperatuur van 13° en gelden voor een concentratie, die gemiddeld 1.05 C bedraagt. De waarde der diffusieconstante, gevonden bij de proeven van hoofdstuk II en die van THOVERT, zijn ter vergelijking mede in de tabel opgenomen. De beide laatste getallen zijn gereduceerd op een concentratie van 1.05 C.

Bij het berekenen der gemiddelden, in de tabel opgegeven, uit de proeven is aan de waarnemingen een zeker gewicht toegekend. Bij het bepalen van dit gewicht werd vooral aandacht geschonken aan de aanwezigheid van kristalkiemen.

Het gemiddelde van de diffusieconstante bij alle waarnemingen over het groeien bedraagt 21.0×10^{-7}.

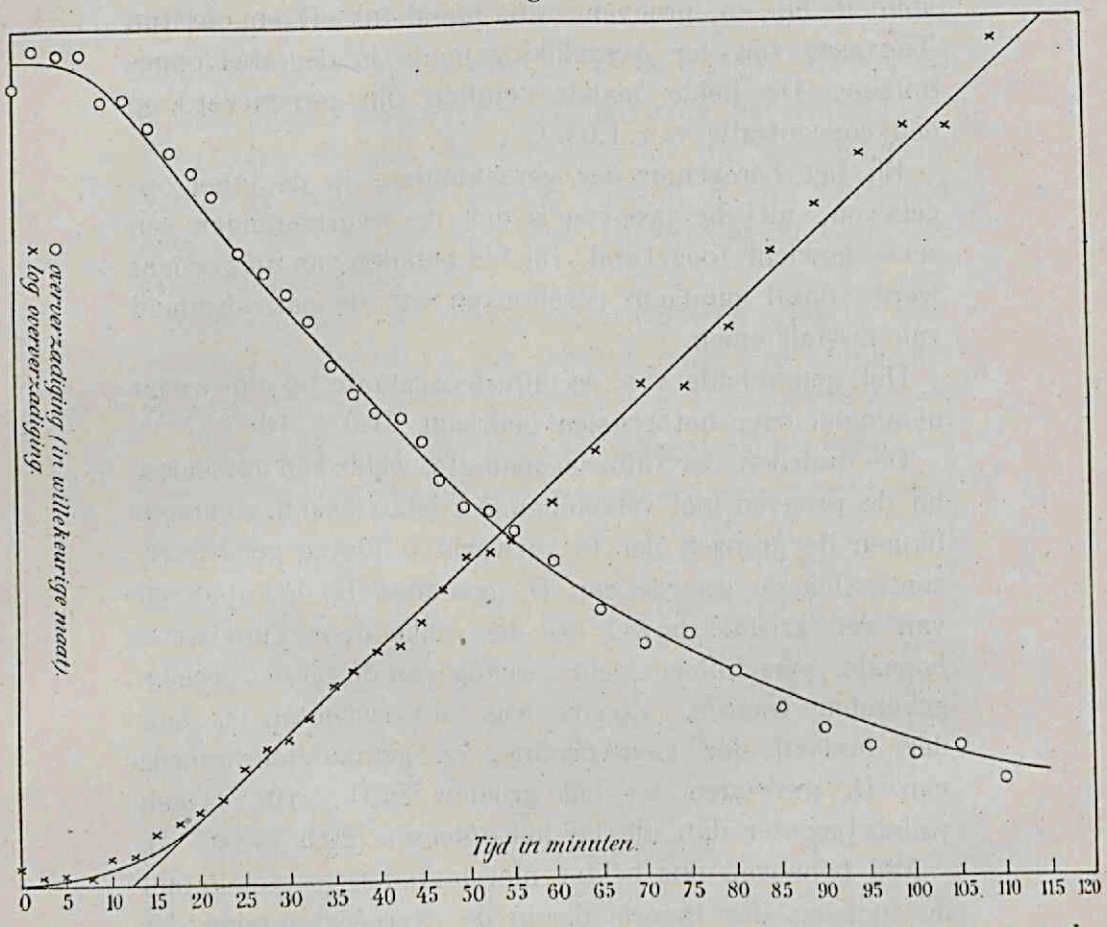
De waarden der diffusieconstante, welke zijn gevonden bij de proeven met verschillende kristalvlakken, stemmen binnen de grenzen der te verwachten fouten goed overeen. Ook de waarde van D, gevonden bij het oplossen van een kristal zoowel als die welke door THOVERT is bepaald, verschillen slechts weinig van de bij het groeien gevonden waarde. Zooals was te verwachten is, door den invloed der kiemvorming, de gemiddelde waarde van D, gevonden bij het groeien (21.0×10^{-7}) een weinig grooter dan die bij het oplossen (20.5×10^{-7}).

Wij behoeven ons echter niet tevreden te stellen met de toetsing der theorie die in de overeenstemming der waarden van de diffusieconstante gelegen is. Zooals reeds in § 1 werd opgemerkt, kan bij de proeven over het uitkristalliseeren het verloop van de concentratie van het begin af gevolgd worden. De theorie en de waarneming kunnen dus thans voor alle tijden met elkaar vergeleken worden. In fig. 2 zijn de waargenomen en de volgens de theorie berekende waarden graphisch voorgesteld.

De cirkeltjes stellen de waargenomen oververzadiging — in willekeurige maat uitgedrukt — voor, als functie

van den tijd, welke in minuten is aangegeven. De metingen zijn ontleend aan de laatste der waarnemingsreeksen met het vlak [1$\bar{1}$0]. De kromme, die door de cirkeltjes

Fig. 2.



is getrokken, stelt de oververzadiging voor zooals die is berekend met behulp van formule (18 b) en met de gevonden waarde der diffusieconstante. Het verloop der concentratie blijkt binnen de waarnemingsfouten overeen te komen met de verwachting op grond der theorie.

In de figuur zijn door kruisjes ook de waarden die voor $-\log \frac{c_1 - C}{c_0 - C}$ zijn waargenomen, weergegeven. De rechte lijn, die in de figuur getrokken is, heeft dienst gedaan om de waarde van de diffusieconstante D te bepalen.

Het kromme stuk, dat aan de rechte lijn aansluit, geeft het verloop van de genoemde grootheid voor het begin van de proef aan.

Een der eigenaardigheden in het verloop der concentratie blijkt uit formule (18 b), die aangeeft dat de concentratie eerst gedurende eenigen tijd slechts zeer weinig afneemt en dan (na ongeveer 10 minuten) snel begint te verminderen. Dit blijkt het duidelijkste wanneer men gebruik maakt van de volgende benaderde uitdrukking:

$$\frac{c_1 - C}{c_0 - C} = 2\,\Theta\left(\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\right) - 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

welke geldt voor kleine waarden van den tijd. [1])

Het is van belang te onderzoeken of het verloop der concentratie in het begin van het diffusieproces evenzeer in overeenstemming met de theorie is, als aan het eind.

Het willekeurig gekozen voorbeeld, dat in fig. 2 grafisch is voorgesteld, is alleen niet voldoende om te beoordeelen of in dit opzicht een voldoende overeenstemming aanwezig is. Daarom heb ik de relatieve oververzadiging met behulp van formule (81) berekend voor de eerste zeven waarnemingen van iedere reeks en de verkregen waarden vergeleken met het gemiddelde der breuk $\frac{c_1 - C}{c_0 - C}$ dat uit de metingen kon worden afgeleid. Bij deze vergelijking bleek, dat de eerste waarneming steeds abnormaal lage waarden voor de concentratie c_1 opleverde. Waarschijnlijk is de toename der concentratie gedurende de eerste minuten van elke waarnemingsreeks slechts schijnbaar en een gevolg van een langzame verandering in de laag monobroomnaphtaline; hetzelfde verschijnsel deed zich althans ook voor als het cylindertje met water was gevuld en niet met een kristal werd afgesloten.

Het gemiddelde der relatieve oververzadiging $\frac{c_1 - C}{c_0 - C}$

---

[1]) Prof. Dr. W. KAPTEYN was zoo vriendelijk mij deze formule mede te deelen.

is gelijk één gesteld bij de tweede waarneming. De eerste waarneming zal dan tengevolge van de genoemde oorzaak een waarde van $\frac{c_1 - C}{c_0 - C}$ opleveren, welke kleiner dan de eenheid is. De volgende tabel geeft de concentraties, die uit de theorie en de waarneming zijn afgeleid:

0	2.5	5	7.5	10	12.5	15	minuten.
0.980	1.000	0.997	0.987	0.962	0.936	0.892	waargenomen.
1.000	1.000	0.999	0.990	0.971	0.940	0.906	berekend.

Behalve de reeds genoemde afwijking gedurende de eerste minuten na het opzetten van het kristal is de overeenstemming van theorie en waarneming zeer bevredigend. Het bestaan van het eigenaardige verloop der concentratie, dat door formule (81) wordt aangegeven en dat in de kromme van fig. 2 is te herkennen, wordt door de proeven quantitatief bevestigd. Wel zijn alle waargenomen getallen een weinig kleiner dan de berekende, doch dit is niet te verwonderen, daar tengevolge van het ontstaan van kristalkiemen in de oververzadigde oplossing de concentratie sneller zal afnemen als men op grond der theorie kan verwachten. Bovendien komt zelfs het grootste verschil tusschen de waargenomen en berekende getallen overeen met een verschil in instelling van den refractometer van slechts $^1/_2$ à $^1/_3$ gedeelte van de gemiddelde instelfout van het instrument.

De waarnemingen bevestigen dus de in § 1 van dit hoofdstuk uitgesproken meening, dat de invloed der constante λ bij het groeien onmerkbaar is, althans als het groeien zoo langzaam plaats heeft als dit het geval is bij de in dit hoofdstuk beschreven proeven.

Er bestaat dus geen grond om aan te nemen, dat

het langzame groeien van een kristal [1]) een proces is dat afhangt van de richting, terwijl ook het feit of het groeiende vlak al of niet een natuurlijk vlak is, geen invloed blijkt te hebben. De speciale grensconditie $\bar{c} = C$ stelt ons in staat de verschijnselen van het groeien van kristallen onder de besproken omstandigheden quantitatief te beschrijven.

---

[1]) De waarnemingen, waarvan de uitkomsten in deze paragraaf zijn medegedeeld, hebben betrekking op kristallen van kopersulfaat. Ook met seignettezout en natriumthiosulfaat heb ik dezelfde proeven gedaan als met kopersulfaat. Bij deze stoffen waren echter de moeilijkheden nog grooter dan bij kopersulfaat, daar de neiging tot vorming van kristalkiemen bij de genoemde stoffen zeer groot is. In hoofdzaak bevestigden echter ook de waarnemingen met deze stoffen de resultaten die met kopersulfaat verkregen waren. Een verschil in gedrag der verschillende vlakken, natuurlijke of kunstmatige, deed zich niet voor.

HOOFDSTUK V.

Invloed der afmetingen en capillaire krachten.

§ 1. *Gedrag van natuurlijke en kunstmatige vlakken bij het oplossen en groeien.*

De waarnemingen, die in de voorgaande hoofdstukken behandeld zijn, hebben betrekking op vrij groote deelen van het oppervlak van een kristal (macroscopische verschijnselen). Thans zullen wij ons bezig houden met de microscopische details van het groeien en oplossen van kristallen.

De ontwikkelde theorie geeft een uitdrukking voor de hoeveelheid stof die per oppervlakte-eenheid van het kristalvlak wordt opgelost of uitkristalliseert. De meening ligt voor de hand dat de opgeloste of afgezette hoeveelheid stof ook voor kleine oppervlakken evenredig met de grootte van het oppervlak is, zoolang slechts hun afmetingen groot zijn ten opzichte van den afstand der atomen in het kristal. [1]) De waarneming leert echter dat onze beschouwingen niet meer gelden voor kleine oppervlakken, wier afmetingen echter nog groot zijn in vergelijking met de afstanden der atomen.

Wij zullen nu overgaan tot een bespreking van de vier gevallen, die zich kunnen voordoen, nl. het oplossen van een kunstmatig en een natuurlijk kristalvlak en het groeien van zulke vlakken.

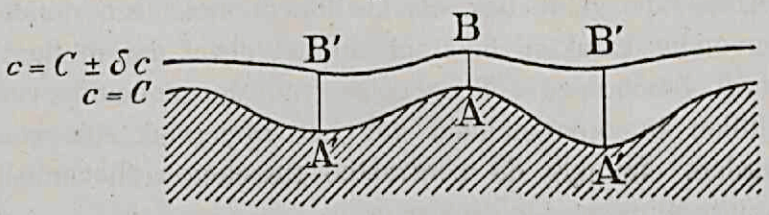
Slijpt men aan een kristal een vlak in een richting, die niet overeenkomt met de richting van een der natuurlijke vlakken en brengt men dit vlak in aanraking met

[1]) Phenomenologische beschouwingen, als de in de vorige hoofdstukken ontwikkelde, verliezen hun geldigheid, wanneer niet veel molekulen bij de verschijnselen in het spel zijn.

een onverzadigde oplossing, dan blijft het, terwijl het oplost, volkomen glad. [1]) Was het vlak min of meer ruw, dan wordt het tengevolge van het oplossen gladder. Heeft het oplossen eenigen tijd plaats gehad, dan blijft het aangeslepen vlak niet plat doch het wordt gekromd; het blijft daarbij echter glad.

Men kan het beschreven gedrag van een aangeslepen vlak eenvoudig verklaren aan de hand van fig. 3. Het kristal (gearceerd) is begrensd door een ruw oppervlak,

Fig. 3.



hetgeen in de figuur is voorgesteld door de gegolfde lijn A′ A A′. [2]) Aan het begrenzende oppervlak is de concentratie, althans bij benadering, gelijk aan de evenwichtsconcentratie C. Men denke zich in de vloeistof een oppervlak waarop de concentratie $c = C - \delta c$ een weinig kleiner is dan de evenwichtsconcentratie C.

Dit oppervlak is voorgesteld door de lijn B′ B B′. In de oppervlakken van gelijke concentratie vindt men de oneffenheden van het kristalvlak terug; zij zijn echter des te minder uitgesproken, naarmate het beschouwde vlak van gelijke concentratie verder van het kristalvlak verwijderd is. Het oppervlak B′ B B′ zal dus in mindere mate dan A′ A A′ gegolfd zijn. Dientengevolge is de afstand A B kleiner dan de afstand A′ B′.

De hoeveelheid stof, welke van een (microscopisch) vlakte-element wordt opgelost, is gegeven door het product

---

[1]) Wij zullen een dergelijk niet natuurlijk vlak verder «aangeslepen vlak» noemen.

[2]) De afmetingen der golven moeten natuurlijk microscopisch klein zijn.

van het oppervlak van het element en de oplossnelheid $-D\frac{\partial c}{\partial \nu}$. De oplossnelheid in de punten A en A′ is resp. $D\frac{\partial c}{AB}$ en $D\frac{\partial c}{A'B'}$. Daar AB kleiner is dan A′B′ is dus de oplossnelheid in het punt A grooter dan die in A′.

Het blijkt dus dat de oplossnelheid de grootste waarde heeft in de punten waar het oppervlak een verhooging heeft (A) en de kleinste waar een holte (A′) aanwezig is.

Hetzelfde geldt ook als de oneffenheid een minder eenvoudig karakter heeft als in het geval dat in fig. 3 wordt beschouwd. Tengevolge van de genoemde verschillen in oplossnelheid zal het oppervlak dus glad worden. Immers de contrasten tusschen verhevenheid en uitholling worden geringer.

De hoeveelheid stof die oplost van een deel van het oppervlak dat groot is ten opzichte van den afstand AA′, is niet gelijkmatig over de microscopische oppervlakte-elementen verdeeld; bij A is de hoeveelheid grooter dan bij A′.

Is echter het oppervlak glad, dan zal het glad blijven en de opgeloste hoeveelheid stof per oppervlakte-eenheid is ook voor microscopische vlakte-elementen gelijk.

De theorie stelt ons dus in staat het gedrag van een aangeslepen (niet natuurlijk) vlak bij het oplossen te verklaren.

De gegeven beschouwingen gelden eveneens voor het oplossen van een natuurlijk vlak. Men zou dus verwachten, dat ook een natuurlijk vlak tengevolge van het oplossen glad zou blijven. De waarneming leert echter dat dit, althans in het eerste stadium van het oplosproces, volstrekt niet het geval is; het gladde natuurlijke vlak wordt ruw door etsfiguren.

Het ontstaan van etsfiguren bewijst dat het oplossen aan het eene microscopische vlakte-element sneller plaats heeft dan aan het andere daarmede congruente element

op hetzelfde vlak. De verschillende elementen van het kristalvlak zijn dus niet identiek. Zelfs op de vlakken van het meest homogene kristal moeten dus plaatselijke afwijkingen — fouten — voorkomen. Deze fouten toch zijn de oorzaak van het ontstaan der etsfiguren. Daar de vorm en oriënteering der etsfiguren samenhangt met de symmetrie der kristalstof, moet een zoodanige samenhang ook bestaan voor de microscopische fouten, die de oorzaak der etsfiguren zijn. Deze opvatting wordt gesteund door het feit dat zichtbare fouten, zooals insluitsels en barsten, dikwijls in verband staan met de structuur der kristalstof.

Blijft een natuurlijk kristalvlak gedurende langen tijd in aanraking met een onverzadigde oplossing, dan verdwijnen tenslotte de etsfiguren. De neiging tot glad worden, welke bij het oplossen altijd bestaat, krijgt de overhand, daar het oplossen het langzaamste plaats heeft in de etsholten.

De etsfiguren op een bepaald vlak hangen met bepaalde richtingen in het kristal samen, welke in verband staan met de natuurlijke vlakken van het kristal. Slijpt men aan een kristal een kunstmatig plat grensvlak, dan kunnen hierop slechts etsfiguren ontstaan als het vlak een richting heeft welke zeer nabij de richting van een natuurlijk vlak is.

Omtrent de microscopische veranderingen, die bij het groeien van een kristal optreden, is nog weinig bekend; zij hebben veel minder de aandacht getrokken dan de veranderingen, die bij het oplossen optreden. Algemeen bekend en waargenomen is alleen, dat in een oververzadigde oplossing de etsfiguren verdwijnen. De hoeveelheid stof die zich op een (vrij groot) oppervlak afzet, wordt dus niet evenredig over de microscopische vlakte-elementen verdeeld; de etsholten ontvangen naar evenredigheid meer stof. Een natuurlijk vlak, dat ruw is door etsfiguren, wordt glad tengevolge van het groeien, en blijft dit ook bij de verdere groei.

Het gedrag van een natuurlijk vlak bij het groeien is geheel in strijd met hetgeen men volgens de theorie der diffusie, zooals die hierboven voor de microscopische verschijnselen is uiteengezet, zou verwachten. In het algemeen zal ook bij het groeien het concentratieverval in A (fig. 3) grooter zijn dan dat in A′; waar een verhevenheid is, wordt dus meer stof afgezet dan in een holte; de oneffenheden van het oppervlak moeten dus meer geprononceerd worden. Het tegendeel wordt echter bij een natuurlijk vlak waargenomen; dit wordt en blijft glad tijdens het groeien. De natuurlijke vlakken van een kristal onderscheiden zich dus van de aangeslepenen door hun gedrag, zoowel bij het oplossen als bij het groeien.

Het gedrag van een natuurlijk vlak bij het groeien kan slechts begrepen worden in verband met de verschijnselen, welke zich voordoen bij het groeien van een aangeslepen vlak. Deze verschijnselen zijn nog weinig bestudeerd.

Ch. Maurin [1]) nam waar, dat een kunstmatig vlak, geslepen in een richting, verschillend van een natuurlijk vlak, bedekt werd met facetten. Had het aangeslepen vlak de richting van een natuurlijk vlak, dan werd het glad.

D. N. Artemiew [2]) heeft een bol, geslepen uit een kristal, korten tijd in een oververzadigde oplossing gebracht. Het oppervlak van den bol werd dof, uitgezonderd op die plaatsen waar het raakvlak de richting heeft van een natuurlijk vlak; hier ontstonden kleine gladde vlakjes. Had het groeien gedurende langeren tijd plaats, dan werden de doffe deelen van het oppervlak grof kristallijn. Of Artemiew het oppervlak der bol microscopisch heeft bestudeerd, is mij niet bekend. Zijn waarnemingen hadden ten doel de symmetrie van het

---

[1]) Journ. d. Phys. 9, p. 208, 1900.
[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. 48, p. 417, 1910.

kristal te bepalen uit de ligging van de glimmende vlakjes, die met de natuurlijke vlakken overeenkomen.

Het dof worden van een kunstmatig grensvlak van een kristal in een oververzadigde oplossing is een verschijnsel [1]) dat van het grootste belang geacht moet worden voor de verklaring van de gedaante der kristallen.

Wij zullen nu de verschijnselen beschrijven die men waarneemt bij het groeien van een aangeslepen kristalvlak. Bij de waarneming moet men zich in sommige gevallen van het microscoop bedienen. Het oppervlak, dat door polijsten eerst glad is gemaakt, blijkt nadat het korten tijd is aangegroeid, niet meer glad te zijn; het is bedekt met oneffenheden. De invloed van fouten in het gepolijste vlak op de oneffenheden is zeer duidelijk merkbaar. Krassen die vóór het aangroeien nauwelijks zichtbaar zijn, doen zich, nadat het kristal met een oververzadigde oplossing in aanraking is geweest, voor als diepe groeven.

Dit verschijnsel is in overeenstemming met de vroeger aan de hand van fig. 3 gegeven beschouwing. Toen hebben wij er reeds op gewezen, dat de minste oneffenheid van het kristalvlak door het groeien duidelijker zichtbaar zal worden. Een volkomen glad vlak zou glad blijven; maar een glad vlak is als het ware in een labielen toestand; de geringste kras wordt door het groeien een diepe groef.

Duurt het aangroeien voort, dan ziet men het oppervlak steeds ruwer worden. Er doet zich dan echter een zeer opmerkelijk feit voor, dat met behulp van de beschouwingen van blz. 121 (fig. 3) niet te verklaren is.

De oneffenheden op het kristal gaan allengs microscopische vlakjes en ribben vertoonen. De richting van deze vlakjes hangt samen met de symmetrie der materie waarop zich de stof afzet. De vlakjes komen voor in

---

[1]) Het dof worden is practisch goed te gebruiken als criterium voor het over- of onverzadigd zijn van een oplossing.

richtingen die door de netstructuur van het aangroeiende kristal op volkomen dezelfde wijze bepaald zijn als de natuurlijke vlakken aan een kristal. Deze oneffenheden van regelmatigen vorm en ligging worden steeds talrijker, zoodat tenslotte het oppervlak geheel bedekt is met kleine natuurlijke vlakjes.

De waarneming leert dus dat de hoeveelheid stof, welke door diffusie aan een groot oppervlak wordt toegevoerd, niet evenredig over de elementen van dit oppervlak wordt verdeeld. De hoeveelheid die de verschillende deelen van het oppervlak krijgen, houdt echter niet uitsluitend verband met de reeds op het oppervlak aanwezige oneffenheden (verg. fig. 3), zij staat ook in verband met de structuur van het kristal. Vlakjes van een bepaalde richting krijgen tengevolge van hun geringe afmeting of hun sterke kromming, per oppervlakte-eenheid meer of minder stof dan andere vlakjes. Wij zullen in § 2 trachten dit feit te verklaren met behulp van capillaire krachten.

Groeit het vlak verder, dan worden de oneffenheden eindelijk zoo groot, dat de grens ook in macroscopisch opzicht niet meer als glad te beschouwen is. In dit stadium zouden de proeven met den refractometer (hoofdstuk IV) een geheel verkeerd resultaat opleveren. Het oppervlak vertoont nu een grofkristallijn uiterlijk. De platte vlakjes nemen steeds toe in grootte en hun aantal neemt af. Het oppervlak is min of meer trapvormig geworden; de richting van de vlakken der trappen komt met die van natuurlijke vlakken overeen.

Bij het verder groeien vermindert het aantal trappen; de treden worden steeds breeder. Tenslotte zijn nog slechts enkele platte vlakken aanwezig die het kristal begrenzen. Het door afslijpen misvormde kristal is geregenereerd.

Kiest men de richting van het aangeslepen vlak geheel willekeurig, dan zijn de verschijnselen zeer ingewikkeld en moeielijk te overzien. Wij zullen daarom een bijzonder geval beschouwen dat vrij eenvoudig is n.l. het geval

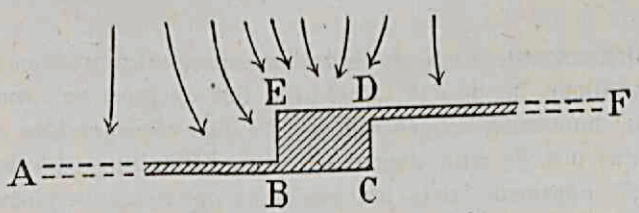
dat het groeiende vlak slechts weinig in richting verschilt van een natuurlijk vlak. Aan de hand van dit bijzondere geval kunnen wij het glad worden en blijven van een natuurlijk vlak bij het groeien begrijpen.

Wanneer men een vlak, in richting weinig van een natuurlijk vlak verschillend, eenigen tijd laat aangroeien, dan maakt het onder het microscoop bezien den indruk uit lamellen te zijn opgebouwd. Deze lamellen zijn op elkaar gestapeld en liggen met hun grillig gevormde randen over elkaar. Men ziet als het ware trappen met zeer breede en lage treden. Het aantal dezer treden blijkt tijdens het groeien af te nemen; de lamellen schijnen met hun randen over elkaar te schuiven.

De volgende hypothese kan tegelijkertijd dit verschijnsel en ook het glad blijven van een natuurlijk kristalvlak bij het groeien verklaren: de hoeveelheid stof, die een macroscopisch oppervlakte-element ontvangt in de nabijheid der smalle opstaande randen der lamellen, wordt niet evenredig over de microscopische vlakte-elementen verdeeld doch de opstaande randen ontvangen meer stof. Dientengevolge zullen de lamellen in tangentieele richting sneller groeien dan in normale. Zij groeien dus over elkaar heen en tenslotte zal de bovenste het geheele vlak bedekken. Het vlak is dan glad geworden.

Men kan zich nu voorstellen dat iets dergelijks ook plaats heeft bij het groeien van een natuurlijk vlak. Zij A C D F het oppervlak van het kristal, dat wij ons onder

Fig. 4.



deze lijn gelegen denken (Fig. 4). Wij zullen nu nagaan hoe men zich kan voorstellen dat de trapvormige oneffenheid in dit vlak tengevolge van het groeien wordt

gewijzigd. Volgens de hier boven uitgesproken onderstelling zal de opgeloste stof tengevolge van de diffusie naar het kristalvlak stroomen, op de wijze zooals die door de pijltjes wordt aangegeven. De opstaande rand D C groeit met een grooter snelheid dan de deelen A B en D F van het kristalvlak [1]). Toch behoeft de hoeveelheid stof die tegen den rand wordt afgezet (B C D E) niet grooter te zijn dan die welke wordt afgezet op de overige deelen van het oppervlak; D C is n.l. klein ten opzichte van A B en D F.

Het is gemakkelijk in te zien dat men met behulp van de aangenomen hypothese het feit kan verklaren, dat een verhevenheid op een natuurlijk vlak bij het uitkristalliseeren verdwijnt [2]). Daartoe behoeft men zich slechts voor te stellen, dat de neiging van de opgeloste stof om zich bij voorkeur op opstaande randen af te zetten genoeg invloed heeft om te verhinderen dat oneffenheden door de diffusie ontstaan (vergelijk de beschouwing in verband met fig. 3). Met behulp van de genoemde hypothese is men dus in staat de vlakke begrenzing der kristallen te verklaren.

§ 2. *Invloed der capillaire krachten.*

Wij zullen thans trachten de in de vorige paragraaf beschreven verschijnselen in verband te brengen met de in het eerste hoofdstuk uiteengezette theorie. In de vorige paragraaf spraken wij van een „neiging" der opgeloste stof om zich bij voorkeur op bepaalde deelen

---

[1]) J. BECKENKAMP heeft reeds de meening uitgesproken (Zeitschr. f. Krystallogr. 36, p. 111, 1902—03) dat de groei van een kristalvlak in hoofdzaak tangentieel is. De hier uiteengezette opvatting komt dus met de zijne overeen in de onderstelling, dat de lineaire snelheid waarmede zich het groeiende oppervlak verplaatst in de richting van de normaal op A B en D F kleiner is dan de snelheid van den rand D C, welke snelheid evenwijdig aan A B en D F is.

[2]) Voor een holte geldt mutatis mutandis hetzelfde; zij wordt dus gevuld.

van het oppervlak af te zetten. Deze uitdrukking moet men natuurlijk niet letterlijk opvatten; wij moeten trachten deze „neiging" met exacte begrippen te verklaren.

Daartoe zullen wij nu overgaan tot een bespreking van de diffusie in een dunne (capillaire) laag welke grenst aan een natuurlijk kristalvlak. Wij zullen onderstellen dat op de opgeloste stof in deze laag een kracht wordt uitgeoefend door het kristal. Deze kracht zal loodrecht staan op het kristalvlak, en alleen afhangen van den afstand tot het vlak, als het vlak groot genoeg is.

Zij $-\Phi(x)$ de potentieele energie [1]) van een molecule van de opgeloste stof op den afstand x van het kristalvlak. Alleen voor een verdunde oplossing zal deze potentieele energie niet van de concentratie afhangen. Om complicaties te vermijden zullen wij ons voorstellen, dat ook de verzadigde oplossing als verdund is te beschouwen.

De functie Φ hangt slechts van x af in de onmiddellijke nabijheid van het kristalvlak; reeds voor een geringe waarde van x zullen wij dus $\Phi(x)$ nul kunnen stellen.

De concentratie c voldoet, wanneer zij alleen van x afhangt, in de capillaire laag aan de diffusievergelijking:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \beta\frac{\partial}{\partial x}\{c\,\Phi'(x)\}^{2}) \quad . \quad . \quad (82)$$

Wij onderzoeken een stationairen toestand, en stellen

---

[1]) Deze potentieele energie maakt deel uit van de capillaire energie der grenslaag van kristal en oplossing.

[2]) De afleiding dezer vergelijking geschiedt als volgt. Door een vlakte-eenheid loodrecht op den X-as stroomt tengevolge der diffusie een hoeveelheid stof gegeven door $-D\frac{\partial c}{\partial x}$. De hoeveelheid die tengevolge van het krachtveld door genoemd vlakte-element stroomt, is evenredig met $\varphi'(x)$, daar dit differentiaalquotient de kracht voorstelt die op een molecule werkt. De totale stroom der opgeloste stof in de richting van den X-as is dus $-D\frac{\partial c}{\partial x} + \beta\varphi'(x)$, waaruit dan verder op de gewone wijze de differentiaalvergelijking (82) volgt.

dus $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$. Deze onderstelling kan voor de capillaire laag zelfs dan ingevoerd worden, wanneer zij voor het macroscopische proces buiten de capillaire laag niet geldt. Het proces in de capillaire laag toch is zoo snel, dat de invloed van een veranderlijkheid van de diffusiestroom buiten de laag op de verschijnselen in de laag geen invloed heeft.

Door integratie volgt uit (82), in de onderstelling dat c onafhankelijk van den tijd is:

$$D\frac{\partial c}{\partial x} - \beta c \phi'(x) = G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (83)$$

Stelt men in (83) $x = \infty$, dan blijkt de constante G de hoeveelheid stof voor te stellen die per vlakte- en tijdseenheid naar het kristal toestroomt. De grootheid G is dus de vroeger (verg. I. § 1) ingevoerde groeisnelheid.

Uit (83) volgt door verdere integratie:

$$c = A\, e^{\frac{\beta \varphi(x)}{D}} + \frac{G}{D} e^{\frac{\beta \varphi(x)}{D}} \int_0^x e^{-\frac{\beta \varphi(x)}{D}} dx.$$

Stelt men in deze oplossing $x = 0$, dan stelt c de concentratie aan het kristalvlak tijdens het oplossen voor. Deze concentratie, die van de capillaire krachten afhangt, noemen wij C_1^*. Deze notatie invoerende verkrijgen wij:

$$c = C_1^* e^{\frac{\beta}{D}\{\varphi(x) - \varphi(0)\}} + \frac{G}{D} e^{\frac{\beta \varphi(x)}{D}} \int_0^x e^{-\frac{\beta \varphi(x)}{D}} dx \quad (84)$$

Laten wij eerst het geval beschouwen dat de groeisnelheid G nul is. Dan is:

$$c = C^* e^{\frac{\beta}{D}\{\varphi(x) - \varphi(0)\}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

Hierin is C^* de concentratie aan de grens van het kristal voor het geval dat de groeisnelheid nul is.

De vergelijking (85) is nu niets anders dan het H-X theorema der statistische mechanica. Zooals bekend is, is de dichtheid der moleculen evenredig met $e^{\frac{N\varphi(x)}{RT}}$,

als N het getal van Avogadro voorstelt en R en T de gebruikelijke beteekenis hebben. Door vergelijking met (85) blijkt dus dat:

$$\beta = \frac{D\,N}{R\,T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (86)$$

Stelt men in (85) $x = \infty$ dan is $\phi(x)$ nul. De concentratie c voor x oneindig wordt dan gelijk aan de verzadigingsconcentratie C die in de waarnemingen optreedt. [1]) Tusschen de concentraties C* en C bestaat dus de betrekking:

$$C = C^* e^{-\frac{\beta \varphi(0)}{D}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85a)$$

Reeds vroeger hebben wij gezien (Inleiding § 4), dat de verzadigingsconcentratie C niet van de richting van het kristalvlak afhangt. In vergelijking (85*a*) kunnen de waarden van C* en $\phi(0)$ van vlak tot vlak verschillen.

De waarde van C is voor alle vlakken, als zij niet zeer kleine afmetingen hebben, gelijk.

Wij zullen nu het geval beschouwen dat de groeisnelheid G niet nul is. De formule (84) kan dan in den vorm:

$$c = C_1^* e^{\frac{\beta}{D}\{\varphi(x) - \varphi(0)\}} - \frac{G}{D} e^{\frac{\beta \varphi(x)}{D}} \int_0^x \left\{1 - e^{-\frac{\beta \varphi(x)}{D}}\right\} dx + \frac{G}{D}\, x\, e^{\frac{\beta}{D}\varphi(x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (84a)$$

gebracht worden.

De concentratie C_1^* is niet gelijk aan de concentratie C* welke aan het oppervlak van het kristal bestaat als

---

[1]) De concentratie C* kan niet op de gewone wijze worden waargenomen. H. A. Miers (Zeitschr. f. Krystallogr. 39, p. 253, 1904-05) heeft getracht de concentratie aan het oppervlak van een kristal te meten door licht te laten invallen op het grensvlak van een kristal van uit het kristal zelf. Dan had totale reflectie plaats tegen de oplossing. De door hem verkregen waarde der concentratie is waarschijnlijk een gemiddelde der concentraties in de capillaire laag en kan een denkbeeld geven van de waarde der concentratie C*.

de groeisnelheid nul is. Tusschen deze grootheden bestaat een verband dat analoog is aan het verband tusschen de grensconcentratie c en C in de „macroscopische" theorie; de concentratie C_1^* zal C^* overtreffen met een bedrag dat evenredig met de groeisnelheid G is, (Verg. (6)) zoodat de betrekking:

$$C_1^* = C^* + \omega' G \quad . \quad . \quad . \quad , \quad . \quad (87)$$

bestaat.

De kinetische beschouwingen in hoofdstuk I § 3 leveren feitelijk de constante ω', niet ω gelijk daar is aangenomen. De constante ω' treedt op in de betrekking (87) die een verband tusschen de microscopische of „ware" concentraties aan de grens geeft.

Wij substitueeren nu de betrekking (87) in de vergelijking (84*a*) en maken daarna x zoo groot, dat $\Phi(x)$ nul gesteld mag worden. De concentratie c die we op deze wijze vinden, is de concentratie in een punt in de nabijheid van het kristalvlak doch op een zóo grooten afstand dat de invloed der capillaire krachten in dat punt onmerkbaar is. Voor de concentratie in een zoodanig punt vinden wij uit (84*a*) en (87):

$$c = C + G\omega' e^{-\frac{\beta\varphi(0)}{D}} - \frac{G}{D}\int_0^{\infty}\left\{1 - e^{-\frac{\beta\varphi(x)}{D}}\right\}dx + \frac{G}{D}x \quad (88)\ ^1)$$

De grensconditie (6) luidt:

$$\bar{c} = C + \omega G \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Om (88) met deze grensconditie te kunnen vergelijken, merken wij op dat volgens de „makroscopische" beschouwing de concentratie op een kleinen afstand van het kristalvlak is gegeven door:

$$c = \bar{c} + x\frac{\overline{\partial c}}{\partial x} = \bar{c} + \frac{G}{D}x.$$

Vergelijkt men dit met (88), dan ziet men de „micros-

---

[1]) Als bovenste grens van de integraal kan men, gelijk men gemakkelijk ziet, ∞ in plaats van x nemen.

copische" beteekenis der grootheid $\bar{c}$ uit de „macroscopische" theorie.

Men vindt nl.:

$$\bar{c} = C + G\omega' e^{-\frac{\beta\varphi(0)}{D}} - \frac{G}{D}\int_0^\infty \left\{1 - e^{-\frac{\beta\varphi(x)}{D}}\right\} dx \quad (89)$$

Deze vergelijking heeft nu juist dezelfde gedaante als de vergelijking (6). De factor waarmede in beide vergelijkingen G vermenigvuldigd wordt, moet dus gelijk zijn. Men vindt voor deze factor:

$$\omega = \omega' e^{-\frac{\beta\varphi(0)}{D}} - \frac{1}{D}\int_0^\infty \left\{1 - e^{-\frac{\beta\varphi(x)}{D}}\right\} dx \quad (90)$$

Feitelijk is het de in deze vergelijking voorkomende grootheid ω' die bepaald door de formule (11*b*) welke ω met de plakkans in een eenvoudig verband brengt. Het resultaat van de aanwezigheid van het capillaire krachtveld is dus dat de experimenteel bepaalde grootheid ω niet op zoo eenvoudige wijze met de plakkans ε in verband staat als werd aangenomen. [1]) Zoolang echter de afmetingen der ruimte, waarin de diffusie plaats heeft, groot zijn ten opzichte van de dikte der laag, waarin de capillaire krachten een merkbare waarde hebben, behoudt de grensconditie denzelfden vorm (89) als voor het geval, dat van de capillaire werkingen wordt afgezien. (Verg. (6)).

Wij moeten nu overgaan tot het bespreken van den invloed van het capillaire krachtveld wanneer het kristal niet door één plat vlak doch door vele kleine platte vlakjes of door een sterk gebogen oppervlak wordt begrensd. [2])

---

[1]) Daar de door MIERS (l. c.) waargenomen concentratie bij verschillende stoffen nooit aanzienlijk verschilde van de verzadigingsconcentratie C, is het waarschijnlijk dat de invloed der capillaire krachten niet zoo groot is dat de orde van grootte van ω en ω' verschillend is.

[2]) Een verklaring van het glad blijven van een natuurlijk kristalvlak tijdens het uitkristalliseeren moet samenhangen met het gedrag van een oneffen vlak. Het vlak blijft immers glad, omdat oneffenheden, die zeker aanwezig zullen zijn, tengevolge van het groeien verdwijnen.

In dit geval kan het vlak beschouwd worden als een verzameling van kleine kristallen; de gemiddelde absolute waarde der kromming is groot. Wij kunnen dus eerst nagaan hoe de concentratie in de nabijheid van een klein kristal van de plaats afhangt.

Voor kleine kristallen neemt de oplosbaarheid toe als de afmetingen afnemen. Dit kan verklaard worden door aan te nemen dat de potentieele energie Φ van een molecule der opgeloste stof in een punt in de nabijheid van een klein kristalvlakje kleiner is dan in een punt, gelegen op denzelfden afstand van een groot vlak van hetzelfde kristallografisch karakter. De totale potentieele energie Φ van een molecule bestaat uit bijdragen, die afkomstig zijn van de verschillende volume-elementen van het kristal. Hoe kleiner de afmetingen van een kristal zijn, des te meer zal de verzadigingsconcentratie C naderen tot de „ware" grensconcentratie C*. (Verg. (85a)). Op deze wijze kan men beprijpen dat de oplosbaarheid van een kristalvlak van de afmetingen afhangt, terwijl de toestand van het kristalvlak zelf geheel of bijna geheel onafhankelijk van die afmetingen is. [1])

In de onmiddellijke nabijheid van de ribben, die een kristalvlak begrenzen, zal het ruimtenet, waarin de atomen gerangschikt zijn, gedeformeerd zijn; de „ware" grensconcentratie C* zal daar dus een andere waarde hebben dan in een punt van het vlak dat verder van de ribbe verwijderd is. Deze deformatie zal zich slechts doen gevoelen tot op een afstand van de ribben die niet groot is ten opzichte van den afstand der atomen in het kristal. De afmetingen der kristallen of kristalvlakken die bij experimenten optreden, zijn altijd zeer groot ten opzichte van den afstand der atomen; bij de discussie der verschijnselen is dus de veranderlijkheid

---

[1]) Het denkbeeld om dit feit plausibel te maken door het aannemen van een adsorbtie der opgeloste stof aan het kristalvlak, dank ik aan Prof. Dr. W. H. JULIUS.

van C* met de plaats op het kristalvlak en met de afmetingen van het vlak te verwaarloozen. Wij zullen C* moeten beschouwen als een grootheid, die slechts afhangt van de richting van het grensvlak ten opzichte van de kristallografische assen. [1])

Denken wij ons nu een kristalvlak waarop onregelmatige oneffenheden aanwezig zijn, waarvan de lineaire afmetingen van dezelfde orde van grootte zijn als die waarbij een kristalletje een merkbare toename der oplosbaarheid vertoont. Het capillaire krachtveld zal nu geheel anders zijn dan voor een plat vlak. Is in de nabijheid van een punt het oppervlak van het kristal niet vlak doch sterk gekromd, dan zal de superpositie der krachtvelden, afkomstig van de omgeving van het beschouwde punt, afhangen van de gedaante van het oppervlak. De vorm van het oppervlak beinvloed dus niet alleen direct, doch ook indirect door tusschenkomst van de capillaire krachten, de wijze waarop de kristalstof over de elementen van microscopische grootte verdeeld wordt.

In het onderhavige geval heeft het verschil der „ware" grensconcentratie C* voor vlakken van verschillende richting of dus kristallografisch karakter een grooten invloed. De waarde van C* kan voor twee naast elkaar gelegen kleine vlakjes een groot verschil vertoonen; dientengevolge kan het eene vlakje sneller groeien dan het andere.

Onze beschouwingen leeren dus, dat de stof bij het afzetten over de verschillende microscopische elementen niet gelijkmatig verdeeld wordt, doch dat de wijze van verdeeling van het kristallografisch karakter van de genoemde elementen afhangt.

Hierdoor kan men dan vervolgens de verschijnselen verklaren, die zich bij het groeien [2]) van natuurlijke en

---

[1]) Het valt te betwijfelen of C* ook voor aangeslepen vlakken beteekenis heeft.

[2]) Ook het ontstaan van etsfiguren is natuurlijk met behulp van het bovenstaande te begrijpen.

ook van aangeslepen vlakken voordoen. (Verg. § 1 van dit hoofdstuk).

Door aan te nemen dat er in de onmiddellijke nabijheid van een kristalvlak een krachtveld bestaat en dat de „ware" grensconcentratie C* van de richting van het kristalvlak afhangt, is het mogelijk, een qualitatieve verklaring te geven van de toename der oplosbaarheid van een kristal met zeer kleine lineaire afmetingen.

De thermodynamica is in staat deze toename der oplosbaarheid te verklaren door de capillaire energie in aanmerking te nemen. Deze energie moet dus samenhangen met de concentratie C* en de potentieele energie Φ. Wij kunnen de in dit hoofdstuk besproken verschijnselen dus ook opvatten als gevolgen van het bestaan van capillaire invloeden, die zich doen gevoelen waar sterke krommingen of geringe lineaire dimensies aanwezig zijn. De samenhang van de grootheden C* en Φ eenerzijds en van de capillaire constanten anderzijds is nog niet bekend. Een theorie van het verband dat tusschen deze grootheden bestaat, zou ook een verklaring moeten kunnen geven van de scherpe ribben en hoekpunten die bij de kristallijne stof steeds aanwezig zijn. Voor zoover de verschijnselen bij het groeien en oplossen van kristallen niet te beschrijven zijn op de eenvoudige in hoofdstuk I uiteengezette wijze, kunnen zij verklaard worden door de capillaire werkingen aan de grens van oplossing en kristal in aanmerking te nemen. De capillaire constanten bepalen echter niet op een zoo directe wijze den vorm van een kristal, als dit het geval zou moeten zijn volgens de theorie van Curie (Verg. Inleiding § 3).

De in dit hoofdstuk uiteengezette denkbeelden moeten slechts als een eerste poging worden beschouwd om de waargenomen verschijnselen qualitatief te verklaren. Zij zullen verder als basis van een quantitatieve theorie moeten dienst doen.

SAMENVATTING.

Bij het oplossen of groeien van een kristal zal de concentratie der opgeloste stof moeten voldoen aan een gegeneraliseerde diffusievergelijking, terwijl aan het oppervlak van het kristal een bepaalde grensvoorwaarde geldt. Differentiaalvergelijking en grensvoorwaarde bepalen de concentratie en dientengevolge ook de oplos-(groei-)-snelheid als functie van den tijd.

De grensvoorwaarde bevat constanten, die karakteristiek zijn voor het kristal. Een van deze constanten (λ) staat in verband met de kans (ε) dat een molecule blijft kleven aan een kristalvlak als het er tegen botst.

Een methode is uiteengezet om het oplossen en groeien in een vloeistof in rust te bestudeeren. Het verloop der concentratie met den tijd werd gemeten en bleek overeen te stemmen met de uitkomst der theorie in de onderstelling, dat de oplossing aan het kristalvlak verzadigd is.

Het oplossen van een kristal in een stroomende vloeistof kon quantitatief onderzocht worden. Daartoe moest de snelheid der vloeistof als functie van de plaats bekend zijn. Het resultaat der waarneming maakt het waarschijnlijk, dat tijdens het oplossen een geringe onderverzadiging aan het kristalvlak bestaat. Met een geschikt gekozen zeer kleine waarde van de plakkans ε kon het verschijnsel van het oplossen quantitatief door de theorie beschreven worden.

De quantitatieve proeven zijn bijna uitsluitend met kopersulfaat uitgevoerd. Er is geen reden om te onderstellen, dat andere stoffen in hun gedrag van kopersulfaat zullen afwijken. Experimenten met andere stoffen uitgevoerd, zullen hoogstwaarschijnlijk tot hetzelfde

resultaat voeren. Enkele voorloopige proeven bevestigden dit vermoeden ten volle.

De microscopische structuur van het oppervlak van een kristal is bestudeerd tijdens het oplossen en groeien. De daarbij optredende verschijnselen kunnen een qualitatieve verklaring geven van de veelvlakkige begrenzing der kristallen. Op hun beurt kunnen zij verklaard worden door te onderstellen, dat de opgeloste stof krachten ondervindt van het kristal, die van het kristallografisch karakter van het vlak dat men beschouwt, afhangen. Dit krachtveld staat in verband met de capillaire constanten der kristalvlakken.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

1.

Het oplossen en groeien van een kristal in een oplossing kan beschreven worden met behulp van een differentiaalvergelijking met grensvoorwaarden.

2.

Tijdens het oplossen (resp. groeien) van een kristal bestaat aan het oppervlak een onder- (over-) verzadiging, die evenredig is met de oplossnelheid (groeisnelheid). De invloed dezer onder- (over-) verzadiging op het oplosproces (groeiproces) is gewoonlijk gering.

3.

Een natuurlijk kristalvlak wordt ruw bij het oplossen en glad bij het groeien. Dit verschijnsel wordt veroorzaakt door capillaire krachten.

Een kunstmatige vlak wordt glad bij het oplossen en ruw bij het groeien.

Beide verschijnselen zijn van groot belang voor de verklaring van de gedaante der kristallen.

4.

Het is niet inconsequent de verschuivingswet van WIEN, al wordt die afgeleid uit de klassieke electrodynamica, te gebruiken als een der grondslagen van de quantentheorie der straling.

5.

Bij de condensatie van oververzadigde dampen spelen toevallige dichtheidsafwijkingen een grooten rol.

6.

De plaats van het zwaartepunt van een dispersielijn is een functie van haar sterkte en hangt bovendien af van de omstandigheden, waaronder de lijn ontstaat en wordt waargenomen.

7.

Wanneer men de aanwezigheid onderstelt van oorzaken, die op de zon de werking van de zwaartekracht gedeeltelijk opheffen, moet men bedenken, dat de zonneschijf geen meetbare afplatting vertoont.

8.

Etsfiguren worden veroorzaakt door fouten in het kristal.

9.

De gebruikelijke methode, waarop het uitvlokken van solen wordt waargenomen, kan slechts qualitatieve resultaten leveren.

H. R. KRUYT en JAC. VAN DER SPEK, Kon. Acad. v. Wet, Amsterdam, 23, p. 1104, 1915.
JAC. VAN DER SPEK, Dissertatie, Utrecht, 1918, p. 13.

10.

Het nut van een oplossing eener gewone differentiaalvergelijking door quadraturen is niet evenredig met de moeite welke men zich geeft om haar te verkrijgen.

11.

Het feit, dat het totale licht van alle sterren slechts gering is, behoeft niet verklaard te worden.

12.

Hoewel het eenigen zin heeft te eischen, dat men een meetkundige constructie uitsluitend met passer en liniaal uitvoere, moet men aan dien eisch niet te veel waarde hechten.