



Lichtabsorptie en hydratatie in electrolyten

<https://hdl.handle.net/1874/293058>

LICHTABSORPTIE
EN HYDRATATIE IN ELECTROLYTEN

Diss.
Utrecht

1929

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3969 4371

1

LICHTABSORPTIE EN HYDRATATIE IN ELECTROLYTEN

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. H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAA
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 11 MAART 1929,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

HUGO, ANNE, CORNELIS
DENIER VAN DER GON
GEBOREN TE UTRECHT.



Aan mijn Ouders
Aan mijn Vrouw

Hooggeleerde *Ornstein*, Hooggeachte Promotor, wanneer ik bij het afsluiten van dit proefschrift weer naga, wat Gij voor mij geweest zijt gedurende den tijd, dat ik Uw assistent was, rijzen bij mij slechts gevoelens van dankbaarheid en waardeering jegens U en als leermeester en als mensch.

Het is dan ook niet zonder reden geweest, dat ik U heb gevraagd, om in een tijd, dat Gij krachtens Uw functie in hoofdzak op experimenteel gebied leiding zijt gaan geven, onder Uw toezicht dit theoretisch georiënteerd proefschrift te mogen schrijven.

De vrijheid, die Gij mij daarbij gelaten hebt, gedenk ik even gaarne als de aanwijzingen, die ik kreeg, zoodra het noodig was om richting aan mijn gedachten te geven.

De zich gaandeweg uitbreidende arbeidsgemeenschap van het Utrechtsch Fysisch Laboratorium kon alleen onder een leiding als de Uwe tot de levende eenheid worden, die zij is, en waaraan ik immer de prettigste herinnering zal blijven behouden.

Hooggeleerde *Julius*, bij mijn eerste studies in de Physica hebt Gij den weg gewezen — Uw fijne geest blijve mij tot voorbeeld strekken.

Hooggeleerde *Moll*, de uren, die ik onder Uw voortreffelijke leiding heb mogen werken, leven in mijn herinnering voort niet alleen als hoogst nuttig — ik ondervind bijna dagelijks wat het beduidt U als leermeester in het experiment te hebben gehad — maar daarnaast in even groote mate als aangenaam en ontwikkelend.

Aan alle ander Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige faculteit, die tot mijn wetenschappelijke vorming bijdroegen, betuig ik mijn dank daarvoor.

Ten slotte dank ik mijn Vrienden van het Utrechtsch Fysisch Laboratorium voor de ondervonden kameraadschappelijke samenwerking.

Korte samenvatting van den Inhoud.

	pag.
Hoofdstuk I. Een overzicht wordt gegeven van de voornaamste resultaten van lichtabsorptiemetingen in het ultraviolet aan opgeloste Halogeniden, terwijl besproken worden enkele met het te behandelen probleem samenhangende publicaties van theoretischen aard, in hoofdzaak gaande over hydratatie	9
Hoofdstuk II. Met behulp van een kringproces wordt de hydratatie-energie (W) van opgeloste Alkali-halogeniden gevonden (Fajans). Door vergelijking van de uit bovenbedoelde metingen afgeleide absorptie-energieën (A) met de electronenaffiniteiten (E) wordt onderzocht, of de hypothese, dat de bij opgeloste Halogeniden voorkomende absorptieband ($\lambda = \pm 3000 \text{ \AA}$) veroorzaakt wordt door verwijdering van het valentie-electron uit het anion, reden van bestaan heeft. Dit blijkt het geval te zijn .	18
Hoofdstuk III. De hydratatie-energie (C) van het afgesplitste electron wordt ingevoerd, en de vergelijking $W - C = A - E$ opgesteld, waarin W de (volgens Fajans berekende) hydratatie-energie van het anion is. Hieruit volgt voor C ongeveer 70 Kcal per „gramelectron”. De voor opgeloste Alkali-, Aardalkali- en Halogeen-ionen aldus verkregen waarden worden getoetst aan de bekende ionenstralen . . .	23
Hoofdstuk IV bevat beschouwingen over ionenvolume en electrostrictie.	28
De uitkomsten worden in	
Hoofdstuk V gebruikt voor het berekenen van de absorptie-energieën (A) van opgeloste éénwaardige kationen, waarvoor moet gelden $W' - W'' - C = A - I$, waarin het aantal accenten bij de hydratatie-energieën de ionenlading en I de bekende ionisatie-energieën aangeven . . .	36

	In	pag.
Hoofdstuk VI	wordt, aan de hand van beschouwingen van Debye over den invloed van vaste en deformeerbare dipolen in de moleculen op de diëlectrische constante aangetoond, dat, voor het geval de bindingsconstante van laatstbedoelde dipolensoort afhangt van den stand van het molecuul in het veld, een merkbare vervorming van de curve van Langevin kan optreden. In verband met nog andere effecten lijkt het dan bij water wel geoorloofd, om deze curve zelfs bij sterkere velden door de raaklijn in den oorsprong te vervangen. Stelt men nog de bindingsconstante van de deformeerbare dipool onafhankelijk van de veldsterkte, dan kan men zich het samenstel van beide dipolen wel vervangen denken door een enkele „quasi-elastische”. . . .	39
Hoofdstuk VII	Dit resultaat wordt in gebruik bij het berekenen van den onderlingen invloed der dipolen in velden van radiale structuur (ionenvelden), waarvoor de bekende uitdrukking $\frac{4\pi P}{3}$ niet kan gelden. De dipolen der watermoleculen worden daarbij gerangschikt gedacht in de netpunten van een ruimterooster, terwijl in hun midden op twee verschillende manieren (gevallen A en B) een ion geplaatst is.	53
Hoofdstuk VIII	Uit de voorwaarde, dat de potentieele energie der dipolen een minimum is, volgen in de hydratatie-energieën der ionen, welke (in verband met Hoofdstuk IV) bevredigend kloppen met de in Hoofdstuk III gevonden waarden. Tenslotte wordt o.m. aangetoond, dat uit de aanwezigheid van een ion niet noodzakelijk een electrostrictie van het oplosmiddel behoeft te volgen, hetgeen enkele in Hoofdstuk IV gevonden resultaten verduidelijkt	61

HOOFDSTUK I.

Kort literatuuroverzicht.

De groote hoeveelheid waarnemingsmateriaal, die verzameld is op het gebied van lichtabsorptie in oplossingen van anorganische stoffen, is, door haar geringen samenhang niet buitengewoon geschikt om een overzicht te verkrijgen en lijnen te ontdekken, volgens welke de absorptie zich gedraagt. Vele onderzoekers hielden zich bezig met chemisch niet-eenvoudige stoffen, terwijl toch reeds de minder samengestelde in oplossing niet in enkelvoudige ionen uiteenvallen, doch complexen vormen, waarvan samenstelling en concentratie dikwijls slechts vermoed worden.

Nu is het voor theoretische beschouwingen noodzakelijk, dat men van waarnemingen met de allereenvoudigste stoffen uitgaat, waarbij dan — zooals hierna geschieden zal — naast het waarnemingsmateriaal enkele misschien eenigszins willekeurige onderstellingen omtrent de veroorzakers der absorptie in zekere spectraalgebieden tot uitgangspunt zullen moeten dienen.

Voor wat betreft de Alkali- en Aardalkalihalogeniden, tot welke stoffen wij ons zullen beperken, zijn voor het ultraviolette gebied beschikbaar waarnemingen van P. J. Brannigan en A. K. Macbeth 1), F. H. Getman 2), L. A. Müller 3), G. M. Pool 4) en voorts nog enkele sporadisch verspreide gegevens.

Bijdragen van theoretischen aard op het gebied van hydratatie van opgeloste ionen, die in nauw verband staan met het hieronder te behandelen probleem, verschenen verder o.a. van

-
- 1) The Quantitative Absorption of Light bij Simple Inorg. Substances. J. Chem. Soc. 109 II, 1277, 1916.
 - 2) Abs. of U. V. Light by Inorg. Halides. J. Phys. Chem. 29 II, 853, 1925.
 - 3) Abs. Spektren der Alk. Halogeniden in wäss. Lösung u. im Dampf. Ann. d. Phys. (4) 82, 39, 1927.
 - 4) Quant. Absorptiebepaling in het ultraviolet. Diss. Utrecht 1925.

K. Fajans en G. Joos 5), K. Fajans 6), 7), 8), 9), A. Gyemant 10) en J. Webb 11). Een korte bespreking van den inhoud dezer bijdragen moge hieronder volgen 12).

ad 1) tot en met 4). De waarnemingen der genoemde onderzoekers bestrijken alle ongeveer hetzelfde golflengtegebied, n.l. het „nabije” ultraviolet van $\pm 4000 \text{ \AA}$ tot $\pm 2200 \text{ \AA}$.

De resultaten van Brannigan en Macbeth 1) en die van Getman 2) stemmen zeer goed overeen. Van de acht door dezen laatsten onderzochte Aardalkalichloriden vertoonen zeker vier 13) een absorptieband bij $\lambda = \pm 2700 \text{ \AA}$, welke band de beide eerstgenoemde onderzoekers eveneens vonden bij de Alkalichloriden LiCl, NaCl, RbCl en ook bij HCl.

Beschouwt men de absorptiecurven van Getman, dan blijkt, dat het niet constateeren van een band bij genoemde golflengte geen reden is om te onderstellen, dat deze bij de andere vier Door Getman onderzochte Chloriden 14) zon ontbreken. De hier bedoelde absorptieband ligt n.l. bij alle onderzochte zouten op den uitlooper van een groot absorptiegebied, dat zich aan den kant van kleinere golflengten uitstrekt, en waarvan de top vermoedelijk beneden $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ ligt. De intensiteit van deze laatstbedoelde absorptie varieert blijkbaar niet slechts met de concentratie, doch ook met het metaalion. Zij kon zóó groot zijn, dat de band bij $\lambda = 2700 \text{ \AA}$ niet meer te constateeren valt. Inderdaad is, bij de curven van drie van de vier bedoelde zouten 14), veel voor deze opvatting te zeggen. Trouwens Pool vindt

-
- 5) Molrefraktion v. Ionen u. Molek. im Lichte der Atomstruktur. Z.S. f. Phys. 23, I, 1924.
 - 6) Ueber Hydratationswärme Gasf. Atomionen. Verh. D.P.G. 21, 549, 1919.
 - 7) Löslichkeit u. Ionisation vom Standpunkte der Atomstruktur. Naturwiss. 9, 729, 1821.
 - 8) Struktur u. Deform. der Elektronenhüllen in ihrer Bedeutung für die Chem. u. Opt. Eigenschaften Anorg. Verb. Naturwiss. 11, 165, 1923.
 - 9) Volumen u. Hydr.wärme der Ionen. Z.S. f. Phys. 1, 45, 1919.
 - 10) Die Hydratation der Ionen. Z.S. f. Phys. 30, 240, 1924.
 - 11) The free energy of hydration of ions and the electrostriction of the solvent. J. Am. Chem. Soc. 1926 II, 2589.
 - 12) Er zal verderop naar de hier en elders aangehaalde schrijvers verwezen worden door middel van de nummers der noten.
 - 13) n.l. CaCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , SrCl_2 — ook AlCl_3 .
 - 14) n.l. BaCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , CuCl_2 .

bij BaCl_2 de absorptieband wél bij een iets meer geconcentreerde oplossing ⁴⁾ dan Getman onderzocht. Hieruit zou dan kunnen volgen, dat de uitlooper van het zooveen bedoelde groote absorptiegebied zich bij deze concentratie teruggetrokken had.

Getman schrijft de gevonden absorptieband *niet* toe aan het aan alle oplossingen gemeenzame Cl^- -ion, en wel op grond van het volgende experiment met een CaCl_2 oplossing: bij lichtdoorgang door een 2 c.m. dikke absorbeerende vloeistoflaag, welke bijna verzadigd is, resp. een 6 c.m. dikke laag, waarvan de concentratie een derde bedraagt van de eerst gebezigde, en waarbij dus de hoeveelheid absorbeerende stof dezelfde gebleven is, blijkt in het eerste geval de absorptie bij $2700 \text{ \AA}$ groter dan in het tweede. Hij geeft voor beide gevallen de absorptiecurve. De helling van het groote absorptiegebied is betrekkelijk steil.

Het verschijnsel van het sterker worden van den band bij $2700 \text{ \AA}$ kan echter ook geheel verklaard worden uit de onderstelling, dat de *andere* absorptie toeneemt, zoodat daardoor eerstbedoelde band, die daarop gesuperponeerd ligt, „opgeheven” wordt.

Het verloop van de curve laat ruimte voor beide opvattingen; bij de laatste onderstelling echter mag men de moleculaire extinctiecoëfficiënt behoorende bij den band van $2700 \text{ \AA}$ constant onderstellen, zelfs wel *kleiner* wordende met stijgende concentratie.

De plaats van den top verandert daarbij niet.

Brannigan en Macbeth onderzochten de Chloriden van Li, Na en Rb (benevens HCl), de Jodiden van Li, Na, K, Rb en Cs en de Bromiden van NH_4 , Na en K. Zij vonden gemeenschappelijke absorptiemaxima bij $\lambda = \pm 2700$ resp. ± 3570 en $\pm 2800 \text{ \AA}$.

De waarnemingen van Müller ³⁾ zijn — gedeeltelijk — een vervolg op een onderzoek van E. v. Angerer en L. A. Müller ¹⁵⁾ ter bepaling van de electronenaffiniteit der Halogenen uit de dampabsorptie hunner Alkaliverbindingen.

Duidelijke absorptiemaxima konden bij de gebruikte concentraties (0,5 grammol per L.) slechts worden geconstateerd bij NaJ , RbJ en CsCl ($\lambda = \pm 3300$, ± 3300 en $\pm 2950 \text{ \AA}$). Ook hier is de schijnbare afwezigheid van een band bij enkele andere

15) Phys. Z.S. 26, 643, 1925.

zouten ¹⁶⁾ wel te verklaren uit de aanwezigheid van het meerbedeelde groote absorptiegebied. De curven van bijna alle doorgemeten zouten vertoonen bovendien uitbuigingen, welke het vermoeden van de aanwezigheid van een absorptiemaximum kunnen rechtvaardigen.

Ten slotte heeft Pool 4) Aardalkalihalogeniden ¹⁷⁾ op hunne absorptie onderzocht; de Chloriden vertoonen alle een band bij $\pm 2700 \text{ \AA}$, de Bromiden bij $\pm 3025 \text{ \AA}$.

Resumeerende kan, voor wat betreft de Fluoriden, Chloriden, Bromiden en Jodiden der Alkaliën en der Aardalkaliën ¹⁸⁾, onderstaande tabel samengesteld worden.

Absorptiemaxima (in $\text{\AA}$)

Zout	Brann. en Macbeth I	Müller II	Zout	Getman III	Pool IV
NaF		(0,5)			
KF		(0,5)			
LiCl	2680 (4)				
NaCl	2680 (4)	(0,5)	MgCl ₂	2740 (3,0)	2730 (3,7)
KCl		(0,5)	CaCl ₂	2720 (3,6)	2700 (4,6)
RbCl	2680 (4)	(0,5)	SrCl ₂	2740 (2,5)	2710 (2,7)
CsCl		2950 (0,5)	BaCl ₂	(1,17)	2580 (1,4)
NaBr	2800 (2,44)	(0,5)	MgBr ₂		3030 (3,8)
KBr	2800 (1,62)	(0,5)	CaBr ₂		3020 (3,6)
RbBr		(0,5)			
CsBr		(0,5)			
Li J	3570 (3,10)				
NaJ	3570 (5,63)	3300 (0,5)			
KJ	3570 (4,40)	(0,5)			
RbJ	3570 (2,51)	3300 (0,5)			
CsJ	3570 (2,05)				

Voorts volgens
Getman:

ZnCl₂ 2730 (2,3),
CdCl₂ (0,4),
HgCl₂ (0,01),
CuCl₂ (0,15),
AlCl₃ 2650 (0,9)
en volgens

Brann. en Macbeth:
NH₄ Br 2800 (0,44),
HCl 2680 (12).

16) KJ, KCl en RbCl.

17) Mg Cl₂, Ca Cl₂, Sr Cl₂, Ba Cl₂, Mg Br₂, en Ca Br₂.

18) Bij de bepaling van het juiste maximum van absorptie is — voor zoover dat bij de verschillende gegevens mogelijk was — in verband met de aanwezigheid van het grootere absorptiegebied een eenvoudige curven-analyse toegepast.

De gebruikte concentraties (grammol/L.) zijn tusschen haakjes aangegeven. Op de plaatsen, waar wèl een concentratie, doch geen absorptiemaximum is ingevuld, werd geen band geconstateerd.

Het valt moeilijk om een keuze te doen uit de uiteenlopende waarden bij eenzelfde Halogeenverbinding.

Müller schrijft de verschillen tusschen kolom I en II toe aan concentratieverschillen; Pool meent te kunnen aannemen, dat de door Brannigan en Macbeth gevonden waarden bij de Bromiden onjuist zijn.

Opgemerkt wordt nog, dat elk van de hier genoemde onderzoekers bij verbindingen van een zelfde Halogeen het absorptie-maximum bij dezelfde golflengte vindt, zoodat men in de verleiding komt, het eventueel sterk uiteenloopen der resultaten in de kolommen I, II, III en IV aan systematische fouten toe te schrijven.

Uit de intensiteiten der verschillende absorptiebanden zijn bezwaarlijk met zekerheid conclusies te trekken in verband met de concentraties. Bij het voorhanden curvenmateriaal kan men het beste telkens alle zouten met eenzelfde Halogeen met elkaar vergelijken, en deze rangschikken naar stijgende concentratie, daarbij b.v. met P. Debije ¹⁹⁾ volledige dissociatie onderstellend. De concentraties der ionen zijn dan evenredig aan de moleculaire. Men komt dan tot het besluit, dat bij de Chloriden geen bepaald verband tusschen de maximale absorptie en de concentratie bestaat (zie o.a. de waarnemingen van Pool en die van Brannigan en Macbeth), bij de Bromiden stijgt de absorptie met de concentratie, terwijl bij de Jodiden het effect juist tegengesteld is. Ook hier schijnt het bevredigender om deze afhankelijkheid toe te schrijven aan veranderingen in het meer-genoemde groote absorptiegebied, dan aan den hier beschouwden band zelve.

Bij de Fluoriden werd geen band gevonden.

ad ⁵⁾: Uitgaande van een onderstelling van Debije, dat de molrefractie een maat is voor de deformeerbaarheid der electronschalen, worden door Fajans en Joos enkele regels afgeleid, waarnaar de polariseerbaarheid der ionen zich moet gedragen. Zoo neemt de deformatie van het Cl⁻-ion toe met stijgende lading en afnemenden straal van het kation, in dien zin, dat de aanwezigheid van het kation een sterkere binding van de electronen van het anion veroorzaakt. Ook is de deformatie, die Halogeen-

19) P. Debije en E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyse. Phys. Z.S. 24, 185 en 305, 1923. Zie ook pag. 334.

ionen ondergaan tengevolge van de aanwezigheid van een Alkali-ion grootter dan omgekeerd.

De deformeerende werking op de watermoleculen (dipolen) zou slechts in rekening te brengen zijn voor de kationen Li^+ en Na^+ en voor het anion F^- (d.z. de kleinste ionen).

ad ⁶⁾, ⁷⁾, ⁸⁾ en ⁹⁾: De grootte der ionen wordt in verband gebracht met hun hydratatie-energie. Deze laatste neemt toe met kleiner wordenden ionenstraal r_i , hetgeen pleit voor een electrostatistische opvatting van het hydratatieproces. Met behulp van de hypothese, dat de oplosbaarheid van Alkalihalogenen in water een minimum is voor het geval dat de hydratatie-energieën W voor beide ionen eener verbinding even groot zijn, blijkt voor:

Ion	W (Kcal per grammol)	r_i (20)	Ion	W (Kcal per grammol)	r_i (20)
Na^+	98	$0,52 \cdot 10^{-8}$ c.m.	F^-	129	$0,75 \cdot 10^{-8}$ c.m.
K^+	82	0,79	Cl^-	88	0,95
Rb^+	76	0,91	Br^-	79	1,02
Cs^+	72	1,07	I^-	68	1,12

Bij gelijke aantallen electronen in de schalen zijn de volumina der anionen grootter dan die der kationen. Het lijkt dus vrij onwaarschijnlijk, dat in de vijfde kolom grootter waarden voor W voorkomen dan op denzelfden regel in de tweede kolom. Er moet echter in het oog gehouden worden, dat, voornamelijk in kolom 5, een gedeelte uit deformatie-energie bestaat, terwijl bovendien de watermoleculen asymmetrisch gepolariseerd zijn, zoodat de positieve lading dichtter tot een anion dan de negatieve lading tot een kation kan naderen.

Opgemerkt wordt nog, dat de grootte van de electrostrictie van het water bij het oplossen van ionen parallel verloopt met de hydratatie-energie.

ad ¹⁰⁾: Met behulp van de vergelijking van Langevin, aangevende de polarisatie van een discontinu medium als functie van

20) K. Fajans en K. F. Herzfeld, Ionengröße u. Gitterenergie der Alk. Halogeniden. Z.S. f. Phys. 2, 309, 1920.

Volgens Landé 36) zijn deze waarden een weinig te klein. Waar het slechts op vergelijking aankomt, zullen we ze in 't vervolg blijven gebruiken.

de veldsterkte, stelt Gyemant een uitdrukking voor de hydratatie-energie voor één-, twee- en driewaardige ionen. De ionenstraal treedt daarbij als parameter op.

Tegen het werk van dezen schrijver is het bezwaar in te brengen, dat er geen rekening wordt gehouden met de inhomogeniteit van het veld. De in de gebruikte formules voorkomenden vorm

$$E + \frac{4\pi}{3} P$$

is, zooals bekend, afgeleid voor het geval van een homogeen veld 21). De term $\frac{4\pi}{3} P$ stelt daarin voor het veld, opgewekt door een medium bestaande uit dipolen met gelijk en evenwijdig moment, d.w.z. met homogene polarisatie P , in een bolvormige holte, welke aan alle kanten door dat medium omringd wordt.

Wil men nu in het onderhavige geval vasthouden aan de voorstelling van moleculaire dipolen, dan dient eerst onderzocht te worden, welke de onderlinge invloed der ditmaal *radiaal* gerichte momenten is, waarvan de grootte met den afstand van het ion afneemt, terwijl we ons bovendien bij een grenslaag van het medium bevinden.

Op grootere afstanden kan men dan het dipolenveld wel door $\frac{4\pi}{3} P$ voorstellen.

Voorts neemt Gyemant aan, op grond van zekere verschijnselen, dat de vaste momenten een rol spelen, waartegenover die der deformeerbare te verwaarloozen is. In velden van de orde van 10^6 E. S. E. schijnt deze onderstelling toch wel een weinig gevaarlijk. Het zal zelfs gewenscht zijn iets voorop te stellen aangaande de binding dezer deformeerbare momenten, b.v. dat zij — al of niet — quasi-elastisch blijven.

Ten slotte is het aan bedenking onderhevig, of de eerstbesproken vaste momenten bij deze veldsterkte wel vast blijven. Men denke b.v. aan den invloed, die opgeloste zouten hebben op de ultrarode absorptiebanden van het water 22).

We zullen verderop gelegenheid hebben deze punten nader te bespreken.

21) Zie o.a. Lorentz, The Theory of Electrons.

22) Zie o.a. Collins, The effect of certain dissolved substances on the infra-red absorption of water. Phys. Rev. 20, 486, 1922.

Gyemant komt tot het resultaat, dat, te beginnen bij de onmiddellijk aan het ion grenzende watermoleculen, de diëlectrische constante ϵ van een geringe waarde af aangroeit, om eerst op grooteren afstand (voor éénwaardige ionen $\pm 6.10^{-8}$ c.m.) de „normale“ waarde te bereiken.

De vaste momenten neemt hij daarbij aan op $0,9.10^{-18}$ E.S.E. ²³⁾

Het zal na het voorafgaande zonder meer duidelijk zijn, dat tegen de uitdrukking voor de hydratatie-energie van een gramion:

$$W = N \frac{n^2 e^2}{2 R_{81}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad 24)$$

welke in ⁹⁾ wordt afgeleid en waarin R_{81} den straal van het boloppervlak om een ion met lading $n e$, waarbuiten een constante ϵ van 81 zou moeten heerschen, en N het getal van Loschmidt voorstelt, eveneens bezwaren zijn in te brengen.

ad ¹¹⁾: Webb berekent, gedeeltelijk het voetspoor van Gyemant volgend, eenerzijds de vrije hydratatie-energie van de ionen van een zoutoplossing, en anderzijds de volumeverandering, welke deze ionen bij het oplossen veroorzaken. Beide grootheden worden uitgedrukt als functie van de „stralen“ der beide soorten ionen. Een vergelijking met bekende hydratatie-energieën en volumecontracties levert dan de ionenstralen van éénwaardige positieve en negatieve ionen. Evenals bij Gyemant schijnen de uitkomsten bevredigend.

Tegen het eerste gedeelte van deze berekeningen is volkomen hetzelfde bezwaar aan te voeren als hierboven tegen het werk van Gyemant is ingebracht. Daarenboven is het gelijkstellen van de ionenstralen, die als parameter bij de hydratatie-energie resp. de volumeverandering optreden, aan bedenking onderhevig; ze worden immers op verschillende wijzen gedefinieerd. Dat dit

23) Met behulp van de wet van Curie (zie hoofdstuk VI) volgt daaruit juist een diëlectrische constante van 81.

24) Deze is als volgt af te leiden:

$$\text{Uit } W = 2 \pi n N \int_{R_{81}}^{\infty} P dR \quad \left[\text{met } P = D - \frac{E}{4 \pi} \text{ en } D = \frac{n e}{4 \pi R^2}; E = \frac{n e}{\epsilon R^2} \right. \\ \left. \text{dus: } P = \frac{n e}{4 \pi R^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \right] \text{ volgt:}$$

$$W = 2 \pi n^2 e^2 N \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \int_{R_{81}}^{\infty} \frac{dR}{4 \pi R^2} = \frac{n^2 e^2 N}{2 R_{81}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

bezwaar door den schrijver niet werd gevoeld, kan liggen aan de probleemstelling: het oplosmiddel wordt zelfs in de onmiddellijke omgeving van het ion als een continuüm behandeld.

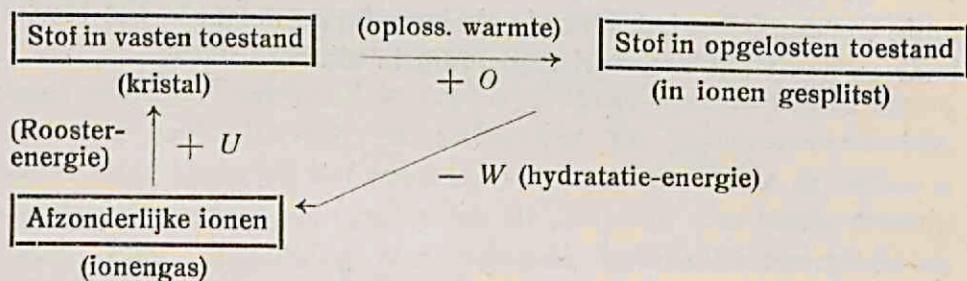
In het volgende zullen beschouwingen gehouden worden aangaande de lichtabsorptie van electrolyten in het ultraviolet, waarbij uitgegaan wordt van de onderstelling, dat het de ionen der Halogenen zijn, welke dit verschijnsel veroorzaken. De gronden, waarop Getman ²⁾ zijn bewering, dat het Cl⁻-ion aan de aan Chloriden gemeenschappelijke absorptieband aldaar *niet* schuldig is, steunt, schijnen niet dwingend genoeg, om deze onderstelling ten eenenmale te verwerpen.

De waarnemingen van Pool zullen het uitgangspunt vormen; voor de hydratatie-energie W zal de zooeven besproken formule worden gebezigd. Deze is als benaderingsformule wel bruikbaar en heeft het voordeel eenvoudig te zijn.

HOOFDSTUK II.

Voorloopige orienteering.

Door Fajans werd het volgende kringproces beschouwd ter berekening van de hydratatie-energie van ionen:



waaruit volgt:

$$W = U + O.$$

Bij NaCl is $U = 181$ Kcal/grammol, $O = -1$ Kcal/grammol, zoodat W , de som der hydratatie-energieën der beide gramionen, 180 Kcal/grammol blijkt.

Het spreekt van zelf, dat men, om inderdaad de som van de hydratatie-energieën der gramionen te verkrijgen, slechts die waarden voor O in het kringproces mag bezigen, welke bij groote verdunning verkregen zijn. Immers alleen dan mag aangenomen worden, dat de splitsing in ionen volkomen is — althans, dat de ionen geen onderlinge krachten meer op elkaar uitoefenen.

W zal steeds positief moeten uitvallen. Deze grootheid stelt voor de vermindering van de energie van het ionenveld, zoodra dit van uit den dampvormigen toestand in een medium met zekere diëlectrische constante wordt overgebracht. Deze hoeveelheid energie komt bij het oplossen dus vrij.

In onderstaande tabel zijn de waarden van W voor een aantal Halogeniden vereenigd.

$$W = U + O \text{ in Kcal/grammol }^{25)}$$

	F	Cl	Br	J
Li	256	221	214	205
Na	218	182	177	167
K	200	165	158	149
Rb	194	158	152	143
Cs	187	151	146	137

Voor de Aardalkaliën kan men eveneens een tabel opmaken:

	F	Cl	Br	J
Mg		637		
Ca	618	538	527	510
Sr	583	509	497	480
Ba	541	472	460	434

Men ziet onmiddellijk, dat tusschen de getallen van twee rijen, zoowel als tusschen de getallen van twee kolommen ongeveer *gelijke verschillen* optreden: het zijn de verschillen in hydratatie-energie der Alkali- resp. Halogeen-ionen.

Deze bedragen voor de metaal-ionen gemiddeld ongeveer:

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺
38	18	6	7			99	31	40

en voor de Halogeen-ionen:

F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻
36	6	9	

25) Zooveel mogelijk zijn voor het samenstellen de laatste gegevens benut voorkomende in Phys. Chem. Tabellen Landolt-Börnstein 1923/27. Voor de Aardalkalizouten stonden gedeeltelijk slechts oudere gegevens ter beschikking, die meer uiteenloopen. De uitkomsten verschillen een weinig van die van Fajans (1921).

Zie voor het berekenen van U : Max Born, Probleme der Atomdynamik, 153, 1926.

We onderstellen nu, dat de in Hoofdstuk I besproken absorptieband ontstaat door *neutralisatie der Halogeen-ionen*.

Men ziet gemakkelijk in, dat het juist de hydratatie-energie is, welke een rol zal moeten spelen bij de berekening van de absorptie-frequentie van het ion in opgelosten toestand uit die van het ion in dampvormigen toestand. In dezen laatsten toestand ontleent het ion zijn energie immers in eerste instantie aan het onverzwakte veld van de valentielading.

Beschouwen we nu een opgelost Halogeen-ion met een negatieve lading. De energie hiervan vermindert bij het oplossen, tengevolge van de diëlectrische werking van het water, met een bedrag, gelijk aan de hydratatie-energie ²⁶⁾. De energievermindering, welke het opgeloste ion tengevolge van afsplitsing van het valentie-electron ondergaat, zal dus — vergeleken bij hetzelfde proces in dampvormigen toestand — met eenzelfde bedrag afnemen, m.a.w.:

om de afsplitsingsenergie van het ion in opgelosten toestand te verkrijgen, heeft men de hydratatie-energie in mindering te brengen van de afsplitsingsenergie in dampvormigen toestand.

Deze laatste noemt men de electronenaffiniteit E , en men heeft dus:

$$W = A - E.$$

We zullen voorloopig afzien van den energietoestand, waarin het electron na de afsplitsing zal verkeerem; het resultaat zal dus slechts als eerste benadering kunnen gelden.

Uit het bovenstaande volgt onmiddellijk, dat de berekende verschillen tusschen de hydratatie-energieën der Halogeen-ionen gelijk moeten zijn aan de verschillen, welke men verkrijgt door eerst voor elk Halogeen-ion de waargenomen affiniteiten in opgelosten en in dampvormigen toestand van elkaar af te trekken en vervolgens van de aldus verkregen waarden de verschillen te nemen.

26) Een eventueele compressie-arbeid, door het ion op het oplosmiddel verricht, zou hier ook nog in rekening moeten worden gebracht. Uit de berekeningen van Webb ¹¹⁾ blijkt echter, dat deze onder alle omstandigheden wel verwaarloosbaar is. Zie echter ook Hfdst. VIII.

Nu is 27)

$$E_{F^-} = 94 \text{ Kcal/gramion}; \nu = 0,330; \lambda = 3030 \text{ Å}^{28)}$$

$$E_{Cl^-} = 88 \quad \quad \quad = 0,309 \quad = 3230 \text{ „}$$

$$E_{Br^-} = 80 \quad \quad \quad = 0,283 \quad = 3540 \text{ „}$$

$$E_{J^-} = 71 \quad \quad \quad = 0,250 \quad = 3980 \text{ „}$$

Maakt men bij Cl^- en Br^- de verschillen op van deze getallen met de absorptiefrequenties A volgens Pool, n.l.:

$$A_{Cl^-} = 0,373 (\lambda = 2680 \text{ Å}) \text{ (gemiddeld) en}$$

$$A_{Br^-} = 0,330 (\lambda = 3025 \text{ Å}),$$

dan vindt men:

$$A_{Cl^-} - E_{Cl^-} = 0,373 - 0,309 = 0,064 \text{ en}$$

$$A_{Br^-} - E_{Br^-} = 0,330 - 0,283 = 0,047.$$

Het verschil tusschen deze uitkomsten bedraagt

$$0,017 \quad (4,8 \text{ Kcal}).$$

Rekent men het bedrag $W_{Cl^-} - W_{Br^-}$ (= 6 Kcal) om, dan verkrijgt men

$$0,021.$$

Het verschil tusschen deze getallen valt binnen de fouten der waarnemingen, waaruit ze berekend werden, zoodat het resultaat een steun is voor de onderstellingen, waarvan we zijn uitgegaan.

Ter berekening van de absorptiefrequenties van opgeloste F^- en J^- ionen schrijven we nu de volgende tabel op:

Ion	$A - E$	Vershil
F^-	$A_{F^-} - 0,330 = x$	} 0,12(6) (= 36 Kcal) ongeveer 0,02 (= 6 Kcal)
Cl^-	0,064	
Br^-	0,047	
J^-	$A_{J^-} - 0,251 = y$	} 0,03(2) (= 9 Kcal)

27) E. v. Angerer en L. A. Müller. Phys. Z.S. 26, 643, 1925. Er bestaat twijfel of deze bedragen wel geheel juist zijn, doch ze stemmen — evenals de onderlinge verschillen, waarop het hier aankomt — betrekkelijk goed overeen met door anderen waargenomen of berekende waarden.

28) De cijfers der 2e kolom zijn verkregen met de omrekeningsformule:

$$\text{Kcal} = 285 \nu = \frac{285}{\lambda} (\lambda \text{ in } 1000\text{-tallen Å}).$$

waarbij in de laatste kolom de verschillen, welke de getallen in de 2° kolom moeten vertoonen, vermeld zijn (d.z. tevens de verschillen in hydratatie-energie).

Dan blijkt $x = 0,19$ en $y = 0,02$ gesteld te moeten worden, zoodat de absorptiefrequenties worden:

$$A_{F^-} = 0,52 \text{ en } A_{J^-} = 0,27.$$

Hieruit volgen absorptiemaxima voor

$$A_{F^-} \text{ bij ongeveer } 1900 \text{ \AA} \text{ en}$$

$$A_{J^-} \text{ bij ongeveer } 3700 \text{ \AA}.$$

Dat het absorptiemaximum van de Fluoriden door geen enkelen onderzoeker is gevonden, is met deze uitkomst geheel overeenigbaar. Hun middelen stonden een doordringen voorbij $\lambda = \pm 2200 \text{ \AA}$ immers niet toe.

Brannigan en Macbeth vonden het Jodium-absorptiemaximum bij $\lambda = \pm 3600 \text{ \AA}$; de overeenstemming is dus redelijk (een verschil van een honderdtal $\text{\AA}$ beteekent bij deze golflengte slechts 2 à 3 Kcal).

Berekent men nu echter met de bij Fajans 9) voorkomende formule:

$$A - E = W = \frac{N n^2 e^2}{2 R_{81}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \text{ ergen,}$$

met $\epsilon = 81$; $N = 0,606 \cdot 10^{24}$ en $e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ E.S.E.}$, welke de hydratatie-energie W per gramion als functie van waar- digheid enz. geeft, dan vindt men de minder aannemelijke be- dragen:

ion	W			R_{81}	r i 20)
	Kcal	ergen	ν		
F ⁻	54	$230 \cdot 10^{10}$	0,19	$3,0 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$	$0,75 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$
Cl ⁻	18	77	0,064	9	0,95
Br ⁻	13	56	0,047	12	1,0
J ⁻	6	24	0,02	28	1,1

In verband met deze minder fraaie uitkomst voor R_{81} zullen we thans den energietoestand van het afgesplitste electron in de beschouwingen betrekken.

HOOFDSTUK III.

Opgeloste anionen.

Als voorbeeld kiezen we het Cl-ion, waarvoor het volgende kringproces beschouwd wordt. We onderstellen voorloopig, dat het electron in vrijen toestand in de oplossing bestaan kan.

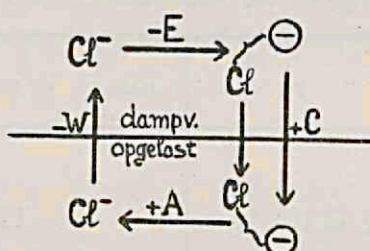


Fig. 1.

Als nieuwe grootheid treedt blijkbaar de hydratatie-energie C van het electron op, terwijl ondersteld is, dat deze energie voor neutrale atomen hiernaast verwaarloosd mag worden. De absorptie-energie A moet dan bevatten:

1°. De polarisatiearbeid van het ion op de watermoleculen en de deformatiearbeid op het ion,

2°. de (negatieve) arbeid van het electron op de watermoleculen en

3°. de afsplitsingsarbeid ion — electron.

Men vindt dus:

$$W - C = A - E.$$

Neemt men geen verdere complicaties aan, dan blijkt hieruit, dat de uit absorptiewaarnemingen met behulp van E berekende waarden niet aan W , doch aan $W - C$ toegekend moeten worden.

Indien nu moest gesteld worden:

$$C = W_{\text{electron}}$$

d.w.z. „het electron kan zich evenals het ion vrij tusschen de watermoleculen bewegen”, dan zou men voor C een bedrag moeten aannemen, grooter dan de hydratatie-energie van het kleinste eenwaardige negatieve ion, d.i. een bedrag van de orde van ten

minste 200 Kcal. Een blik op de getallen van het vorige hoofdstuk overtuigt ons echter, dat we met een zoodanige correctie het doel geheel voorbij zouden schieten.

Het vraagstuk is echter ook van een andere zijde aan te vatten. Fajans 7) leidde, in de onderstelling dat een electrolyt kleinere oplosbaarheid ²⁹⁾ bezit naarmate de hydratatie-energieën van kation en anion meer tot elkaar naderen ³⁰⁾, m.a.w. dat de *hydratatiewarmten van kation en anion tezamen maatgevend zijn voor de oplosbaarheid van het zout*, uit de som dezer energieën voor kation en anion de aandeelen van elk hunner af.

Tengevolge van de bij de berekening gebruikte gegevens van lateren datum, ondergaan de uitkomsten een geringe wijziging:

ion	W in Kcal	r_i	ion	W in Kcal	r_i
Li ⁺	137				
Na ⁺	99	$0,52 \cdot 10^{-8}$ c.m.	F ⁻	121	$0,75 \cdot 10^{-8}$ c.m.
K ⁺	81	0,79	Cl ⁻	85	0,95
Rb ⁺	75	0,92	Br ⁻	79	1,02
Cs ⁺	69	1,07	I ⁻	70	1,12

Vergelijking van deze hydratatie-energieën met de ionenstralen leidt tot de conclusie, dat de wisselwerking tusschen water en anionen een andere is, dan die tusschen water en kationen. Fajans schrijft dit in de eerste plaats toe aan de asymmetrische ligging van de dipool in het watermolecuul. Op een tweede oorzaak voor dit effect — de ionendeformatie (die bij de Halogenen groot kan zijn) — komen we later terug ³¹⁾.

Legt men nu de W 's der Halogenen naast de uit absorptiemetingen voortvloeiende waarden voor $W - C$, dan blijkt

$$C = 70 \text{ Kcal (ongeveer).}$$

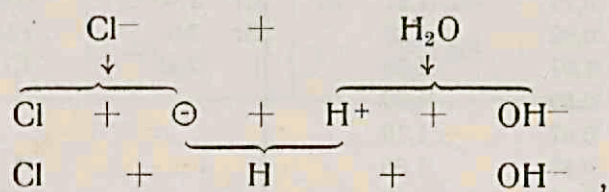
Dit bedrag is zeker te klein, om beschouwd te worden als hydratatie-energie van het „vrije” electron, tegen de voorstelling

29) Uitgedrukt in grammol per 1000 gr. water.

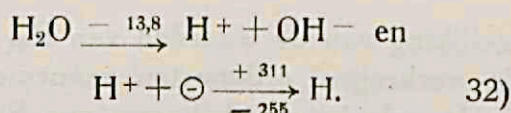
30) Onder voorbehoud, dat men rekening houdt met de structuur (deformeerbaarheid) der ionen.

31) In kristallen berekent men de deformatie-energie van het Cl-ion op ± 100 Kcal per gramion; in oplossing is dit bedrag natuurlijk kleiner

waarvan men trouwens bezwaren zou kunnen aanvoeren. Om het kringproces met deze uitkomst in overeenstemming te brengen, moet men het electron na de afsplitsing, resp. na het „oplossen“, niet als „vrij“ beschouwen, doch onderstellen, dat het gebonden is met één of meer der samenstellende deelen van de oplossing. Uit een aantal meer of minder ingewikkelde onderstellingen kiezen we het volgende proces: na verwijdering van het electron uit het anion verdeelt een watermolecuul zich in H^+ en OH^- , het electron neutraliseert daarna H^+ tot H . Men heeft dan:



waarbij



Bij dit proces komen blijkbaar vrij 33)

$$-13,8 + 311 - 255 = 42 \text{ Kcal,}$$

hetgeen in tamelijke overeenstemming is met het vereischte aantal van 70 Kcal.

In verband met de tabel voor $W = U + O$ volgt nu verder nog de Aardalkaliën (berekend voor de Chloriden):

ion	W in Kcal
Mg^{++}	$637 - 2 \times 85 = 467$
Ca^{++}	$538 - 170 = 368$
Sr^{++}	$509 - 170 = 339$
Ba^{++}	$472 - 170 = 302$

32) Uit $W_{H^+} + W_{Cl^-} = 340$ Kcal; de ionisatie-energie van H bedraagt 311 Kcal.

33) Bij deze berekening is W_{Cl} , evenals boven, verwaarloosd.

Deze bedragen zijn een weinig meer dan het viervoudige van de W 's der corresponderende Alkali-ionen, hetgeen klopt met de formule voor W 34). Berekenen we thans nogmaals R_{81} , dan zijn de uitkomsten:

ion	R_{81}	r_i	$R_{81} - r_i$	ion	R_{81}	r_i	$R_{81} - r_i$
Li^+	$1,20,10^{-8}\text{c.m.}$						
Na^+	1,70	$0,52,10^{-8}\text{c.m.}$	$1,18,10^{-8}\text{c.m.}$	F^-	$1,34,10^{-8}\text{c.m.}$	$0,75,10^{-8}\text{c.m.}$	$0,59,10^{-8}\text{c.m.}$
K^+	2,00	0,79	1,21	Cl^-	1,90	0,95	0,95
Rb^+	2,20	0,92	1,28	Br^-	2,07	1,02	1,03
Cs^+	2,35	1,07	1,28	J^-	2,35	1,12	1,23
Mg^{++}	1,39	0,39	1,00				
Ca^{++}	1,77	0,67	1,10				
Sr^{++}	1,93	0,87	1,06				
Ba^{++}	2,15	1,07	1,08				

Bij vergelijking van de waarden van R_{81} met de ionenstralen r_i zijn de verkregen uitkomsten aannemelijk. Ze vormen een steun voor de oplosbaarheidstheorie van Fajans. De verschillen $R_{81} - r_i$ nemen blijkbaar toe met wassend ionenvolume en zijn bovendien voor ionen met hetzelfde volume toenemend in de richting: éénw. anion $\longrightarrow$ tweew. kation $\longrightarrow$ éénw. kation.

Dat in deze rij de betrekkelijk groote anionen vooropstaan, kan zijn oorzaak vinden in de reeds vermelde asymmetrische ligging van den vasten dipool in het watermolecuul.

De snelle stijging in de waarden $R_{81} - r_i$ met wassend anionenvolume kan veroorzaakt worden door een met toenemende deformeerbaarheid gepaard gaande volumevergroting dezer ionen. Daar komt nog bij, dat met grooter wordend volume een steeds grooter deel van W geleverd wordt door de juist bij deze deformatie vrijkomende energie, zoodat bij het in rekening brengen hiervan de stijging nóg sneller zou zijn dan in deze cijfers tot uitdrukking komt.

Bij de kationen kan de deformatie buiten beschouwing blijven (Fajans).

34) Krachtens deze formule zou immers gelden: $W^{++} = 4 W^+ \cdot \frac{r_i^+}{r_i^{++}}$.

Vermelden we ten slotte nog de ionenstralen r'_i welke A. Heydweiller ³⁵⁾ uit refractiemetingen afleidde:

ion	r'_i	ion	r'_i
Li +	$0,87 \cdot 10^{-8}$ c.m.		
Na +	0,97	F -	$0,73 \cdot 10^{-8}$ c.m.
K +	1,20	Cl -	1,38
Rb +	1,31	Br -	1,59
Cs +	1,48	J -	1,85

Op een enkele uitzondering na is het verschil met R_{81} hier vrijwel constant.

35) Die Größe der Alk. Kationen und der Hal. Anionen. Z.S. f. Phys. 1, 393, 1920. Zie ook: Optische Untersuchungen an wäss. Elektrolyten. Phys. Z.S. 26, 543/552, 1925.

HOOFDSTUK IV.

Ionenvolume en Electrostrictie.

Men kan ter aanvulling van de in het vorige hoofdstuk uitgevoerde berekeningen, langs verschillende wegen trachten het volume te bepalen, dat de ionen innemen ³⁶⁾. M. Born ³⁷⁾ berekent de ionenstralen uit de Ionenbewegelijkheid bij Electrolyse en neemt daarbij in aanmerking, dat een bewegend ion telkens opnieuw het water moet polariseeren. Voor het bepalen van den weerstand, dien het ion dan in de vloeistof ondervindt, past hij de hiervoor gecorrigeerde wet van Stokes toe. De door hem gevonden getallen zijn volgens R. Lorenz ³⁶⁾ een weinig te klein, terwijl volgens dezen schrijver de waarden van Heydweiller ³⁵⁾ te groot zouden zijn.

Om tevens iets over de electrostrictie van het oplosmiddel in het ionenveld te weten te komen, zal hier een anderen weg ingeslagen worden, waarbij uitgegaan wordt van onderzoeken van A. Heydweiller ³⁸⁾ over de afhankelijkheid van de dichtheid s van oplossingen van de concentratie c .

Is i de dissociatiegraad:

$$i = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

en zijn A_s en B_s constanten, dan blijkt de betrekking:

$$\frac{s-1}{c} = A_s i + B_s (1-i)$$

voor vele electrolyten te gelden, b.v. voor NaCl voor concentraties tot $c = 5$ grammol/L. toe.

In bovenstaande uitdrukking moet A_s den invloed der ionen,

-
- 36) Voor een samenvattend overzicht worde verwezen naar R. Lorenz, Raumerfüllung u. Ionenbeweglichkeit, 1922. Zie ook Z.S. f. El. Chemie 26, 424, 1920.
- 37) Ueber die Beweglichkeit Elektrol. Ionen. Z.S. f. Phys. 1, 221, 1920. en Z.S. f. El. Chemie, 26, 401, 1920.
- 38) Ueber die Beziehung zwischen Dichte u. Diss. grad wäss. Lösungen. Verh. D. P. G. 11, 37, 1909.

B_s dien der ongesplitste *moleculen* op de „aequivalente dichtheidsvermeerdering” $\frac{s-1}{c}$ aangeven.

Stelt N' het aantal moleculen per Liter oplossing voor, dan mag men nog schrijven ³⁹⁾:

$$A_s = \frac{N'}{c} \frac{(m' - m'_o)}{1000} + \frac{N'}{c} \frac{m'' - m''_o}{1000},$$

$$B_s = \frac{N'}{c} \frac{(m - m_o)}{1000}, \quad \left(\frac{N'}{c} = 0,606 \cdot 10^{24} \right),$$

waarin m_o resp. m de massa's voorstellen, aanwezig binnen het boloppervlak, dat de grenzen van de werkingssfeer aangeeft vóór resp. na het inbrengen van het beschouwde deeltje, zoodat $m - m_o$ de massa-vermeerdering binnen de werkingssfeer ten opzichte van het zuivere oplosmiddel voorstelt.

Als voorbeeld kiezen we NaCl. Uit dichtheidsbepalingen blijkt voor deze electrolyt:

$$A_s = 1,38 \cdot 10^{-4}; \quad B_s = 336 \cdot 10^{-4},$$

zoodat

$$m - m_o = B_s \frac{c}{N'} 1000 = 55,5 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$$

Echter is de massa van het molecuul

$$\frac{23 + 35,5}{0,606} 10^{-24} = 96,5 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$$

Uit deze twee getallen volgt een massavermeerdering aan water binnen de bedoelde werkingssfeer ten bedrage van $55,5 - 96,5 = -41 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$, hetgeen beteekent, dat tengevolge van het inbrengen van het molecuul $41 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$ water door bedoeld boloppervlak naar buiten is „doorgeschoven”; *het „volume” van het molecuul is $41 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.*

39) S. Tereschin. Verh. D. P. G. 11, 211, 1909.

Bij deze rekenmethode wordt dus *een eventueele contractie verdisconteerd in dit volume* 40).

Op dezelfde wijze blijkt voor de ionen:

$$(m' - m'_o) + (m'' - m''_o) = A_s \frac{c}{N'} 1000 = 72,5 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}$$

De massa van Na^+ en Cl^- te zamen bedraagt weer $96,5 \cdot 10^{-24}$, zooodat *het „volume” der ionen bedraagt* $(72,5 - 96,5) \cdot 10^{-24} = + 24 \cdot 10^{-24} \text{ c.m}^3$.

Uit de gegevens van Heydweiller kan men zoo berekenen:

Electrolyt	Volume van het molecuul	Volume van beide ionen samen
HCl	$V_m = 34 \cdot 10^{-24} \text{ c.m}^3$	$V = 29 \cdot 10^{-24} \text{ c.m}^3$
LiCl	37	27
NaCl	41	24
KCl	74	38
LiBr	53	42
NaBr	50	37
KBr	92	56
LiJ	68	60
NaJ	76	57
KJ	95	70

Voor Rb- en Cs-zouten ontbreken de gegevens.

De getallen in de eerste kolom zijn slechts weinig grooter dan de molecuulairvolumina, die men uit de dichtheid in vasten toestand afleiden kan.

Uit de tweede kolom kan men de onderlinge verschillen der

40) Blijkbaar moeten we juist dit „effectieve” volume als maatgevend voor de hydratatie onderstellen! Uit de gevolgde methode blijkt, dat dit het volume is, dat het deeltje in oplossing toekomt, dus *niet* het eigen volume vóór het oplossen.

Men zie o.a. ook:

H. J. Hardon, Bijdrage tot de kennis van de electrostrictie in waterige oplossing, Diss. Utrecht 1928, waarvan ik kennis nam na afsluiting van dit hoofdstuk, en waarin een analoge rekenwijze wordt toegepast ter berekening van het „moleculaire oplosvolume”.

ionenvolumina opmaken en vindt dan de volgende gemiddelde waarden:

kationen				anionen		
H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻
-2	-4	+15		+15	+17	$\times 10^{-24}$

H⁺ en Li⁺ gedragen zich blijkbaar niet „normaal”: hun volume is grooter dan dat van Na⁺. Ze worden van de verdere beschouwing uitgesloten. Verderop zal getracht worden een verklaring voor dit gedrag te geven.

We stellen nu in verband met het bovenstaande, waarbij we ons bovendien laten leiden door de gedachte, dat het Cl⁻-ion een grooter volume zal innemen dan het K⁺-ion 41), de volumina V_i der ionen op:

ion	V_i	R_i	terwijl R_{81}	zoodat $R_{81} - R_i$
Na ⁺	0 c.m. ³	0 c.m.	$1,70 \cdot 10^{-8}$ c.m.	$1,7 \cdot 10^{-8}$ c.m.
K ⁺	$15 \cdot 10^{-24}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	2,00	0,5
Cl ⁻	23	1,76	$\geq 1,90$	0,15
Br ⁻	36	2,05	$\geq 2,07$	0
J ⁻	53	2,33	$\geq 2,35$	0

waarbij R_i de straal van een bol met inhoud V_i voorstelt. In de voorlaatste kolom zijn ter vergelijking de waarden van R_{81} geplaatst. Het in het oogvallende groote verschil tusschen R_{81} en R_i bij Na⁺ kan zeer goed verklaard worden uit de groote dielectrische verzadiging, die in het oplosmiddel in de buurt van kleine ionen moet bestaan, op welk verschijnsel we later zullen terugkomen. Het geringe verschil bij de Halogenen daarentegen vindt een gereede verklaring in de asymmetrische ligging van de dipool in het watermolecuul.

We houden nu de volgende kinetische beschouwing, waarbij we een oogenblik afzien van de grootere aantrekkende werking

41) Het volume van het Cl⁻-ion is immers grooter dan dat van het K⁺-ion; daarentegen zou een bij de anionen (tengevolge van de polarisatie van het water) te verwachten grootere contractie van het oplosmiddel dit effect gedeeltelijk weer te niet kunnen doen — men zie echter Hfdst. VIII.

van de ionen op de watermoleculen dan tusschen deze laatste onderling.

We denken ons de ruimte in de oplossing verdeeld in cellen, waarvan de grootte zoo gekozen wordt, dat in elke cel zich één deeltje bevindt. Van de watermoleculen berekent men de grootte uit de dichtheid gemakkelijk op $30 \cdot 10^{-24}$ cm³. Bij benadering denken we ons de cellen bolvormig. We onderstellen nu, dat er alleen botsingen plaats vinden tusschen watermoleculen onderling en tusschen deze en ionen en beschouwen het gemeenschappelijke begrenzingsvlak von twee naburige cellen, waarvan de eene een ion en de andere een watermolecuul bevat. Aan weerszijden van dit vlak moeten ion en watermolecuul gelijken druk uitoefenen.

We stellen de snelheden v en de massa's M , de stralen der cellen R en die der deeltjes zelve r . Ter onderscheiding duiden we deze grootheden voor het ion met den index i aan. De straal van het boloppervlak, waarbinnen het middelpunt van een deeltje moet blijven, bedraagt dan $R - r$ en de druk, die het deeltje op den wand uitoefent, zooals bekend,

$$\frac{Mv^2}{R-r} \text{ resp. } \frac{M_i v_i^2}{R_i - r_i}.$$

Per c.m.². wordt dit een druk van

$$\frac{Mv^2}{4\pi R^2 (R-2r)} = \frac{Mv^2}{4\pi R^3 - 4\pi R^2 r} \text{ resp. } \frac{M_i v_i^2}{4\pi R_i^3 - 4\pi R_i^2 r_i},$$

welke uitdrukkingen aan elkaar gelijk te stellen zijn.

Voorts mag men nog stellen:

$$Mv^2 = M_i v_i^2$$

zoodat de gelijkheid ten slotte overgaat in:

$$R^3 - R^2 r = R_i^3 - R_i^2 r_i.$$

(Voor $r_i = r$ moet dus $R_i = R$).

Op grond van verschillende overwegingen ⁴²⁾ kiezen we

$$r = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.,}$$

42) n.l. 10. J. H. Jeans geeft in „The Dynamical Theory of Gases” (3rd. Ed. 330 tabel) als maximum op: $r = 1,73 \cdot 10^{-8}$ c.m. De moleculen van het water liggen dan tegen elkaar in dichtste pakking;

20. De constante b van Van der Waals bedraagt voor 1 c.m.³. waterdamp bij normalen druk $14,8 \cdot 10^{-3}$. In verband met: $b = \frac{2}{3} N \pi (2r)^3$ waarin N het aantal moleculen per c.m.³. is, volgt hieruit $r = 1,48 \cdot 10^{-8}$ c.m.

terwijl

$$R = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.},$$

zoodat het eerste lid van de vergelijking wordt:

$$1,6 \cdot 10^{-24}.$$

Stellen we nu voor

$$\text{Na}^+ \dots r_i = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. en}$$

$$\text{K}^+ \dots r_i = 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.},$$

dan volgt hieruit:

$$\text{Na}^+ \dots R_i = 1,37 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. dus } V_i' = 11 \cdot 10^{-24} \text{ c.m}^3. \text{ en}$$

$$\text{K}^+ \dots \text{ „ } 1,50 \quad \text{ „ } \quad \text{ „ } 14 \quad \text{ „ } .$$

Vergelijking met de waarden voor V_i , afgeleid uit de coëfficiënten A_s geeft voor het Na^+ -ion een volumecontractie van $11 \cdot 10^{-24} \text{ c.m}^3$, terwijl het K^+ -ion practisch geen contractie, daarentegen zelfs een geringe dilatatie teweegbrengt, (we onderstellen dat het niet noemenswaard gedeformeerd wordt).

De groote anionen worden echter hoogstwaarschijnlijk alle gedeformeerd. Slechts voor het Cl^- -ion kan daarom wellicht nog bij benadering de zoeven gevolgde methode gebruikt worden. Bij een r_i van $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$ blijkt dan:

$$R_i = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}; V_i' = 18 \cdot 10^{-24} \text{ c.m}^3.,$$

zoodat we hier een volumedilatatie van $5 \cdot 10^{-24} \text{ c.m}^3$. krijgen.

Deze ionen zouden blijkbaar een betrekkelijk groote volumevermeerdering ondergaan, welke wel in de eerste plaats aan hunne deformeerbaarheid ware toe te schrijven. Later zal blijken, dat vermoedelijk ook hier een dilatatie van het oplosmiddel kan plaats vinden, waardoor althans een gedeelte van dit effect gereduceerd wordt tot een *schijnbare* deformatie ⁴³⁾.

Door velen wordt thans de oude theorie der moleculaire dissociatie verworpen, en het is daarom noodig, dat nagegaan

43) In eerste benadering hadden we de uit gegevens volgens Heydweiller berekende volumina ook kunnen vergelijken met de kristalvolumina der ionen. Afgezien van de vraag, hoe we ons het moleculair volume in kristalverband tusschen de ionen verdeeld moeten denken, leek onder alle omstandigheden de boven gehouden kinetische beschouwing toch juister, en, in verband met de nauwkeurigheid der andere getallen, voldoende.

Twijfel kan intusschen nog bestaan over de waarden van de te gebruiken ionenstralen r_i . Voor de Halogeen-ionen geeft Hund ⁵³⁾ grootere waarden, den de hier gebezigde, aan.

wordt, in hoeverre door de nieuwere inzichten in deze uitkomsten wijziging kan worden gebracht.

P. Debye en E. Hückel 44) leiden het gedrag van sterke electrolyten bij stroomdoorgang en dampdrukverlaging af uit de hypothese, dat bij alle concentraties *volledige dissociatie* heerscht, waarbij dan echter de ionen *onderlinge krachten* op elkaar uitoefenen, die aanleiding geven tot de verschijnselen, welke men vroeger algemeen van uit het standpunt eener gedeeltelijke dissociatie verklaarde.

Hier is voornamelijk voor ons van belang, in hoeverre de hydratatie-energie der ionen bij hogere concentraties door deze onderlinge krachten beïnvloed wordt. Reeds uit een eenvoudige beschouwing volgt, dat in de praktijk de hiervoor benodigde correctie verwaarloosbaar is: immers zijn de verdunningswarmten 45) van de hier beschouwde electrolyten reeds van hoge concentraties af practisch te verwaarloozen ten opzichte van de hydratatie-energieën. Deze verdunningswarmten zijn het, welke de correctie vormen op de hydratatiwarmten van Hoofdstuk II, wanneer we oplossingen beschouwen, welke niet voldoende verdund zijn, om ze „oneindig verdund” te noemen. We kunnen hieruit onmiddellijk de conclusie trekken, dat er uit dien hoofde geen bezwaren behoeven te bestaan, om de bij sterkere concentraties verrichtte absorptiemetingen in onze berekeningen te betrekken, zooals in voorgaande hoofdstukken geschiedde.

Het zou te ver voeren, een en ander ook aan de hand van de theorie van bovengenoemde schrijvers nader aan te toonen. Volgens H. A. Kramers 46) zijn trouwens de formules, die zij afleiden meer speciaal voor hogere concentraties aan bedenking onderhevig; Kramers neemt ook de mogelijkheid van recombina tie der ionen weer aan. Houdt men desnietteenstaande de formules van Debye en Hückel ook voor hogere concentraties aan, dat volgt uit een eenvoudige substitutie, b.v. bij KCl per gramion een bedrag van nog geen Kcal voor de wederkeerige energie der

44) Zur Theorie der Elektrolyse. Phys. Z. S. 24, 185, 305 en 334, 1923.
D. E. Frivold, Beitrag zur Kenntniss des sogenannten anomalen Verhaltens starker Elektrolyte. Phys. Z. S. 25, 465, 1924.

45) Hieronder te verstaan de warmte, die vrijkomt bij verdunning van een oplossing tot „oneindige verdunning”.

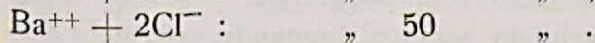
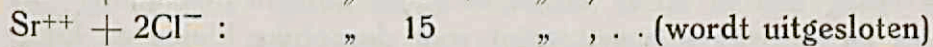
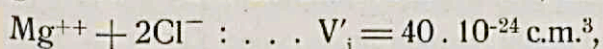
46) Onderzoekingen over de vrije energie van een ionenmengsel. Kon. Akad. v. Wet. A'dam, 35, No. 10.

ionen in oplossing, hetgeen in elk geval in overeenstemming is met de grootte der verdunningswarmte.

In het licht van de nieuwere theorieën bekeken, moeten we de coefficient B_s van Heydweiller in samenwerking met den „parameter“ i als de correctie beschouwen, aan te brengen op de uit de ionenvolumina te berekenen dichtheid, als gevolg van de tusschen de ionen heerschende onderlinge krachten. Blijkbaar ondergaan deze ionenvolumina met stijgende concentratie een schijnbare vergrooting. Voor de ware (effectieve) volumina moet echter blijven gelden, dat

$$\frac{s-1}{c} = A_s.$$

Passen we nu onze rekenwijze alsnog op de Aardalkalihalo-geniden — b.v. de Chloriden — toe, dan vinden we voor



Trekken we hier $2V_{\text{Cl}} = 46$ van af, dan vinden we:

ion	V_i	terwijl r_i	zoodat R_i	en V_i'
Mg^{++}	$-6 \cdot 10^{-24} \text{ c.m.}^3$	$0,40 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$	$1,32 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$	$10 \cdot 10^{-24} \text{ c.m.}^3$
Ca^{++}	-1	0,67	1,43	12
Ba^{++}	$+4$	1,07	1,65	19

Uit de waarden voor V_i , berekend met behulp van A_s en van r_i (2^o resp. laatste kolom) vinden we hier een contractie van ongeveer $15 \cdot 10^{-24} \text{ c.m.}^3$, welke zeer goed klopt met die voor het Na^+ -ion (nl. $11 \cdot 10^{-24} \text{ c.m.}^3$).

Al deze uitkomsten rechtvaardigen min of meer de eenigszins willekeurige onderstellingen aangaande de ionenvolumina in oplossing, welke aan het begin van dit hoofdstuk zijn ingevoerd: er moest immers een keuze worden gedaan ten aanzien van de verdeeling van het gezamenlijk ionenvolume over de beide ionensoorten. Het spreekt echter vanzelf, dat we ze slechts als benaderingen mogen opvatten; men denke b.v. aan het verwaarloozen van den — overigens onberekenbaren — invloed van botsingen tusschen de ionen onderling, en van een eventueele polimerisatie der watermoleculen.

HOOFDSTUK V.

Opgeloste kationen.

Mocht in het voorgaande zonder veel bezwaar ondersteld worden, dat de Halogeen-ionen na hunne berooving van een electron vrij in oplossing konden verblijven, bij de positieve ionen der Alkaliën en der Aardalkaliën ligt het geval anders.

Na hunne ionisatie krijgen we hier te maken met twee-, resp. driewaardige ionen met een nóg kleiner volume en zal het dus — in het bijzonder voor de laatstgenoemde en voor Li^{++} — zeer de vraag zijn of zij in vrijen toestand kunnen voorkomen. De kans op hydrolyse is vrij groot voor dergelijke kleine en hooggeladen ionen, en de daarbij in het spel komende energiebedragen zouden dergelijke complicaties in het probleem brengen — men denke aan de in Hoofdstuk III ingevoerde onderstelling omtrent de „hydrolyse door electron” — dat men met recht van een speculatie kon spreken.

We zullen daarom volstaan met een korte beschouwing aangaande de Alkali-ionen (behalve voor Li^{++}).

Ook hier kan men een kringproces opstellen, analoog aan het voorgaande, n.l.:

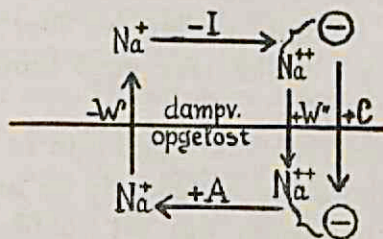


Fig. 2.

Ditmaal treedt in plaats van de electronenaffiniteit de ionisatie-energie I op, en bestaat de absorptie-energie A uit dezelfde grootheden als bij de Halogenen, met dien verstande, dat de daar voorkomende grootheid W vervangen moet worden door $W' - W''$ (zie figuur 2; het aantal accenten geeft de lading van het te hydrateeren ion aan).

Men vindt dan voor deze ionen, dat

$$W' - W'' - C = A - I.$$

Van deze grootheden zijn bekend W' , C en I , terwijl een ruwe schatting van W'' wel mogelijk is, zoodat dan A en daarmee ongeveer de plaats van den betreffenden absorptieband in het spectrum aan te geven valt.

Ten aanzien van de schatting van W'' merken we op, dat zoo-
wel volume als lading dezer dubbel geïoniseerde atomen vrijwel
overeenkomt met die der in het periodiek systeem met hen ana-
loge Aardalkali-ionen. Bezitten n.l. de dubbel geïoniseerde Al-
kaliën alle een „romplading” 9 en een lading van het buitenste
niveau ten bedrage van 7, hetgeen voor te stellen is door het
symbool $(9^{+}/7^{-})$, zoo kunnen we de ladingstoestand der Aard-
alkali-ionen voorstellen met $(10^{+}/8^{-})$ en die der eenmaal geïoni-
seerde Alkaliën met $(9^{+}/8^{-})$. Wat volume betreft, zullen duseerst-
genoemde ionen grooter zijn dan de Aardalkali-ionen en kleiner
dan de éénmaal geïoniseerde Alkaliën; deze onderstelling lijkt
tenminste in verband met het onderhavige probleem niet al te
gewaagd. Met het oog daarop stellen we:

	Na^{++}	K^{++}	Rb^{++}	Cs^{++}
r_i	0,5	0,75	0,9	$1,05 \cdot 10^{-8}$ c.m.

en vinden zoodoende, met verwaarloozing eener mogelijke con-
tractie volumina van:

$V_i' =$	11	14	16	$19 \cdot 10^{-24}$ c.m. ³
----------	----	----	----	---------------------------------------

Houden we nu rekening met een contractie van $15 \cdot 10^{-24}$
c.m.³. 46) dan vinden we volumina van resp.:

$V_i =$	-4	-1	+1	$+4 \cdot 10^{-24}$ c.m. ³
---------	----	----	----	---------------------------------------

Interpolatie in de reeks der W 's voor de Aardalkali-ionen
geeft dan de navolgende hydratatie-energieën:

$W'' =$	420	370	340	300 Kcal.
---------	-----	-----	-----	-----------

Het verdient opmerking, dat deze, evenals bij de Aardalkaliën,
ruim vier maal zoo groot zijn als de hydratatie-energieën der
overeenkomstige éénwaardige ionen, hetgeen, op grond van de
formule voor W (met het oog op de slechts weinig gewijzigde
ionenstralen) volkomen te verwachten was 34).

46) Zie vorig hoofdstuk.

Aangenomen werd bij deze berekening, dat een anomalie, als bij het K^+ -ion gevonden was, hier niet of slechts in geringe mate kon voorkomen.

Voor de respectievelijke I 's vonden Mohler en Schöler 47):

	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	
$I =$	44	32	25	21	Volts of
	1020	740	580	500	Kcal.

Stellen we C weer op 70 Kcal. dan vinden we tenslotte voor de absorptie-energieën de navolgende bedragen:

$A =$	630	380	240	200	Kcal. en voor de absorptie-
maxima: $\lambda =$	450	760	1200	1450	$\text{\AA}$

Deze golflengten liggen in een gebied, dat zich niet gemakkelijk laat onderzoeken.

47) K. L. Wolf, Dispersion u. Molrefraktion der Alk. Halogeniden. Ann. d. Phys. 22, 637, 1926. De interpretatie van de door genoemde onderzoekers gevonden energiebedragen is bij Wolf een andere dan bij M. en S.; die van Wolf is hier overgenomen.

HOOFDSTUK VI.

Dipoolmomenten van het water.

Het spreekt vanzelf, dat de gedachte, die aan de formule voor W ten grondslag ligt, — n.l. dat, te rekenen van een bepaalden afstand R_{81} van het ion af de diëlectrische constante ϵ plotseling de waarde 81 aanneemt — niet geheel zuiver is, zoodat we dus eigenlijk slechts van een min of meer preciese benadering kunnen spreken. In werkelijkheid zal, zooals Gyemant vond, ϵ betrekkelijk langzaam tot dit bedrag 81 aangroeien, zoodat de „normale” waarde eerst bereikt zal worden op vrij grooten afstand van het ion.

In het volgende zal nu getracht worden het probleem van de polarisatie van het water om een ion van een „niet-continu” standpunt te behandelen. Hiertoe moge een beschouwing aangaande de dipoolmomenten van het water voorafgaan.

P. Debije 48) gaf, met behulp van de onderstelling, dat in de moleculen van verschillende vloeistoffen zoowel een vaste, als een quasi-elastische dipool aanwezig is, een verklaring van het verloop van ϵ met de temperatuur T .

De vaste momenten μ dragen dan tot de polarisatie P het bedrag

$$P_{\mu} = \frac{3}{4} \frac{a}{\pi T} E$$

bij (wet van Curie), en de deformeerbare momenten:

$$P_e = \frac{\epsilon_0 - 1}{4 \pi} E.$$

Voor de diëlectrische constante geldt dan:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{3a}{T}.$$

48) Kinetische Theorie der Isolatoren. Phys. Z. S. 13, 1912. Men zie ook het samenvattend overzicht van denzelfden schrijver in het Handb. der Radiologie VI 1925 („Theorie der elektr. u. magnet. Molekulareigenschaften.”)

Schrijft men, om het „moleculaire” veld te verantwoorden:

$$P = E^* \Theta = \left(E + \frac{4 \pi P}{3} \right) \Theta$$

met

$$\Theta = \sum_p \frac{N e^2}{f_p}$$

(N = aantal moleculen per c.m.³, e = lading van de dipool,
 f = bindingsconstante, p = aantal dipolen per molecuul)
 dan volgt, in verband met:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} E$$

de bekende betrekking:

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{8 \pi}{3} \Theta}{1 - \frac{4 \pi}{3} \Theta}.$$

welke Lorentz afleidde voor media, waarvan de moleculen storenden invloed op elkaar uitoefenen.

Debye stelt nu

$$4 \pi \Theta = \frac{3 a}{T} + 3 b$$

en geeft daarmede rekenschap van de aanwezigheid van beide soorten momenten. Hierin is

$$\frac{3 a}{T} = \frac{4 \pi N \mu^2}{3 k T}$$

(k = Constante van Boltzmann = $1,37 \cdot 10^{-16}$).

en

$$3 b = 4 \pi \sum_p \frac{N e^2}{f_p}.$$

Voorts blijkt:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi \Theta}{3} = \frac{a}{T} + b.$$

Uit waarnemingen vindt Debye dan voor water:

$$\mu = 5,7 \cdot 10^{-19} \text{ E.S.E.}$$

G. Holst 49) merkt op, dat hier geen rekening is gehouden

49) Over de toestandsvergelijking van water en ammoniak. Versl. Kon. Akad. v. Wet. A'dam 25, No. 2.

met de dichtheidsverandering van het water met de temperatuur. Doet men dit wèl, dan vindt men voor a een negatieve waarde. Terecht merkt hij op, dat de breuk $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ bij groote ε minder geëigend is voor het uitvoeren van deze berekeningen 50).

R. Gans 51) brengt een correctie aan op den term $\frac{4 \pi P}{3}$, in den vorm van een bijkomend moleculair veld, waarvan de meest waarschijnlijke waarde en richting berekend wordt. De wet van Curie ondergaat hierdoor een wijziging: in plaats van den factor $\frac{1}{T}$ verschijnt een ingewikkelder temperatuurfunctie. De invloed der deformeerbare momenten wordt uit den brekingsindex berekend.

C. P. Smyth 52) bepaalt met deze methode voor water bij kamertemperatuur: $\mu = \pm 1,0 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. en bij het kookpunt en in dampvorm: $\mu = \pm 2,0 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. 53).

Deze afhankelijkheid van μ met T schrijft Smith toe aan moleculaire associatie. Eerst bij het kookpunt wordt de „normale” waarde van μ bereikt. Men ziet onmiddellijk in, dat tengevolge van het niet in rekening brengen van dit effect de waarden van a en b bij Debije foutief moesten uitvallen 54).

In elk geval moeten we wel aannemen, bij water met beide soorten momenten te maken te hebben, hetgeen trouwens onmiddellijk volgt uit het bestaan van een „statische” diëlectrische constante van 81 en een „optische” van ongeveer 2, welke laatste uit den brekingsindex wordt afgeleid.

50) Uit metingen van F. Ratz. (Z. S. f. Phys. Chemie 19, 94, 1896) volgt $a = 0$.

51) Ann. d. Phys. (4) 64, 481, 1921 en 50, 163, 1916.

52) The electric moments of typical organic molecules. J. Am. Chem. Soc. 46, 2151, 1924.

53) Vgl. F. Hund, Die Gestalt Mehrat. polarer Molekeln. Z. S. f. Phys. 31, 81 en 32, 1, 1925.

54) Vgl. o.a. L. Lange, Ueber den Zusammenhang zwischen dem dielektr. Verhalten und den Molek. Assoziationen einiger Flüssigkeiten. Z. S. f. Phys. 33, 169, 1925; J. W. Williams, Die Anwendung der Debijeschen Dipoltheorie auf Binäre Flüss.. Gemisch. Phys. Z. S. 29, 174, 204 en 683, 1928 en ook H. Sack, Ueber die D.-E. K. von Elektrolyt-lösungen bei geringen Konzent. Phys. Z. S. 27, 206, 1926 en 28, 199, 1927.

Het vaste moment zou zich dan moeten gedragen naar de bekende Langevin'sche formule:

$$P_{\mu} = N_{\mu} \left\{ \coth \left(\frac{\mu E^*}{k T} \right) - \frac{K T}{\mu E^*} \right\} \quad \text{met } E^* = E + \frac{4\pi}{3} (P_{\mu} + P_e),$$

waarvan de wet van Curie een benadering voor geringe veldsterkten is ⁵⁵⁾.

In de inleiding werd er reeds op gewezen, dat de quasi-elasticiteit van de binding van het deformeerbare moment betwijfeld kan worden. Er kan n.l. in het molecuul een bijzonder richtingsverband bestaan tusschen de beide soorten momenten, hetgeen daarop neerkomt, dat de bindingsconstante f van de verschuifbare lading een functie is van den onderlingen stand der beide momentassen. Men ziet gemakkelijk in, dat dan geen additiviteit van P_{μ} en P_e meer verwacht mag worden. Dit maakt de waarde van de voorgaande beschouwingen — vooral bij grootere veldsterkten — betrekkelijk. Een paar voorbeelden zullen hieronder worden uitgewerkt.

We maken de volgende onderstelling: het watermolecuul bezit een „vaste” dipool, waarvan de as samenvalt met de symmetrie-as van het molecuul. Deze dipool kan bestaan uit reële ladingen, dan wel uit de zwaartepunten der $+$ resp. $-$ ladingen van het molecuul; we noemen deze $+q$ en $-q$. Men kan nu onmiddellijk inzien, dat het op hetzelfde neerkomt, of we één dezer ladingen door een uitwendig veld E^* verschuifbaar denken, dan wel of we nog een tweede dipool met even groote ladingen, die deformebaar is, invoeren — immers men kan zich over de lading van de vaste dipool, die we in het eerste geval verschuifbaar gedacht hebben, nog twee ladingen $+q$ en $-q$ gesuperponeerd denken, waarvan er één de bedoelde lading van de vaste dipool voortdurend *blijft* neutraliseeren (zie fig. 3).

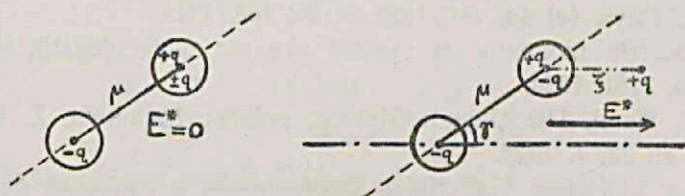


Fig. 3.

55) n.l. $P_{\mu} = \frac{N_{\mu}^2}{3 k T} E^*$. Oorspronkelijk zijn deze wetten opgesteld ter verklaring van paramagnetische verschijnselen en bedoelt de laatstgenoemde meer speciaal het gedrag van de susceptibiliteit bij temperatuurverandering weer te geven (bij voldoende hoge temperatuur). Bij constante T mogen we in ons geval ook het verband tusschen P_{μ} en E^* hieruit aflezen.

terwijl de andere in de veldrichting verschoven wordt over een afstand ξ , zoodat het deformeerbare moment $q\xi$ bedraagt. De bindingsconstante f zou dan uit den brekingsindex te vinden zijn.

Omdat er in het molecuul slechts krachten van electrischen aard werkzaam zijn, moet de bindingsconstante van de verschuifbare lading — c.q. van de deformeerbare dipool — zijn oorsprong vinden in het inwendige veld van het molecuul, dat natuurlijk zeer inhomogeen kan zijn. De eigen energie van de verschoven lading in het molecuul is dus tevens de wederkeerige energie tusschen deze lading en de overige aanwezige ladingen (c.q. het vaste moment).

We zullen ons nu aan de eenvoudigste voorstelling houden, n.l. die van een vast en een deformebaar moment en onderstellen, dat de bindingsconstante f een functie van den hoek γ , die de beide momentrichtingen met elkaar maken, kan zijn. Deze hoek is dezelfde, als die, welke de vaste dipoolas met de veldrichting insluit. Men heeft dan:

$$\xi = \frac{q E^*}{f(\gamma)}$$

en verder:

- 1°. voor de energie van de vaste dipool in E^* : $= -\mu E^* \cos \gamma$,
- 2°. " " " " " deform. " " " : $-\xi q E^*$ of $-\frac{E^{*2} q^2}{f(\gamma)}$,
- 3°. v.d. eigen " " " " " " : $\int_0^\xi f \xi d\xi = \frac{1}{2} \frac{E^{*2} q^2}{f(\gamma)}$.

Laten we voorhands den vorm van $f(\gamma)$ onbepaald. Voor de totale energie in E^* krijgt men dan:

$$U = -E^* \left(\mu \cos \gamma + \frac{1}{2} \frac{E^* q^2}{f(\gamma)} \right).$$

Voor het aantal moleculen, waarvan de as een hoek, liggende tusschen γ en $\gamma + d\gamma$, met de veldrichting maakt, vinden we:

$$dN = Ce^{-\frac{U}{kT}} 2\pi \sin \gamma d\gamma = -2\pi Ce^{\frac{E^* \left(\mu \cos \gamma + \frac{E^* q^2}{2f(\gamma)} \right)}{kT}} d \cos \gamma.$$

Elk molecuul draagt tot het moment bij:

$$\mu \cos \gamma + \frac{E^* q^2}{f(\gamma)},$$

zoodat

$$P = \int_{-1}^{+1} \left(\mu \cos \gamma + \frac{E^* q^2}{f(\gamma)} \right) dN =$$

$$- 2 \pi C \int_{-1}^{+1} \left(\mu \cos \gamma + \frac{E^* q^2}{f(\gamma)} \right) e^{-\frac{E^* \left(\mu \cos \gamma + \frac{E^* q^2}{2 f(\gamma)} \right)}{k T}} d \cos \gamma.$$

Blijkbaar is het probleem direct oplosbaar voor

Geval I: $f(\gamma) = \text{constant}$, $\frac{1}{f(\gamma)} = \text{constant}$,

Geval II: $f(\gamma) = \frac{p}{\cos \gamma}$. Deze vorm heeft echter geen fysische beteekenis, omdat f negatief kan worden. Beter is daarom:

$$f(\gamma) = \frac{1}{\pm p \cos \gamma + s}; \quad \frac{1}{f(\gamma)} = \pm p \cos \gamma + s. \quad (56)$$

Deze uitdrukking blijft positief voor $s \geq p$; ze onderstelt een maximum van f voor $\gamma = \pi$ resp. $= 0$, waarmede een *minimum van deformeerbaarheid* samenvalt.

Als niet direct oplosbaar beschouwen we nog

Geval III: $f(\gamma) = \frac{1}{p \cos \gamma + s} + \frac{1}{-p \cos \gamma + s} = \frac{2s}{s^2 - p^2 \cos^2 \gamma}$; $s \geq p$,
of:

$$\frac{1}{f(\gamma)} = \frac{s}{2} - \frac{p^2 \cos^2 \gamma}{2s}.$$

De dipool is hier het *minst deformeerbaar in de asrichting*, d.i. in zekeren zin het tegengestelde van geval II 57).

Beschouwen we eerst geval I. Dit komt overeen met de oorspronkelijke Debye'sche voorstelling. De bindingsconstante is onafhankelijk van den stand van het molecuul en de deformeerbare dipool levert geen richteffect. Voor de polarisatie P vinden we dan op de bekende wijze:

$$P = \mu N \left\{ \coth(a) - \frac{1}{a} \right\} + cN$$

56) We onderscheiden deze beide gevallen door ze IIa en IIb te noemen.

57) Het behoeft geen betoog dat er weinig kans bestaat, dat juist met deze gevallen voorbeelden uit de werkelijkheid zullen overeenstemmen.

$$\text{met } a = \frac{\mu E^*}{kT}; \quad c = \frac{q^2 E^*}{f},$$

hetgeen additiviteit van P_μ en P_e beduidt.

Voor geval II krijgen we, na substitutie van

$$f(\gamma) = \frac{1}{\pm p \cos \gamma + s} \quad (\text{zie fig. 4}):$$

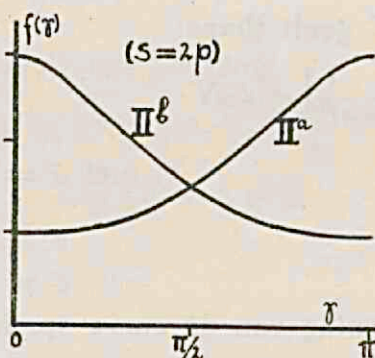


Fig. 4.

$$U = -E^* (\mu \cos \gamma + \frac{1}{2} E^* q^2 s \pm \frac{1}{2} E^* q^2 p \cos \gamma),$$

$$\text{zoodat } dN = 2\pi C e^{\frac{c' E^*}{2kT}} e^{-a' \lambda} d\lambda,$$

waarin $\cos \gamma = -\lambda$ gesteld is, en verder:

$$c' = E^* q^2 s; \quad a' = \frac{E^* \mu \pm \frac{1}{2} E^{*2} q^2 p}{kT},$$

en dus:

$$N = 4\pi C e^{\frac{c' E^*}{2kT}} \frac{\sinh(a')}{a'}$$

of:

$$C = \frac{a' N}{4\pi e^{\frac{c' E^*}{2kT}} \sinh(a')}.$$

Elk moment draagt thans bij: $\mu \cos \gamma + E^* q^2 s \pm E^* q^2 p \cos \gamma$

of: $-b\lambda + c'$

met $b = \mu \pm E^* q^2 p,$

$$\begin{aligned}
 \text{zoodat } P &= \int_{-1}^{+1} (-b\lambda + c') dN = -b \int_{-1}^{+1} \lambda dN + c' \int_{-1}^{+1} dN = \\
 &= 4\pi b C e \frac{c' E^*}{2kT} \left\{ \frac{\cosh(a')}{a'} - \frac{\sinh(a')}{a'^2} \right\} \\
 &\quad + 4\pi c' C e \frac{E^*}{2kT} \frac{\sinh(a')}{a'}.
 \end{aligned}$$

Eliminatie van C geeft thans:

$$P = Nb \left\{ \coth(a') - \frac{1}{a'} \right\} + c' N$$

$$\text{met } a' = \frac{E^* \mu \pm \frac{1}{2} E^{*2} q^2 p}{kT},$$

$$b = \mu \pm E^* q^2 p,$$

$$c' = E^* q^2 s.$$

Er treedt vervorming van de curve op, terwijl de additiviteit is verloren gegaan.

Behandelen we nog geval III met:

$$f(\gamma) = \frac{2s}{s^2 - p^2 \cos^2 \gamma} \quad (\text{zie figuur 5}).$$

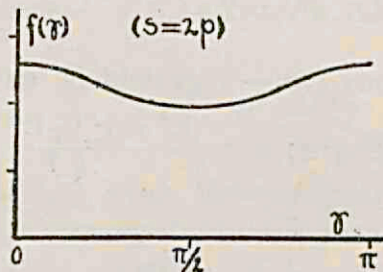


Fig. 5.

Hier is

$$U = -E^* (\mu \cos \gamma - \frac{E^* q^2 p^2 \cos^2 \gamma}{4s} + \frac{1}{4} E^* q^2 s),$$

zoodat

$$dN = 2\pi C e \frac{u E^*}{2kT} e^{-v\lambda - w\lambda^2} d\lambda$$

$$\text{met } u = \frac{1}{2} E^* q^2 s; \quad v = \frac{E^* \mu}{kT} \quad \text{en } w = \frac{E^{*2} q^2 p^2}{4s kT}.$$

Dan is

$$N = 2\pi C e^{\frac{u E^*}{2kT}} \int_{-1}^{+1} e^{-v\lambda - w\lambda^2} d\lambda,$$

waaruit:

$$C = \frac{N}{2\pi e^{\frac{u E^*}{2kT}} \int_{-1}^{+1} e^{-v\lambda - w\lambda^2} d\lambda}$$

Het moment per molecuul bedraagt

$$\mu \cos \gamma + \frac{1}{2} E^* q^2 s - \frac{E^* q^2 p^2 \cos^2 \gamma}{2s} \quad \text{of:}$$

$$- \mu \lambda + u - w' \lambda^2$$

$$\text{met } w' = \frac{E^* q^2 p^2}{2s},$$

zoodat

$$P = 2\pi C e^{\frac{u E^*}{2kT}} \int_{-1}^{+1} (-\mu \lambda - w' \lambda^2 + u) e^{-v\lambda - w\lambda^2} d\lambda.$$

Na eliminatie van C volgt hieruit:

$$P = \frac{N \int_{-1}^{+1} (-\mu \lambda - w' \lambda^2 + u) e^{-v\lambda - w\lambda^2} d\lambda}{\int_{-1}^{+1} e^{-v\lambda - w\lambda^2} d\lambda}$$

$$\text{met } u = \frac{1}{2} E^* q^2 s,$$

$$v = \frac{E^* \mu}{kT},$$

$$w = \frac{E^{*2} q^2 p^2}{4s kT},$$

$$w' = \frac{E^* q^2 p^2}{2s}.$$

De waarden van de integralen van geval II en III zijn slechts te berekenen nadat de constanten s en p voor deze beide gevallen bepaald zijn geworden, terwijl we μ wel mogen overnemen uit het werk van J. W. Williams ⁵⁴), die de dipoolmomenten van het water bepaalde uit de verandering, die de diëlectrische constante van „dipoolvrij” Benzol ondergaat door vermenging met een geringe hoeveelheid water, zoodat associatie van watermoleculen belet wordt. Juist daarom schijnt deze waarde van

alle in den loop der latere jaren gevonden bedragen wel het minst aan bedenking onderhevig. We nemen dus: $\mu = 1,7 \cdot 10^{-8}$ E.S.E. en zullen voorloopig geen correctie voor een eventuele associatie in rekening brengen.

Onderstellen we een oogenblik $f(\gamma) = f$, dan blijkt uit een „optische” diëlectrische constante van ongeveer 2, in verband met:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N e^2}{f},$$

dat

$$f \sim 1,3 \cdot 10^5$$

(Uit den brekingsindex van waterdamp vinden we ongeveer hetzelfde bedrag).

Omdat bij het bepalen van deze constante verondersteld moet worden, dat de watermoleculen regelloos gerangschikt zijn, moet gelden:

$$\frac{1}{1,3 \cdot 10^5} = \frac{-2\pi \int_0^\pi \frac{1}{f(\gamma)} d \cos \gamma}{4\pi},$$

waarin voor de gevallen II en III de resp. vormen voor $f(\gamma)$ moeten worden gesubstitueerd.

We vinden dan in geval II:

$$\frac{1}{1,3 \cdot 10^5} = -\frac{1}{2} \int_0^\pi (\pm p \cos \gamma + s) d \cos \gamma = s,$$

waaruit $s = 0,77 \cdot 10^{-5}$ en p willekeurig $\leq s$,
en in geval III:

$$\frac{1}{1,3 \cdot 10^5} = -\frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{1}{2} s d \cos \gamma + \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{p^2 \cos^2 \gamma}{2s} d \cos \gamma = \frac{3s^2 - p^2}{6s}.$$

In beide gevallen is er een extremum voor

$$s = p,$$

immers dan wordt voor geval II:

$$\gamma = \pi \text{ resp. } = 0 \rightarrow f(\gamma) = \infty \text{ (geen deformeerbaarheid),}$$

en voor geval III:

$$\gamma = 0 \text{ en } \pi \rightarrow f(\gamma) = \infty. \quad \text{idem}$$

Beschouwen we nu verder het verloop van de P-curve alléén

voor deze extrema, dan hebben we het voordeel van zoo groot mogelijke afwijking van het „normale” type.

Substitutie van $p = s$ in geval III geeft dan:

$$\frac{1}{1,3 \cdot 10^5} = \frac{1}{3} s; s = 2,3 \cdot 10^{-5},$$

zoodat we tenslotte vinden in geval II:

$$\frac{1}{f} = 0,77 \cdot 10^{-5} (1 \pm \cos \gamma)$$

en in geval III:

$$\frac{1}{f} = 1,15 \cdot 10^{-5} \sin^2 \gamma.$$

Het verloop van $4 \pi P$ met de veldsterkte E^* is in figuur 6 uitgezet. De integraal van geval III moest daartoe grafisch bepaald worden, omdat wegens de groote coëfficiënten en de daaruit volgende geringe convergentie een benadering door reeksontwikkeling te bezwaarlijk was 58).

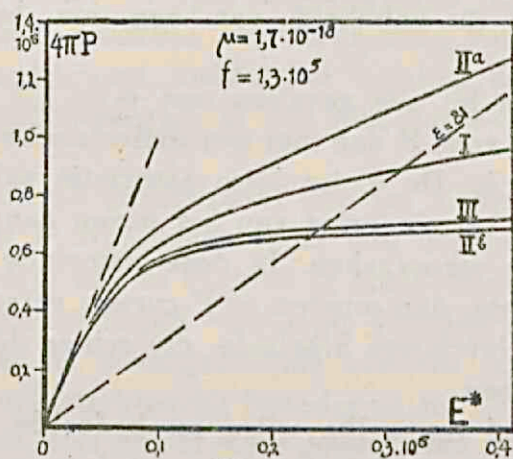


Fig. 6.

We maken nog de volgende opmerkingen (zie figuur 6):

1°. Voor *kleine* veldsterkten E^* kan men alle integralen — ook

- 58) We hadden ook nog een functie $f(\gamma)$ kunnen construeren, welke voor de waarde $\gamma = \frac{\pi}{2}$ een maximum bezit en b.v. naar beide zijden symmetrisch daalt. Wellicht is deze onderstelling (en ook III) zelfs bevredigender dan die van de gevallen IIa en IIb. Men ziet in, dat het resultaat in dit geval een P-curve zal zijn, gelegen tusschen die van de gevallen I en IIa in.

die van geval III — ontwikkelen in een reeks. Zoo krijgt men in het laatste geval:

$$e^{-\nu\lambda - w\lambda^2} = 1 - \nu\lambda - w\lambda^2,$$

zoodat, na splitsing van den teller in drie termen,

$$P = Nu - N\mu \frac{\int \lambda e^{-\nu\lambda - w\lambda^2} d\lambda}{\int e^{-\nu\lambda - w\lambda^2} d\lambda} - Nw^2 \frac{\int \lambda^2 e^{-\nu\lambda - w\lambda^2} d\lambda}{\int e^{-\nu\lambda - w\lambda^2} d\lambda},$$

waaruit:

$$P = Nu - \frac{1}{3} N\mu\nu - \frac{1}{3} Nw'.$$

Werkt men deze uitdrukking numeriek uit, dan komt men tot volkomen hetzelfde bedrag, als in de gevallen I en II, waar men $\left\{ \coth(a) - \frac{1}{a} \right\}$ door $\frac{a}{3}$ vervangen mag. Feitelijk is dit slechts een controle op de berekening der constanten s en p . De curven I, II en III raken dus alle aan dezelfde rechte door den oorsprong.

2°. Bij alle berekeningen is f — resp. zijn s en p — onafhankelijk van E^* gesteld. Het behoeft geen betoog, dat deze onafhankelijkheid in de nabijheid van een ion betwijfeld mag worden.

3°. We vinden bij alle gevallen met $\mu = 1,7 \cdot 10^{-18}$ een veel grootere waarde voor P dan met een diëlectrische constante van 81 vereenigbaar is. De moleculaire associatie zal dus wel een zeer belangrijke vermindering van het boven aangenomen vaste moment moeten veroorzaken. Is deze associatie onafhankelijk van de veldsterkte, dan moeten er P -curven verschijnen, geheel analoog aan de hierboven afgeleide, die echter de lijn $\varepsilon = 81$ tot raaklijn hebben.

In hoeverre of op welke wijze nu bedoelde associatie een vervorming van de verkregen curven zal teweegbrengen, zal natuurlijk afhangen van de wijze, waarop de associatie met de veldsterkte verloopt en men kan, indien er een wijziging optreedt, b.v. de onderstelling maken, dat zij met toenemende veldsterkte afneemt. Aangezien hierdoor het gemiddelde schijnbare moment aangroeit, zal dit op de curven een zoodanig effect hebben, dat hun kromming kleiner wordt, zoodat de door genoemde raaklijn voorgestelde benadering over een grooter gebied geldigheid verkrijgt, m.a.w. dat tot bij zeer sterke homogene velden een constante ε van 81 blijft bestaan.

4°. Er is een effect, dat, in de omgeving van een ion, zeker in

deze richting werkt: tengevolge van een te verwachten contractie van het oplosmiddel neemt N toe, en daarmee in evenredige mate de Polarisatie P , hetgeen gepaard gaat met een schijnbare vergrooting van het moment μ ($P N = \mu$). Waar we nu de uitkomsten van deze beschouwing zullen gaan toepassen op het hydratatieprobleem, mogen we de woorden „in de omgeving van het ion” wel vervangen door „bij groote veldsterkten”.

5°. Uit waarnemingen van Bridgman ⁵⁹⁾ kan men afleiden, dat bij druktoename (electrostrictie) depolimerisatie van de watermoleculen optreedt (monohydrol heeft kleiner volume dan polyhydrol). Ook dit werkt dus in de richting van een vergrooting van de schijnbare μ in de nabijheid van het ion. Voornamelijk bij kleine ionen, waar de druktoename het grootst is, zal deze omstandigheid van alle hier genoemde wel den grootsten invloed hebben. Op een eventuele aanwezigheid van electrostrictie komen we later terug.

6°. Ten slotte mag men uit de bij meerwaardige ionen optredende hydrolyse ⁶⁰⁾ wel de gevolgtrekking maken, dat in de buurt van ionen een verder voortgaande deformatie van de vaste dipool optreedt, hetgeen eveneens een vergrooting van μ en dus van P met zich medebrengt, zoodat het is, alsof we hier te maken hebben met een bijkomend, al dan niet quasi-elastisch, moment (zie pag. 42).

Aangezien we nu genoodzaakt zijn om bij de verdere behandeling van het hydratatievraagstuk een bepaalde onderstelling omtrent den vorm van de P -curve te doen voorafgaan, zullen we onze verdere berekeningen voorloopig gronden op de hypothese, dat zij door al de bovengenoemde effecten tezamen voor alle voorkomende veldsterkten bij benadering tot de rechte $\epsilon = 81$ vervormd wordt. Het min of meer geoorloofde hiervan moge door het bovenstaande aangetoond zijn ⁶¹⁾.

59) Zie b.v. D. B. Macleod, On some physical properties of water. Trans. Far. Soc. 21, 145, 1925.

60) Zie o.a. W. Kossel, Ueber Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. d. Phys. (4) 49, No. 3 § 51 en 52, 1916. Ook vergelijk men het door F. Hund opgestelde molecuul-model, zie 53).

61) Alleen de onder 3° en 5° genoemde effecten geven immers reeds vrijheid om voor homogene velden de P -curve door de lijn $\epsilon = 81$ te vervangen tot veldsterkten E^* van ten minste ongeveer $0,3 \cdot 10^6$ E.S.E. (zie figuur), hetgeen een uitwendig veld van bijna 10^6 E.S.E. onderstelt.

Men kan zich dan echter evengoed de beide dipolen, welke het totale moment veroorzaken, vervangen denken door één enkel moment van een quasi-elastisch gebonden lading ter grootte van $p e = p \cdot 4,77 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. De bindingskracht f_p , die dan ook bij de grotere veldsterkten constant moet blijven, is dan te vinden uit:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{N e^2 p}{f_p}$$

($\varepsilon = 81$; geen contractie, dus N constant),

zoodat

$$f_1 = 3,34 \cdot 10^4,$$

$$f_2 = 6,68 \cdot 10^4$$

enz.

HOOFDSTUK VII.

De dipoolmomenten van water in radiale ionenvelden.

We denken ons nu de dipolen van het water samenvallend met de centra der moleculen en deze laatste geordend volgens de punten van een ruimterooster, waarvoor we kiezen een vlak gecentreerd kubisch net, dat boven de andere netten het voordeel bezit, met de configuratie van dichtste pakking overeen te komen en daardoor de meest waarschijnlijke verdeeling nog het best te benaderen.

Dit net is opgebouwd uit tetraeder en octaederzellen, die elkaar afwisselen. Maakt men de cellen van die afmeting, dat de afstand tusschen twee naburige punten de waarde $3,50 \cdot 10^{-8}$ c.m. bedraagt (ribbe van de elementaircel $a = 4,95 \cdot 10^{-8}$), dan is het aantal punten, dat in de volume-eenheid valt juist gelijk aan het aantal watermoleculen per c.m.³ ($N = 3,37 \cdot 10^{22}$) 42).

Men kan zich nu drie gevallen denken:

- A. Het ion bevindt zich in het middelpunt van één der octaederzellen,
- B. Het ion neemt de plaats van één der watermoleculen in en
- C. Het ion is geplaatst in het middelpunt van één der tetraederzellen. 62)

In deze drie gevallen kan men door een eenvoudige meetkundige beschouwing vinden, dat de respectievelijke afstanden van de centra der naburige watermoleculen tot het ion bedragen: $2,50 \cdot 10^{-8}$ c.m., $3,50 \cdot 10^{-8}$ c.m. en $2,15 \cdot 10^{-8}$ c.m.

In verband met de resultaten van Hoofdstuk IV kiezen we ter verdere bespreking alleen de gevallen A en B. Immers in geval C heeft men blijkbaar te maken met zeer kleine ionen, waarbij, tengevolge van de zeer groote veldsterkte ter plaatse van den eersten „kring” watermoleculen, de grootste afwijkingen van onze zeer vereenvoudigde onderstellingen te verwachten zijn.

62) We hebben bij bovenstaande voorstelling van zaken het voordeel van symmetrie; echter wordt er slechts aan beantwoord door ionen van zeer bepaald „volume”. Een bezwaar blijft natuurlijk de verre-gaande schematisering van het probleem. Een associatie der water-moleculen wordt niet in rekening gebracht.

Voorts voeren we nog in, dat het resulterende veld E^* overal radiaal verloopt, hetgeen hierop neerkomt, dat — ten eerste — alle dipolen zich radiaal instellen, en — ten tweede — het moment dezer dipolen uitsluitend een functie van den afstand tot het ion is. Dat dit op eenigszins grootere afstanden niet steeds geheel het geval zal zijn, kan men inzien, door zich de onderlinge ligging der dipolen in de netpunten voor te stellen. Op deze grootere afstanden zullen de momenten echter zóó gering blijken, dat deze verwaarloozing zeker mag worden begaan. Voor de twee onmiddellijk om het ion gelegen dipolen-„kringen”, welke in geval A gevormd worden door de hoekpunten van een regelmatig achthoek en die van een daaromheen gelegen kubus en in geval B door de hoekpunten van een afwisselend door vierkanten en gelijkzijdige driehoeken begrensd veertienvlak en die van een daaromheen gelegen achthoek, wordt in elk geval geen fout begaan; de dipolen van elk dezer beide kringen liggen symmetrisch ten opzichte van elkaar — ze zijn „uitwisselbaar”.

We voeren een rechthoekig coördinatensysteem in met het ion als oorsprong en assen X , Y en Z .

Hoewel het voor theoretische beschouwingen van geen belang is, zal het voor de numerieke uitwerking van waarde zijn, om de assen van dit systeem een zoodanige richting te geven, dat men voor de coördinaten der waterdipolen zoo eenvoudig mogelijke getallencombinaties verkrijgt ⁶³⁾.

Beschouwen we verder alle dipolen, die op denzelfden — of ongeveer denzelfden — afstand van het ion liggen, als behoorende tot eenzelfde kring, die we met het volgnummer $r, s, t \dots$ — te tellen van het ion af — aangeven en laat het volgnummer der dipolen in een kring $\varrho, \sigma, \tau \dots$ zijn. Deze volgnummers worden als index geplaatst.

De potentiaal van een dipool μ op afstand r bedraagt dan:

$$\begin{aligned} \varphi &= - \left(\mu_x \frac{\partial}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{1}{r} = \\ &= - \mu \left(\alpha \frac{\partial}{\partial x} + \beta \frac{\partial}{\partial y} + \gamma \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{1}{r} \end{aligned}$$

(α , β en γ richtingscosinussen)

63) Hiermede gaat samen, dat het overzicht over alle dipolen om het ion betrekkelijk eenvoudig wordt, hetgeen in verband met de kans op vergissingen bij het aftellen der vele roosterpunten van groot belang is.

en de potentieele energie van dipool (s, σ) in het veld van (r, ϱ) derhalve:

$$\Phi_{s\sigma, r\varrho} = -\mu_s \mu_r \left\{ a_{s\sigma} a_{r\varrho} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + \dots + \right. \\ \left. + (a_{s\sigma} \beta_{r\varrho} + \beta_{s\sigma} a_{r\varrho}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \dots + \dots \right\} \frac{1}{r_{r\varrho, s\sigma}},$$

waarin $r_{r\varrho, s\sigma}$ de onderlinge afstand is.

Stelt q de lading van het ion voor, dan bedraagt de potentieele energie van (s, σ) in het ionenveld:

$$\Phi_{s,i} = \mu_s q \left(a_{s\sigma} \frac{\partial}{\partial x} + \beta_{s\sigma} \frac{\partial}{\partial y} + \gamma_{s\sigma} \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{1}{R_s},$$

en bij radiale instelling dus:

$$\Phi_{s,i} = -\mu_s q \frac{1}{R_s^2} \text{ met } R_s \text{ als straal van kring } s.$$

Stellen we nog de inwendige energie van de dipool voor door $\Phi_s(f)$, dan vinden we voor de totale energie van dipool σ van kring s de uitdrukking:

$$\begin{aligned} \Phi_s &= \sum_r \sum_{\varrho} \Phi_{s\sigma, r\varrho} + \Phi_{\sigma,i} + \Phi_s(f) \quad \text{of }^{64)}: \\ \Phi_s &= -\sum_{\varrho} \mu_s^2 \left\{ a_{s\sigma} a_{s\varrho} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + \dots + \right. \\ &+ (a_{s\sigma} \beta_{s\varrho} + \beta_{s\sigma} a_{s\varrho}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \dots + \dots \left. \right\} \frac{1}{r_{s\varrho, s\sigma}} - \\ &- \sum_{r < s} \sum_{\varrho} \mu_s \mu_r \left\{ a_{s\sigma} a_{r\varrho} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + \dots + \right. \\ &+ (a_{s\sigma} \beta_{r\varrho} + \beta_{s\sigma} a_{r\varrho}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \dots + \dots \left. \right\} \frac{1}{r_{r\varrho, s\sigma}} - \\ &- \sum_{t > s} \sum_{\tau} \mu_s \mu_t \left\{ a_{s\sigma} a_{t\tau} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + \dots + \right. \\ &+ (a_{s\sigma} \beta_{t\tau} + \beta_{s\sigma} a_{t\tau}) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \dots + \dots \left. \right\} \frac{1}{r_{t\tau, s\sigma}} - \\ &- \mu_s q \frac{1}{R_s^2} - \int_0^{d_s} f d_s \delta d_s, \end{aligned}$$

64) Het accent bij een Σ teeken geeft aan, dat gesommeerd moet worden over alle dipolen van den kring minus één — n.l. dipool (s, σ) .

waarbij in den laatsten term d_s de onderlinge afstand der beide dipoolloadingen voorstelt, zoodat

$$\mu_s = ed_s.$$

In dezen vorm heeft men nu te substitueeren:

$$\alpha = \frac{x}{R}; \beta = \frac{y}{R}; \gamma = \frac{z}{R} \quad , \text{ terwijl b.v.:}$$

$$r_{s\varrho, s\sigma} = \sqrt{(x_{s\varrho} - x_{s\sigma})^2 + (y_{s\varrho} - y_{s\sigma})^2 + (z_{s\varrho} - z_{s\sigma})^2},$$

waaruit volgt:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{1}{r^3} + \frac{3}{r^5} (x_{s\varrho} - x_{s\sigma})^2 = \frac{3(x_{s\varrho} - x_{s\sigma})^2 - r^2}{r^5}$$

en

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{1}{r} \right) &= \frac{3}{r^5} (x_{s\varrho} - x_{s\sigma})(y_{s\varrho} - y_{s\sigma}) = \\ &= \frac{3(x_{s\varrho} - x_{s\sigma})(y_{s\varrho} - y_{s\sigma})}{r^5}. \end{aligned}$$

Van de wederkeerige energie tusschen twee dipolen rekenen we nu de helft tot de eene, de helft tot de andere dipool — derhalve dient alsnog de eerste groep termen van Φ_s — n.l. $\Sigma \Sigma \Phi_{s\sigma, r\varrho}$ — gehalveerd te worden, omdat we anders deze energie dubbel zouden tellen.

Met inachtneming van deze wijziging mogen we dan voor elken kring als evenwichtsvoorwaarde stellen:

$$\frac{\partial \Phi_s}{\partial \mu_s} = 0.$$

Dit geeft een oneindig aantal vergelijkingen met evenveel onbekenden μ_s . We kunnen nu de zaak belangrijk vereenvoudigen en er een oplosbaar probleem van maken door te bedenken, dat het veld van een dipool met toenemenden afstand zeer snel in sterkte afneemt, terwijl bovendien reeds op betrekkelijk geringen afstand van het ion het moment μ klein wordt, en in elk geval met groote benadering te berekenen zal zijn door aan te nemen, dat $\varepsilon = 81$ mag worden gesteld — m.a.w. dat het veld homogeen is, zoodat voor het moleculaire veld $\frac{4\pi}{3} N\mu$ mag worden gesteld, waarbij μ dan het moment van de beschouwde dipool beduidt. Uit:

$$\varepsilon = \frac{4\pi D}{4\pi D - 4\pi N\mu} \quad \text{met} \quad 4\pi D = \frac{q}{R_s^2}$$

(q = ionenlading, R_s = afstand ion—dipool)

volgt dan:

$$\mu = \frac{q(\varepsilon - 1)}{4\pi N R_s^2 \varepsilon}.$$

In verband met bovenstaande opmerking zullen de vergelijkingen

$$\frac{\partial \Phi_s}{\partial \mu_s} = 0$$

slechts opgesteld worden:

in geval A voor de *eerste vier* dipolenkringen om het ion en in geval B voor de *eerste drie* kringen, terwijl bij de berekening van het veld, dat door de naburige dipolenkringen — d.z. die met stralen $R_{s+1}, R_{s+2} \dots$ en $R_{s-1}, R_{s-2} \dots$ geleverd wordt, alleen de invloeden van ten hoogste twee aan weerszijden zullen meegeteld worden.

Door een blik op de coëfficiënten van de μ 's in de vergelijkingen, die aan het einde van dit hoofdstuk als resultaat voorkomen en op de waarden van μ_s zelve, overtuigt men zich onmiddellijk, dat de fouten, door deze vereenvoudiging veroorzaakt, slechts gering kunnen zijn.

Elke vergelijking $\frac{\partial \Phi_s}{\partial \mu_s}$ luidt dus (na weglating van eenige indices) thans ongeveer als volgt:

$$\begin{aligned} & \sum'_Q \mu_s \left[a_{s\sigma} a_{sQ} \{3(x_{s\sigma} - x_{sQ})^2 - r^2\} + \right. \\ & + \beta_{s\sigma} \beta_{sQ} \{3(y_{s\sigma} - y_{sQ})^2 - r^2\} + \gamma_{s\sigma} \gamma_{sQ} \{3(z_{s\sigma} - z_{sQ})^2 - r^2\} + \\ & + (a\beta + \beta a) 3(x - x)(y - y) + (a\gamma + \gamma a) 3(x - x)(z - z) + \\ & \left. + (\beta\gamma + \gamma\beta) 3(y - y)(z - z) \right] \frac{1}{r_{sQ, s\sigma}^5} + \\ & + \sum_{r=s-1}^{s-2} \sum_Q \mu_r [\dots (s\sigma, rQ) \dots] \frac{1}{r_{rQ, s\sigma}^5} + \\ & + \sum_{t=s+1}^{s+2} \sum_t \mu_t [\dots (s\sigma, t\tau) \dots] \frac{1}{r_{t\tau, s\sigma}^5} + \\ & + \frac{q}{R_s^2} + \frac{f\mu_s}{e^2} = 0. \end{aligned}$$

Men heeft nu voor geval A:

Kring I: aantal dipolen $n_1=6$; afstand tot ion $R_1=2,50 \cdot 10^{-8}$ c.m.,
 II: " " $n_2=8$; " " " $R_2=4,30$ " " "
 III: " " $n_3=24$; " " " $R_3=5,50$ " " "
 IV: " " $n_4=30$; " " " $R_4=7,40$ " " "
 V: " " $n_5=48$; " " " $R_5=8,5$ " " "

enz., en voor geval B:

Kring I: aantal dipolen $n_1=12$; " " " $R_1=3,50 \cdot 10^{-8}$ c.m.,
 II: " " $n_2=6$; " " " $R_2=4,95$ " " "
 III: " " $n_3=24$; " " " $R_3=6,05$ " " "
 IV: " " $n_4=12$; " " " $R_4=7,00$ " " "

enz.

Bij wijze van voorbeeld volgt hieronder een tabel van coördinaten x , y en z en richtingscosinussen α , β en γ van de dipolen van kring I van geval A bij het gekozen coördinatensysteem:

Geval A; kring I; moment μ_1 ; $R_1=2,50 \cdot 10^{-8}$ c.m. $= \frac{1}{2}a$; $n_1=6$.

dipool n^0 .	x_1	y_1	z_1	α_1	β_1	γ_1
A I 1	$+\frac{1}{2}a$	0	0	+1	0	0
2	0	$+\frac{1}{2}a$	0	0	+1	0
3	0	0	$+\frac{1}{2}a$	0	0	+1
4	$-\frac{1}{2}a$	0	0	-1	0	0
5	0	$-\frac{1}{2}a$	0	0	-1	0
6	0	0	$-\frac{1}{2}a$	0	0	-1

Het zal duidelijk zijn, dat de tabellen voor de andere kringen er minder eenvoudig zullen uitzien. Per kring kan men echter steeds de N^{os} . in groepen indeelen, waarvan coördinaten en richtingscosinussen door cyclische verschuiving uit elkaar zijn af te leiden.

Door optelling van n in de voorlaatste tabel blijkt, dat in totaal bij geval A 116 en bij geval B 54 dipolen in de rekening zijn opgenomen. Dat dit aantal in het eerste geval zooveel grooter is, vindt zijn oorzaak hierin, dat bij A de evenwichtsvoorwaarde is toegepast op de eerste vier kringen — waarbij de invloed van den vijfden is meegerekend, terwijl — nadat bij geval A gebleken was, dat het toepassen van deze zeer tijdroovende rekenmethode

op kring IV de einduitkomst (n.l. de hydratatie-energie) slechts weinig nauwkeuriger maakte dan zulks met de boven beschreven benaderingsmethode ($\varepsilon = 81$) het geval was — bij B hetzelfde is verricht ten opzichte van de eerste drie kringen, waarbij dan de invloed van den vierden is meegeteld. Ook heeft kring B IV slechts een twaalfstal dipolen, zoodat deze in elk geval betrekkelijk weinig gewicht in de schaal zouden leggen ⁶⁵⁾.

Het aantal op deze wijze numeriek uit te werken termen van Φ_s loopt in de honderden. Zoo zijn b.v. voor kring I, II en III van geval A 37, 67 en 115, dus totaal 219 Σ 's te bepalen.

Van wege de symmetrie reduceeren zich deze aantallen tot 9, 17 en 69, in totaal 95. Bovendien moet:

$$n_r \Sigma_{\sigma} \mu_r \mu_s [..(r\sigma, s\sigma)..] \frac{1}{r^5} = n_s \Sigma_{\sigma} \mu_s \mu_r [..s\sigma, r\sigma..] \frac{1}{r^5}.$$

Beide leden stellen n.l. de totale wederzijdsche energie der kringen r en s voor. Is dus de coëfficiënt $\Sigma_{\sigma} [..(r\sigma, s\sigma)..] \frac{1}{r^5}$ voor een zeker geval eenmaal berekend, dan is daaruit $\Sigma_{\sigma} [..(s\sigma, r\sigma)..] \frac{1}{r^5}$ af te leiden. Ter controle werdenechter in

vrijwel alle gevallen telkens de *beide* sommen berekend.

Stellen we nog:

$f = -3,34.10^4$; $e = 4,77.10^{-10}$ E.S.E. = q (éénwaardige ionen), dan vinden we, na substitutie van alle gegevens in de vergelijkin-

gen $\frac{\partial \Phi_s}{\partial \mu_s} = 0$ als einduitkomst voor

Geval A:

Kring I: $0,303 \mu_1 + 0,085 \mu_2 - 0,015 \mu_3 = 0,763.10^{-18}$,

II: $0,0637 \mu_1 + 0,198 \mu_2 + 0,177 \mu_3 - 0,041 \mu_4 = 0,258.10^{-18}$,

III: $-0,0038 \mu_1 + 0,059 \mu_2 + 0,293 \mu_3 + 0,076 \mu_4 - 0,016 \mu_5 = 0,157.10^{-18}$,

IV: $-0,0109 \mu_2 + 0,061 \mu_3 + 0,247 \mu_4 + 0,152 \mu_5 = 0,087.10^{-18}$,

65) Dat inderdaad het meetellen van verderafgelegen kringen met grooter afstand steeds minder noodig is, blijkt daaruit, dat men zich op grootere afstanden zoo'n kring in eerste benadering mag vervangen denken door een bolvormigen dubbellaag van ladingen, welke noch buiten, noch binnen dat boloppervlak een veld bezit.

waaruit onmiddellijk blijkt, van welke kringen de wederzijdse energieën in aanmerking genomen werden.

De oplossingen luiden:

$$\begin{array}{llll} \mu_1 = 2,54 \cdot 10^{-18}; & R_1 = 2,50 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}; & n_1 = 6, \\ \mu_2 = 0,03 & ; & R_2 = 4,30 & ; & n_2 = 8, \\ \mu_3 = 0,54 & ; & R_3 = 5,50 & ; & n_3 = 24, \\ \mu_4 = 0,12 & ; & R_4 = 7,40 & ; & n_4 = 30, \\ \text{met (benaderd) } \mu_5 = 0,15 & ; & R_5 = 8,50 & ; & n_5 = 48, \\ \text{en voor geval B} \end{array}$$

$$\text{Kring I: } 0,325 \mu_1 + 0,053 \mu_2 + 0,031 \mu_3 = 0,389 \cdot 10^{-18},$$

$$\text{II: } 0,107 \mu_1 + 0,167 \mu_2 + 0,144 \mu_3 = 0,194 \cdot 10^{-18},$$

$$\text{III: } 0,0152 \mu_1 + 0,036 \mu_2 + 0,263 \mu_3 + 0,061 \mu_4 = 0,130 \cdot 10^{-18},$$

$$\begin{array}{llll} \text{zoodat } \mu_1 = 1,15 \cdot 10^{-18}; & R_1 = 3,50 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}; & n_1 = 12, \\ \mu_2 = 0,12 & ; & R_2 = 4,95 & ; & n_2 = 6, \\ \mu_3 = 0,36 & ; & R_3 = 6,05 & ; & n_3 = 24, \\ \text{met (benaderd) } \mu_4 = 0,23 & ; & R_4 = 7,00 & ; & n_4 = 12. \end{array}$$

In geval C, dat we van den beginne af uitgeschakeld hadden, vinden we voor kring I een moment van $3,85 \cdot 10^{-18}$! ($R_1 = 2,15 \cdot 10^{-8}$ c.m.).

Opmerking: Stelt men de dipoolloading op e , dan is voor het grootste moment ($\mu = 2,54 \cdot 10^{-18}$) de onderlinge afstand van twee ladingen gelijk aan $0,53 \cdot 10^{-8}$ c.m. — d.i. 15 % van den kleinsten afstand tusschen twee dipolen. Het was dus wel geoorloofd om alle velden als „dipoolvelden” te beschouwen.

HOOFDSTUK VIII.

Toetsing aan de bekende hydratatie-energieën.

Zooals reeds enkele malen opgemerkt werd, kan betwijfeld worden, of — en dat wel in de eerste plaats voor geval A kring I — de bindingskracht tusschen de dipoolloadingen quasi-elastisch blijft. Hoe dan wél het verloop van de grootte dezer kracht met toenemende veldsterkte E^* zal zijn, is niet uit te vinden ⁶⁶). We zullen daarom volstaan met het aangeven van de waarden, die μ_1 , μ_2 en μ_3 in egval A aannemen, wanneer men voor f_1 bij den binnensten kring dipolen de onderstaande van $3,34 \cdot 10^{-18}$ afwijkende waarden kiest (μ_4 wordt daarbij constant en gelijk aan de reeds berekende waarde $0,12 \cdot 10^{-18}$ gedacht; behalve bij kring I behoudt f de eenmaal aangenomen waarde):

$f_1 = 2,50 \cdot 10^{-18}$; $\mu_1 = 2,95 \cdot 10^{-18}$; $\mu_2 = -0,14 \cdot 10^{-18}$; $\mu_3 = 0,58 \cdot 10^{-18}$ E.S.E.,			
(3,34	2,54	+ 0,03	0,54
4,00	2,30	0,13	0,51
5,00	2,00	0,25	0,49
6,00	1,75	0,35	0,46
			) , , , .

Om een keuze te kunnen doen zou men het antwoord moeten weten op alle open vragen, zooals deze blijken uit de opmerkingen van hoofdstuk VI. Behalve de daar opgesomde is er nóg een effect, dat de aandacht zou vragen: voornamelijk bij de kleinere en de meerwaardige ionen dringen de watermoleculen zoo dicht op, dat de dipolen van kring I zeer zeker merkbaar onder den invloed van de afstootingspotentiaal dezer ionen zullen komen, hetgeen groote complicaties met zich kan meebrengen. En ten slotte kan de asymmetrische ligging van de dipool in het watermolecuul een belangrijken rol spelen.

Het blijkt in elk geval, dat de grootte der momenten op geen enkele manier te voren te voorspellen was. Men vergelijkte b.v.

66) Er wordt aan herinnerd, dat het probleem vereenvoudigd is door een samnstel van twee dipolen te vervangen door één enkele deformeerbare.

de berekende waarden eens met die, welke met behulp van een bindingsconstante $f=3,34 \cdot 10^4$ voor het geval van een homogeen uitwendig veld van dezelfde sterkte, als dat van het ion ter plaatse van de achtereenvolgende kringen bedraagt, gevonden kunnen worden:

Geval A: $\mu_1 = 1,77 \cdot 10^{-18}$, $\mu_2 = 0,60$, $\mu_3 = 0,37$, $\mu_4 = 0,20$.	Geval B: $\mu_1 = 0,91 \cdot 10^{-18}$, $\mu_2 = 0,45$, $\mu_3 = 0,30$.
--	--

Deze vergelijking levert de merkwaardige uitkomst, dat de berekende momenten afwisselend grooter en kleiner zijn dan die, welke bij een homogeen veld van dezelfde sterkte gevormd worden: de kringen I vertoonen een „te groot” moment, II een „te klein”, enzovoort. Zelfs vinden we in een enkel geval, n.l. voor $f_1 = 2,5 \cdot 10^4$ en negatief moment bij kring II, hetgeen betekent, dat de dipoolrichting omgeslagen is.

Dit was te verwachten: binnen kring I ontbreken de dipolen en dientengevolge ondervinden die van kring I den invloed van het ion zonder eenige „afscherming”; ze krijgen een zeer groot moment. Op hun beurt leveren deze ter plaatse van II een veld van dusdanige sterkte, dat het ionenveld daardoor bijna geheel opgeheven wordt: deze kring bezit dus nagenoeg geen moment. Het gevolg voor kring III en de daarop volgende is dan duidelijk.

De afwijkingen moeten relatief en absoluut voortdurend kleiner worden en zullen practisch geheel verdwijnen op groteren afstand 67).

We kunnen nu de totale hoeveelheid energie van het medium berekenen, welke besloten is binnen de eerste dipolenkringen. Daartoe substitueeren we de gevonden waarden voor μ in de reeds afgeleide uitdrukkingen voor $\Sigma \Sigma \Phi_{s \sigma, r q}$ — ook thans na halveering der termen.

Na vermenigvuldiging met de resp. aantallen n vinden we dan per kring:

67) Aan de grenzen van elk medium zal men trouwens bovenstaande gevolgtrekking in meerdere of mindere mate kunnen maken. Een overall in de ruimte constant moment zal men daarom eerst op eenigen afstand van de begrenzing kunnen aantreffen.

$$\begin{aligned}
\Phi_1 &= 6 (0,156 \mu_1^2 + 0,042 \mu_1 \mu_2 - 0,008 \mu_1 \mu_3 - \\
&\quad - 0,763 \mu_1 10^{-18}) 10^{24} = -5,80 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,} \\
\Phi_2 &= 8 (0,0318 \mu_1 \mu_2 + 0,099 \mu_2^2 + 0,088 \mu_2 \mu_3 - \\
&\quad - 0,260 \mu_2 10^{-18}) 10^{24} = -0,03 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,} \\
\Phi_3 &= 24 (-0,0019 \mu_1 \mu_3 + 0,030 \mu_2 \mu_3 + 0,147 \mu_3^2 - \\
&\quad - 0,153 \mu_3 10^{-18}) 10^{24} = -1,01 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,} \\
\Phi_4 &= 30 (-0,0055 \mu_2 \mu_4 + 0,030 \mu_3 \mu_4 + 0,124 \mu_4^2 - \\
&\quad - 0,076 \mu_4 10^{-18}) 10^{24} = -0,16 \cdot 10^{-12} \text{ ergen}
\end{aligned}$$

en voor de totale hoeveelheid:

$$\sum_1^4 \Phi_n = -7,00 \cdot 10^{-12} \text{ ergen.}$$

Rest nog de energie van de hoger genummerde kringen. Deze is, in vergelijking met het bovenstaande bedrag, betrekkelijk klein. Men mag, bij een diëlectrische constante van 81, het bedrag wel benaderen door het gelijk te stellen aan de energie van het ionenveld daar ter plaatse. De afwijkingen, die de zeer geringe momenten van de „normale” waarde zullen vertoonen, leggen nog slechts weinig gewicht in de schaal en bezitten bovendien afwisselend teken. Het komt er slechts op aan, om de grens tusschen de kringen IV en V, waarbuiten dan deze te berekenen hoeveelheid energie valt, te bepalen.

Uit de dichtheid van water volgt voor de ruimte, die elk molecuul inneemt, $30 \cdot 10^{-24}$ c.m.³.

In geval A, waar inbrengen van het ion geen wijziging brengt in de ligging der watermoleculen, vinden we dan voor den straal van het grensvlak tusschen de kringen (s) en ($s+1$):

$$30 (n_1 + n_2 + \dots + n_s) 10^{-24} = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

Hieruit volgt voor de binnen- en buitengrenzen a en b van

Kring	II:	$R_a = 3,50 \cdot 10^{-8}$ c.m.;	$R_b = 4,65 \cdot 10^{-8}$ c.m.,
„	III:	4,65	; 6,45
„	IV:	6,45	; 7,85

waaruit we de energiebedragen, welke vóór de hydratatie (dus in

dampvormigen toestand) van het ion tusschen deze grenzen ligt opgesloten als „veldenergie“, kunnen afleiden. Zij zijn voor

$$\text{Kring II: } E_2 = \frac{e^2}{8\pi} 4\pi \int_{R_a}^{R_b} \frac{dR}{R^2} = 0,83 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,}$$

$$\text{„ III: } E_3 = 0,71 \cdot 10^{-12} \text{ „ ,}$$

$$\text{„ IV: } E_4 = 0,31 \cdot 10^{-12} \text{ „ .}$$

Voor de binnengrens van kring I kunnen we een betrekkelijk willekeurige keuze doen, ze is van geen belang voor de uitkomst. We kiezen $R_a = 1,35 \cdot 10^{-8}$ c.m., hetgeen met een volume van ongeveer $10 \cdot 10^{-24}$ c.m.³ overeenkomt en dus een contractie van hetzelfde bedrag onderstelt ⁶⁸⁾. Hieruit volgt dan nog voor

$$\text{Kring I: } E_1 = 5,20 \cdot 10^{-12} \text{ ergen.}$$

De hier gevonden energiebedragen kan men vergelijken met $\Phi_1^{1/4}$.

Op analoge wijze berekenen we voor de zich buiten kring IV bevindende energie:

$$E_{5,6 \dots \infty} = 1,45 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,}$$

welke we, zooals afgesproken, geheel zouden laten verdwijnen.

Dit is dus gelijk te stellen aan $-\sum_5^{\infty} \Phi_n$.

In totaal komt dus bij de hydratatie vrij een hoeveelheid van:

$$-\sum_1^{\infty} \Phi_n = -\Phi = (7,00 + 1,45) 10^{-12} = 8,45 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,}$$

hetgeen beteekent per gramion een hydratatie-energie van

$$W = 122 \text{ Kcal,}$$

waaruit nog volgt:

$$R_{81} = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$$

Op geheel dezelfde wijze kan men voor geval B vinden:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= 12 (0,162 \mu_1^2 + 0,026 \mu_1 \mu_2 + 0,015 \mu_1 \mu_3 - \\ &\quad - 0,389 \mu_1 10^{-18}) 10^{24} = -2,71 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= 6 (0,054 \mu_1 \mu_2 + 0,083 \mu_2^2 + 0,072 \mu_2 \mu_3 - \\ &\quad - 0,194 \mu_2 10^{-18}) 10^{24} = -0,07 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,} \end{aligned}$$

68) Opgemerkt dient te worden, dat het uit deze binnengrens volgende ionenvolume op een andere wijze gedefinieerd is dan dat in Hfdst. IV. Bij de daar gebezigde notatie zou in geval A het ionenvolume $V_i = 0$ zijn.

$$\Phi_3 = 24 (0,0076 \mu_1 \mu_3 + 0,018 \mu_1 \mu_3 + 0,132 \mu_3^2 + 0,030 \mu_3 \mu_4 - 0,130 \mu_3 10^{-18}) 10^{24} = -0,56 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,}$$

zoodat:

$$\sum_1^3 \Phi_n = -3,34 \cdot 10^{-12} \text{ ergen.}$$

Voor een ionenvolume van $30 \cdot 10^{-24} \text{ c.m.}^3$ (het ion neemt de plaats in van één der watermoleculen) volgt voor de grenzen van

$$\text{Kring I: } R_a = 1,92 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.; } R_b = 4,52 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.,}$$

$$\text{II: } 4,52 \quad ; \quad 5,22 \quad ,$$

$$\text{III: } 5,22 \quad ; \quad 6,85 \quad ,$$

hetgeen oplevert:

$$E_1 = 3,42 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,}$$

$$E_2 = 0,30 \cdot 10^{-12} \quad "$$

$$\text{en } E_3 = 0,52 \cdot 10^{-12} \quad " .$$

Bij kring III, waar Φ_3 ongeveer gelijk is aan E_3 , vinden we dus vrijwel reeds den „normalen" toestand $\varepsilon = 81$ 69).

Voor alle buiten kring III gelegen veldenergie blijkt

$$E_{4,5 \dots \infty} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,}$$

welke we ook in dit geval geheel zullen laten vrijkomen bij het oplossen van het ion ($-\sum_4^{\infty} \Phi_n$). Men krijgt dus:

$$-\sum_1^{\infty} \Phi_n = -\Phi = (3,34 + 1,60) 10^{-12} = 4,90 \cdot 10^{-12} \text{ ergen,}$$

waaruit volgt voor een gramion:

$$W = 71 \text{ Kcal}$$

met:

$$R_{81} = 2,30 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$$

Keeren we nog even terug tot geval A, waarbij we voor kring I variatie hebben aangebracht in f . Uit de hieronder volgende tabel blijkt, welken invloed deze afhankelijkheid van f_1 met de veldsterkte op de hydratatie-energie heeft:

$f_1 = 2,50 \cdot 10^4$;	$W = 148 \text{ Kcal}$,	zoodat $R_{81} = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$,
$= 3,34$	122	1,34 ,
$= 4,00$	115	1,41 ,
$= 5,00$	107	1,52 ,
$= 6,00$	100	1,62 .

69) Waar de momenten van kring III een weinig boven de normale waarde liggen, mag men verwachten, dat die van IV nog iets daaronder zullen blijven.

Men zie hiervoor de grafische voorstelling, fig. 7.

Ten slotte willen we deze getallen toetsen aan enkele bekende hydrataat-energieën van één en tweewaardige ionen. Ongetwijfeld kan men hiertegen gegronde bezwaren inbrengen, welke de waarde van de toetsing betrekkelijk gering maken. Men kan o.a. aanvoeren de onbekendheid met het verloop van f_1 , de asymme-

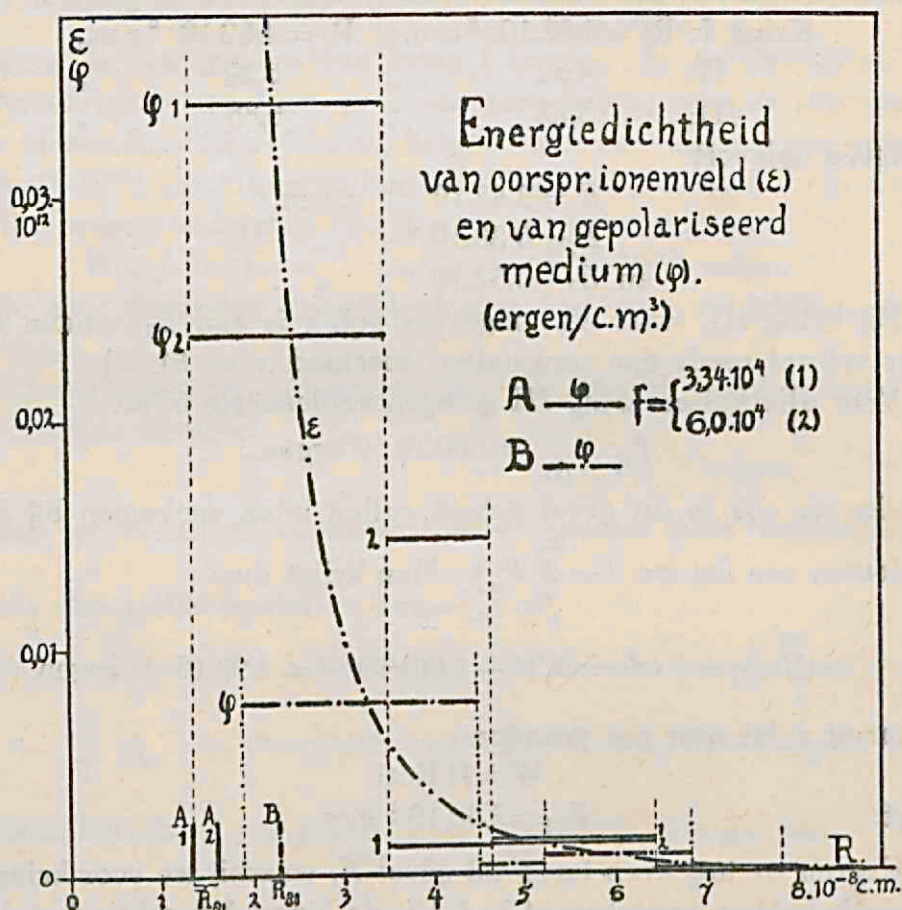


Fig. 7.

trische ligging der dipoolloadingen in het watermolecuul en, voornamelijk bij de grootere anionen, de deformeerbaarheid van deze laatsten. Niettemin leidt het naast elkaar stellen van de betreffende getallen bij de kationen reeds onmiddellijk tot de bevredigende uitkomst, dat de grootte-orde geheel klopt: de hydrataatwarmten van alle behandelde éénwaardige ionen, zooals ze uit onderzoekingen gevonden zijn, liggen tusschen de 70 en 140 KCal per gramion in. Onmiddellijk valt bovendien op, dat de hydrataat-energieën van Rb^+ en Cs^+ vrijwel gelijk zijn aan de

in geval B berekende. Zet men het bezwaar van de asymmetrische ligging van de dipool terzijde, dan kan men dus concluderen, dat deze ionen ongeveer het volume van één watermolecuul moeten innemen — d.i. $30 \cdot 10^{-24}$ c.m.³.

Heydweiller gaf voor verbindingen van deze metalen geen constanten, maar uit de ionenvolumina van Na^+ en van K^+ welke uit de beschikbare dichtheidsgegevens konden worden afgeleid, mag men de gevolgtrekking maken, dat de volumina van R^+ en van Cs^+ inderdaad zeer dicht in de buurt van bovengenoemd bedrag zullen liggen.

In Na^+ vinden we een ion, dat volgens dezelfde beschouwingen geen volume inneemt en waarop dan geval A toepasbaar schijnt te zijn. Er is alleen dan overeenkomst, wanneer we daarbij voor f_1 kiezen ongeveer $6 \cdot 10^4$ 70).

Van de ionen kan — zooals opgemerkt werd — alleen F in aanmerking komen. Ook hier zijn echter geen dichtheidsgegevens beschikbaar. Er bestaat bovendien kans, dat een asymmetrische dipool bij de anionen een groteren rol speelt dan bij de kationen, omdat de positieve dipoolloading, die vermoedelijk in hoofdzaak geleverd wordt door de beide H^+ -kernen, dichter tot een anion kan naderen dan het centrum van de zooveel grootere O^- kern — als negatieve dipoolloading — tot een kation. Men vergelijk hiervoor het door Hund opgestelde molecuulmodel voor water ⁵³⁾ en de door Fajans dienaangaande gemaakte opmerkingen 7). Een dieper en nauwkeuriger ingaan op deze zaken is daarom — mede in verband met de bij deze ionen in het spel komende deformatie-energie — zinloos.

Van de tweewaardige ionen valt Ca^{++} , waarvan het „effectief” volume ongeveer nul is, in de termen om vergeleken te worden met geval A. We vonden hiervoor een hydratatie-energie van 368 Kcal. ($R_{81} = 1,77 \cdot 10^{-8}$ c.m.).

70) Inderdaad is volgens Fajans en Joos 5) Na^+ het grootste kation waarvan nog een deformeerende werking op de watermoleculen, welke zich uit in refractieveranderingen, merkbaar is. Of de oorzaak misschien gedeeltelijk in de depolimerisatie der watermoleculen te zoeken is, laten we hier in 't midden. Zoowel in geval A als B brengt de ingevoerde vereenvoudiging van een dipolenrooster met zich mede, dat alleen kring I verondersteld wordt een contractie te ondergaan. (Die van kring II is in elk geval te verwaarlozen vanwege het zeer geringe moment.)

Aan de voor de dipoolmomenten afgeleide vergelijkingen kan men onmiddellijk zien, dat voor een tweewaardig ion in geval A alle momenten het dubbele worden, terwijl de in de dipolenkringen opgehoopte energie Φ daardoor verviervoudigd wordt.

Voor een tot in kring I „normale” f van $3,34 \cdot 10^4$ zou W dus $4 \times 122 = 488$ Kcal worden. Om een W van 360 Kcal te verkrijgen, moet hier

$$f_1 = 8 \cdot 10^4 \text{ (met } \mu_1 = 1,40 \cdot 10^{-18} \text{ E.S.E.)}$$

gesteld worden, hetgeen in goede overeenstemming is met een f_1 van $6 \cdot 10^4$ bij een éénwaardig ion, dat in geval A verkeert.

Wat nu eindelijk de in het eerste gedeelte van dit werk gebezigde straal R_{81} betreft, zoo blijkt uit het voorgaande, dat we, in aanmerking nemende een aangroeiing van f_1 bij kring A I tot $6 \cdot 10^4$, voor de éénwaardige kationen ongeveer kunnen stellen:

$$\begin{aligned} R_1 - R_{81} &= 0,9 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. voor de kleinere (geval A), en} \\ &= 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. voor de grootere ionen (geval B).} \end{aligned}$$

Met behulp van de in dit hoofdstuk uitgevoerde berekeningen mogen we nog schrijven:

$$R_1 - r_i = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. (A) tot } 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. (B),}$$

waardoor de afstand van de middelpunten van kation en naburige watermoleculen gegeven wordt.

De in hoofdstuk III empirisch gevonden relatie:

$$R_{81} - r_i = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. (A) tot } 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ c.m. (B)}$$

moet hier natuurlijk (op een enkele afronding na) mee kloppen.

Een paar problemen, welke in hoofdstuk IV gerezen waren, wachten nog op een oplossing: ten eerste is het bij een te verwachten „electrostrictie” in het ionenveld niet te begrijpen, dat de grootere ionen een volumevergroting van het water teweegbrengen, inplaats van een contractie. We zullen daarom voor geval A ($f_1 = 6,0 \cdot 10^4$) en geval B de elektrische kracht berekenen, welke op een der dipolen van kring I werkt. In aanmerking zullen daarbij genomen worden de overige dipolen van dien kring en het ion, hetgeen daarop neerkomt, dat we alleen het door deze ladingen opgewekte veld ter plaatse van de in het oog gevatte dipool als inhomogeen zullen beschouwen ⁷¹⁾.

71) In herinnering wordt gebracht, dat de momenten μ_2 zeer klein zijn.

In verband met de vermoedelijke samenstelling van het water-molecuul ⁵³⁾, zal ondersteld worden, dat de dipoolading $2e$ bedraagt. In geval A, met een moment $\mu_1 = 1,75 \cdot 10^{-18}$, bedraagt dan de afstand tusschen de dipooladingen in de R-richting $d_1 = 0,18 \cdot 10^{-8}$ c.m., in geval B, met $\mu_1 = 1,15 \cdot 10^{-18}$, is $d_1 = 0,12 \cdot 10^{-8}$ c.m. Alle ladingen van dezen kring liggen in twee concentrische boloppervlakken met straal $R_1 \pm \frac{1}{2}d_1$ (Zie fig. 8).

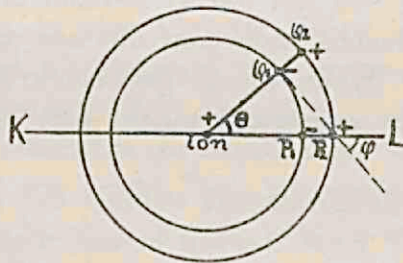


Fig. 8.

Zoowel voor geval A als voor geval B ($n_1=6$ resp. 12) zij KL een symmetrieas van kring I. De dubbellading P_1P_2 is degene, waarop de kracht berekend zal worden. Een der andere dubbelladingen zij Q_1Q_2 . Voor de R-componenten van de veldsterkte van de lading Q_2 in P_2 en van Q_1 in P_1 vinden we:

$$E_R = \frac{2e}{\varrho^2} \cos \varphi,$$

waarin ϱ de lengte van de verbindingslijn der beide beschouwde ladingen en φ den hoek daarvan met KL voorstelt. Men leidt hieruit gemakkelijk af:

$$E_R = \frac{2e \sin \frac{\Theta}{2}}{2(R \pm \frac{1}{2}d)(1 - \cos \Theta)}$$

voor de punten P_2 resp. P_1 , welke uitdrukking men heeft te sommeren over alle ladingen behalve P :

$$\Sigma E_R = \frac{e}{R \pm \frac{1}{2}d} \Sigma' \frac{\sin \frac{\Theta}{2}}{1 - \cos \Theta}.$$

Op analoge manier vindt men voor de R-componenten van de veldsterkte van Q_1 in P_2 en van Q_2 in P_1 :

$$\Sigma E_R = \Sigma' \frac{2e [(R \pm \frac{1}{2}d)(1 - \cos \Theta) \pm d]}{[2(R^2 - \frac{1}{4}d^2)(1 - \cos \Theta) + d^2]^{3/2}}$$

voor de punten P_2 resp. P_1 .

Hieruit vinden we, door vermenigvuldiging met $2e$, de elektrische kracht K_p welke op de ladingen in P_2 en P_1 werkt.

De kracht K_i van het ion op de dipool is gelijk aan het verschil tusschen de absolute waarden der krachten van het ion op de ladingen P_1 en P_2 . Voor geval A ($R=2,50 \cdot 10^{-8}$ c.m.) blijkt dan:

$$K_p = +0,4 \cdot 10^{-4} \text{ dynes,}$$

$$K_i = -1,2 \cdot 10^{-4} \text{ „}$$

waarbij de richting van het ion af positief is genomen. Het beschouwde watermolecuul ondergaat dus een naar binnen gerichte kracht van $0,8 \cdot 10^{-4}$ dynes, en de geheele kring derhalve: $4 \cdot 10^{-4}$ dynes, welke kracht evenwicht maakt met den hydrostatischen druk.

Nu bedroeg het oorspronkelijk volume der zes watermoleculen van kring I $180 \cdot 10^{-24}$ c.m³., terwijl er een contractie optreedt van $11 \cdot 10^{-24}$ c.m³. 72), d.i. 6 % van het volume.

We vergelijken dit met metingen aangaande de compressibiliteits-coëfficiënt κ van water, welke gedefinieerd wordt door

$$\frac{dV}{V} = \kappa p \quad (p = \text{druk in dynes/c.m.}^2).$$

In ons geval vinden we p door de gevonden elektrische kracht te deelen door het totaal oppervlak van het volume dat kring I inneemt n.l. $160 \cdot 10^{-16}$ c.m².:

$$p = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{160 \cdot 10^{-16}} = 0,025 \cdot 10^{12} \text{ dynes/c.m.}^2 = 25.000 \text{ atm./c.m.}^2.,$$

zoodat

$$\kappa = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ atm.}^{-1} \text{ (bij } 25.000 \text{ atm.)}.$$

Met behulp van een door Tumlriz 73) gegeven formule voor de drukafhankelijkheid van κ vindt men bij 25.000 atm. de waarde $3 \cdot 10^{-6} \text{ atm.}^{-1}$. In verband met den bij de berekeningen gevolgden weg zal deze overeenstemming wel betrekkelijk toevallig zijn.

Voor geval B ($R_1 = 3,50 \cdot 10^{-8}$ c.m.) krijgen we een geheel ander resultaat. Hier blijkt:

$$K_p = +0,6 \cdot 10^{-4} \text{ dynes, \quad terwijl}$$

$$K_i = -0,25 \cdot 10^{-4} \text{ „ ,}$$

72) Zie hoofdstuk IV.

73) Sitz. b. Akad. Wiss. Wien 118, 203, 1909.

zoodat ditmaal een naar „buiten” gerichte resultante optreedt van $0,35 \cdot 10^{-4}$ dynes, die ook hier evenwicht moet maken met den hydrostatischen druk. Het gevolg is, dat in plaats van een contractie, een volumevermeerdering optreedt, welke aangroeit met grooter wordende R_1 . Van een depolimerisatie der watermoleculen zal hier dan ook vermoedelijk geen sprake kunnen zijn 74).

Voor éénwaardige ionen kan men uit deze uitkomsten voorspellen, dat, gerekend van een R_1 van ongeveer $3 \cdot 10^{-8}$ c.m. af de contractie overgaat in een dilatatie. (Men ziet gemakkelijk in, dat dit verschijnsel bij meerwaardige ionen eerst bij groteren ionenstraal zal optreden) 75).

Aangezien de momenten μ_2 klein zijn, zal een eventueele volumeverandering van kring II — en eveneens van de overige kringen — zonder bezwaar buiten beschouwing kunnen blijven. Van deze onderstelling is trouwens reeds gebruik gemaakt.

Ten slotte vraagt de anomalie van de „specifieke” ionenvolumina van H^+ en L^+ een verklaring. Voor H^+ kunnen we kort zijn: dit ion is vermoedelijk in oplossing verbonden met een watermolecuul (Fajans), zoodat we dit complex wel kunnen beschouwen als een tamelijk groot ion, dat misschien niet eens een electrostrictie teweeg brengt, althans minder dan Li^+ .

Wat echter dit laatste betreft, daarbij kunnen we opmerken, dat men zich bij kleine ionen de dipolen van den eersten kring wel steeds volgens de hoekpunten van een min of meer regelmatig veelvlak mag gerangschikt denken — men denke aan de bekende Werner'sche theorie over de vorming van hydraten 67). Waar nu van verschillende Li-zouten bekend is, dat zij met ten hoogste drie watermoleculen uitkristalliseeren 77), kan men gereedelijk aannemen, dat kring I bij het Li^+ -ion door een drie-

74) Blijkbaar gaat dus de aan- of afwezigheid van polymerisatie om het ion samen met geen resp. wél merkbare deformatie der watermoleculen (zie noot 70) en men zou daarom deze deformatie voor een groot gedeelte als een gevolg van de depolimerisatie kunnen aanzien.

75) De dilatatie zal bij zekere waarde van R_1 een maximum hebben, immers neemt μ_1 met grooter wordende R_1 steeds af. Voor een berekening eener eventueele compressiearbeid in hoofdstuk II zouden de gegevens dan ook ontbroken hebben!

76) Vgl. Kossel, Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. d. Phys. (4) 49, 316, 1916.

77) Zie o.a. Chem. Kal. II, 1927.

ten hoogste een viertal, volgens een regelmatige figuur gerangschikte watermoleculen gevormd wordt.

Kring I bezit dan zeer hoge momenten, terwijl die van kring II weer te verwaarloozen zijn — misschien zelfs negatief worden. Alleen I ondergaat dan weer contractie. In verband met de bij zeer hoge drukken geringe waarde van de compressibiliteitscoëfficiënt van water is het dan zonder meer duidelijk, dat de totale volumevermindering van de moleculen van kring I bij dit ion toch zal blijven beneden de vermindering, welke bij Na^+ , dat een zestal watermoleculen in de onmiddellijke nabijheid heeft, optreedt. Men kan wel zeggen, dat daarmede de oorzaak van de anomalie voor wat betreft het Li^+ -ion is gevonden.



Stellingen.

I.

De photo-electrische cel vindt in de directe spectraal-photometrie nog niet de plaats, die ze naast thermozuïl of vacuum thermo-element verdient.

II.

Indien de verklaring van de Röntgensatellieten volgens Richtmyer juist is, heeft men een grooten invloed van de chemische binding op deze satellieten te verwachten.

F. K. Richtmyer, Multiple Ionization and the Absorption of X- Rays. Phil. Mag. 34, 64, 1928.

E. Bäcklin, Röntgenspektren u. chem. Bindung. Z. S. f. Phys. 38, 215, 1926.

III.

De gronden, waarop Freeman de Coronalijnen met Argonlijnen indentificeert, zijn niet geheel overtuigend.

J. M. Freeman, The Spectrum of the Solar Corona, Astroph. Journ. 68, 177, 1928.

IV.

Van de drie door Goursat genoemde voorwaarden, waaraan een holomorphe functie moet voldoen, is de tweede overbodig.

E. Goursat, Cours d' Analyse mathématique II, 10, 1918.

V.

Brüche vergelijkt bij zijn proeven over het Ramsauer-effect metingen bij gasvulling met vacuumbepalingen. Zijn conclusies hieruit zijn aanvechtbaar.

E. Brüche, Wirkungsquerschnitt und Molekelbau in der Pseudoedelgasreihe.

Ann. d. Phys. (4) 82, 912, 1927 en (5) 1, 93, 1929.

VI.

Tegen de door Hund gebruikte methode om de configuratie der kernen in moleculen te berekenen kunnen ernstige bezwaren worden ingebracht.

F. Hund, Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln, Z. S. f. Phys. 31, 81 en 32, 1. 1925.

VII.

Het schijnt mogelijk, en het verdient aanbeveling, om in niet te verre toekomst in de Weerberichten van het Kon. Ned. Meteorologisch Instituut in voorkomende gevallen ijzel in de verwachting op te nemen.

VIII.

Het behandelen van grondbegrippen en het afleiden van formules der Differentiaal- en Integraalrekening in voor het M. en V. H. Onderwijs bestemde mechanica-leerboeken dient als noodmaatregel te worden beschouwd.

N. R. Pekelharing en K. W. Rutgers, Leerboek der Werktuigkunde II, 1952.

J. H. Schogt, Beginselen der Theoretische mechanica I en II, 1926/27.

