

XXVIII

LA LEY DE GRIMM Y EL POTENCIAL DE IONIZACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA

POTENCIALES DE EXCITACIÓN DE DICHA MOLÉCULA

POR EL DOCTOR RAFAEL GRINFELD
Asistente del Director del Instituto de Física

ABSTRACT

Grimm's law and the ionization potential of water's molecule. Resonance potentials of the same molecule. — 1. The law of Grimm is fully confirmed by the series of pseudo-atoms of Ne, with the following new values of ionization potentials: 14,6 for CH_4 (according to Pietsch and Wilcke) and 18,0 for H_2O (according to our experimental data).

2. There is a lineal relation between molecular refraction and ionization potential for Ne, H_2O and CH_4 . By interpolation we find that the probable value of the ionization potential of NH_3 is approximately 16 volts.

3. By Lenard's method the resonance potential of molecule of water is 6,2 volts. There is, also, a very pronounced excitation potential at 13,2 volts; which Mackay believed to be the value of ionization potential of water's molecule, contention with which we do not agree.

LA LEY DE GRIMM Y EL POTENCIAL DE IONIZACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA

POTENCIALES DE EXCITACIÓN DE DICHA MOLÉCULA

I. LA LEY DE GRIMM Y EL POTENCIAL DE IONIZACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA

Para las moléculas dedujo el físico Grimm ⁽¹⁾ la siguiente ley de desplazamiento, análoga a la conocida para los átomos, dice : « los átomos de los elementos que se encuentran, en el sistema periódico, de uno hasta cuatro lugares a la izquierda de un gas noble, *cambian sus cualidades* por adición de uno hasta cuatro protones, de modo que los complejos resultantes, se comportan como *pseudo-átomos* de los elementos que ocupan, respectivamente, 1, 2, 3, 4 lugares a su derecha ».

Resultan, según esto, pseudo átomos del F los siguientes compuestos : OH, NH₂ y CH₃ ; pseudo átomos de Ne : FH, OH₂, NH₃ y CH₄.

Ese físico llega a dicha conclusión estudiando las cualidades de una larga serie de compuestos, sacados de un gran caudal experimental. Así se encuentra que el tamaño de los compuestos que consideramos como pseudo átomos de un mismo elemento, varía con mucha uniformidad y crece al aumentar el número de núcleos de H captados. Los datos son debidos a Rankine, que determinó los diámetros σ de las moléculas por el frotamiento interior. Lo mismo acontece con las refracciones moleculares R_m , como se ve en el cuadro adjunto que corresponde a los pseudo átomos del Ne :

	Ne	FH	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
$\sigma 10^8$	2,30	—	2,50	2,85	3,14
R_m	1,08	—	3,76	5,61	6,55

(1) H. G. GRIMM, *Ueber Bau und Grosse der Nichtmetallhydride. Z. für Elektrochemie*, **31**, página 474, 1925.

Una marcha igualmente uniforme encuentra para los potenciales de ionización, pero en sentido opuesto al de las dos magnitudes puestas arriba, en efecto da :

	Ne	FH	H ₂ O	NH ₃	CH ₄
V _i	21,5	—	13,2	11,1	9,5

Valores que están representados en los gráficos 1, 2, construídos to-

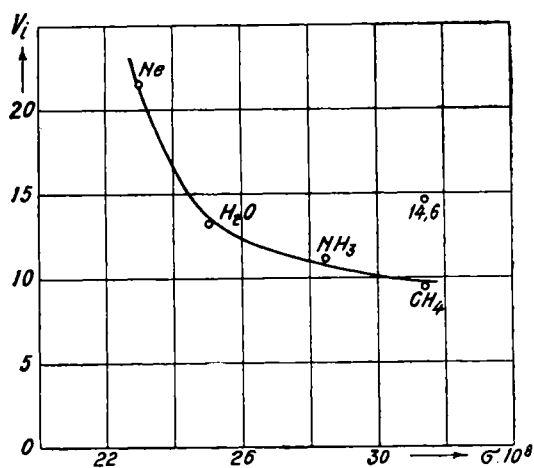


Figura 1

mando para las ordenadas, en ambos casos, los valores de V_i y como abscisas, respectivamente, los valores de σ y R_m. La explicación de esos hechos es sencillísima. En efecto, es sabido que las propiedades de un elemento sólo dependen de la carga de su núcleo y que, al pasar de un elemento al siguiente en el sistema periódico, aumenta la carga del núcleo en una unidad. Luego debería suceder que al captar, por ejemplo,

el átomo de O, un núcleo de H con carga positiva, como aumenta en uno su carga, debería transformarse en un isótopo del F, pero esto no sucede, sino que da lugar al radical OH, que tiene cualidades muy parecidas al F. Esto se explica admitiendo que el H⁺ no es « absorbido » por el nú-

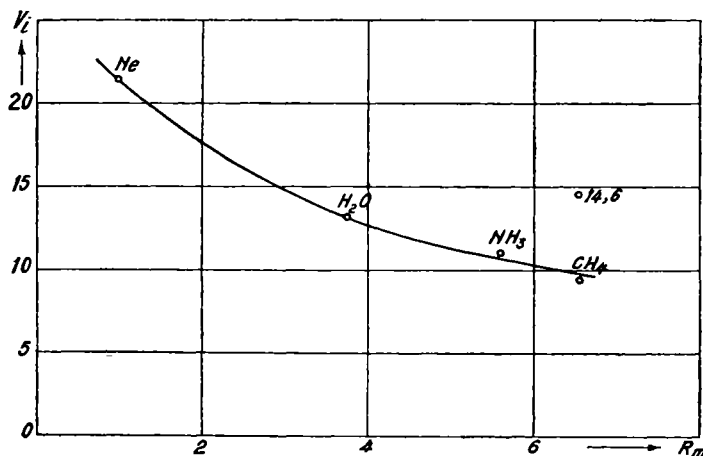


Figura 2

cleo del oxígeno sino que queda en su inmediata proximidad. El OH es así un pseudo átomo de F. Lo mismo se entiende para todos los demás casos.

De esta suposición resulta inmediatamente el hecho de que el diámetro crezca con el número de H^+ captados y por la significación energética del potencial de ionización V_i debe decrecer, siendo un máximo para el elemento que encabeza la serie, en nuestro caso el Ne.

Y aquí debemos hacer notar que una feliz coincidencia hace que se verifique esta marcha uniforme que justifica la ley, ya que Grimm opera con dos potenciales falsos : el del CH_4 y del H_2O . El primero de éstos, según investigaciones posteriores al trabajo de Grimm hechas por los físicos Erich

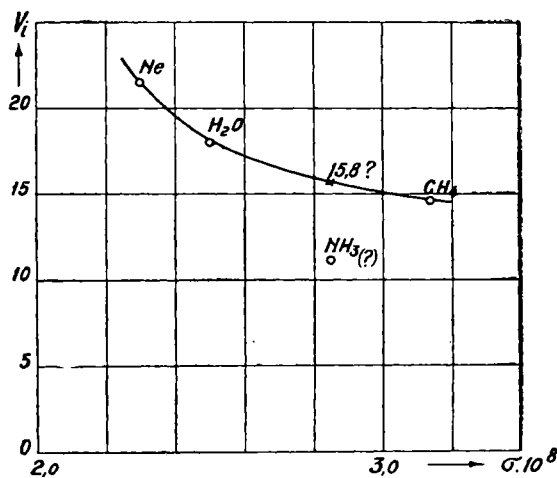


Figura 3

Pietsch y Gertrud Wilcke ⁽¹⁾, no es 9,5 volts sino 14,6. El segundo es, según nuestras investigaciones ⁽²⁾, $18,0 \pm 0,5$ volts.

Si con estos dos nuevos valores repetimos los gráficos (figs. 3 y 4)

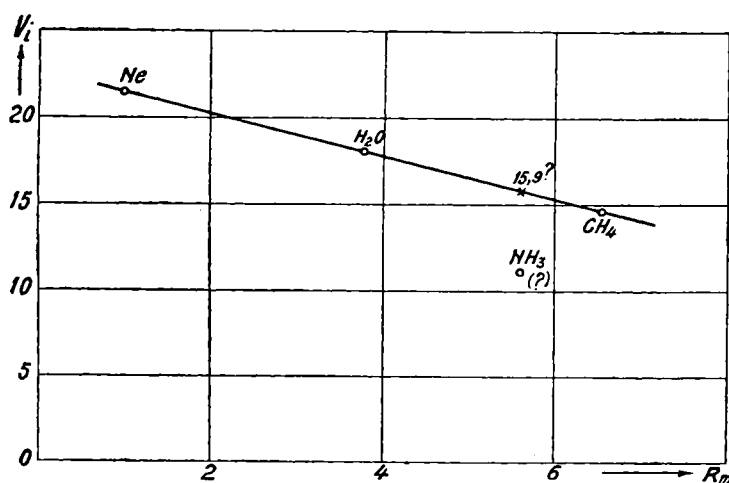


Figura 4

hechos antes, obtenemos un acuerdo perfecto entre ellos y con el Ne, según prevé la tal ley de desplazamiento.

⁽¹⁾ E. PIETSCH Y G. WILCKE, *Ionisierungsspannung von Metan. Z. für Phys*, **33**, página 342, 1927.

⁽²⁾ RAFAEL GRINFELD, *Contribución al estudio de las Ciencias Físico-matemáticas*, **4**, página 285, La Plata, 1928.

Es interesante observar que, según nuestro gráfico (fig. 4), resulta, para la serie en cuestión, que el potencial de ionización es una función lineal de la refracción molecular, siendo en este caso

$$V_i = -1,2R_m + 22,7.$$

Admitido lo anterior queda fuera de la concordancia el NH_3 , cuyo valor debería ser, más o menos, 16 volts, como resulta de los gráficos 3 y 4.

2. POTENCIALES DE EXCITACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA

Con el mismo método empleado en nuestro trabajo anterior ⁽¹⁾, continuamos nuestras investigaciones de los potenciales de excitación de la molécula de agua; tratando ahora de revelar una corriente de electrones y sus variaciones en los potenciales críticos, para la cual hemos hecho las siguientes modificaciones:

a) En el tubo hemos desunido la red R_2 de la placa P y hemos unido entre sí las dos redes R_1 y R_2 , para así dar a los electrones acelerados en el espacio entre el filamento f y la red R_1 , un gran campo a potencial constante (nulo en nuestro caso), en el cual, con velocidad constante, puedan chocar con las moléculas gaseosas, aumentándose así la probabilidad del choque y, por ende, el efecto sobre las curvas de excitación.

Por debajo del menor de los potenciales de excitación (potencial de resonancia) los choques, como es sabido, son sin intercambio de energía, luego los electrones podrán llegar a la placa debido a su energía cinética adquirida entre f y R_1 y denotar el paso de una corriente en el circuito del galvanómetro, siempre que no se oponga entre R_2 y P un potencial retardador superior al acelerador. De ahí la modificación;

b) En lugar de -40 volts damos a la placa un potencial pequeño, menor que $-2,0$ volts.

La tensión del vapor de agua la variábamos, como antes, entre 2 y 0,001 milímetros de mercurio, con una mezcla frigorífica de hielo y sal y nieve carbónica en éter, respectivamente. Además funcionaba continuamente la bomba de vacío.

⁽¹⁾ RAFAEL GRINFELD, *Contribución al estudio de las Ciencias Físico-matemáticas*, 4, página 285, La Plata, 1928.

3. LAS MEDIDAS

Más de cincuenta determinaciones hechas en diferentes condiciones de presión, temperatura de filamento, potenciales retardadores, etc., nos hacen pensar sobre la posible existencia de los dos potenciales de excitación que surgen de las medidas, como veremos en seguida.

Damos a continuación dos curvas halladas con el tubo empleado en la determinación del potencial de ionización ; las dos que, a nuestro juicio, son las mejores, y otras dos hechas con otro tubo, de análoga construcción al primero. Estas últimas son dos trozos comprendidos entre 5 y 8 volts.

En los cuadros que siguen indicaremos con V la diferencia potencial en volts, entre red (R_1) y filamento y con L la elongación correspondiente del galvanómetro en milímetros.

Valores correspondientes a la curva 5

V	L	V	L	V	L
10,0	631	13,8	671	18,6	595
10,6	648	14,2	670	19,1	598
11,0	652	14,6	661	19,6	600
11,5	655	15,0	647	20,0	595
12,0	663	15,5	641	20,5	587
12,4	667	16,0	641	21,0	580
12,8	671	16,5	635	21,5	567
13,2	675	17,0	632		
13,5	672	18,0	612		

Valores correspondientes a la curva 6

V	L	V	L	V	L
5,0	1	13,5	251	20,0	106
5,5	2	13,7	250	20,1	111
6,0	4	14,0	247	20,3	101
6,4	7	14,5	244	20,5	102
6,8	12	15,0	232	21,0	102
7,2	16	16,0	164	22,5	98
8,0	33	16,5	96	23,0	96
8,5	49	17,0	102	24,0	96
9,0	62	17,4	112	25,0	98
9,5	88	17,8	119	25,5	98,5
10,0	111	18,1	126	26,0	95
10,5	144	18,5	137	26,5	93
11,0	176	18,8	144	27,0	96
11,5	201	19,2	145	27,5	100
12,0	218	19,5	149	28,0	101,5
12,5	234	19,6	152	29,0	102
12,7	240	19,7	146	29,9	106
13,0	246	19,8	104		
13,3	249	19,9	102		

Valores correspondientes a la curva 7

V	L
5,2	8,8
6,0	21,5
6,2	23,0
6,4	24,9
6,6	23,2
6,8	21,4
7,0	15,2
7,2	10,8

Valores correspondientes a la curva 8

V	L
5,0	0,0
6,0	19,0
6,2	25,5
6,4	30,0
6,6	30,8
6,8	27,2
7,0	21,8
7,2	17,0
7,4	14,0

Hemos agregado al lado de cada curva el valor de la corriente de filamento i_f con que fué obtenida, la diferencia de potencial entre la placa P y la red R_2 y la temperatura de la mezcla frigorífica, como también los valores de los potenciales de ionización I y los de resonancia R del hidrógeno y oxígeno (1).

(1) J. FRANCK UND P. JORDAN, *Anregung von Quantensprüngen durch Stösse*, páginas 256 y 274.

Discusión. — En la curva 5 se notan dos quebraduras pronunciadas ; una que corresponde a 13,2 y la otra a 19,6 volts. La diferencia, in-

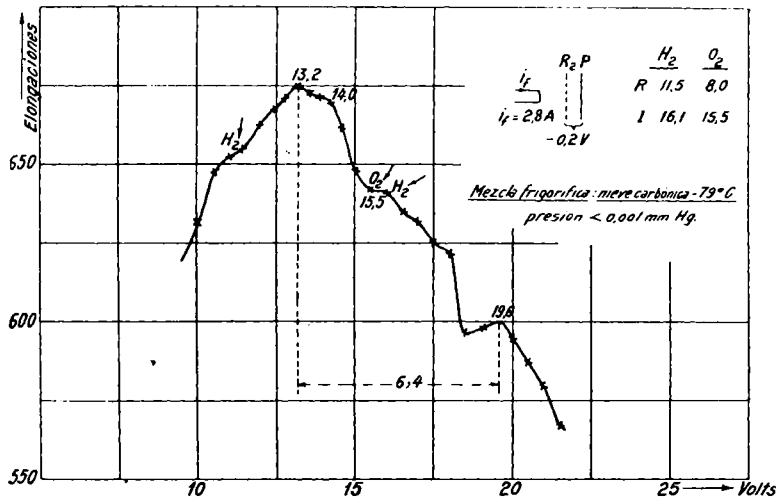


Figura 5

dicada en la figura, es 6,4 volts. Estos dos valores no pueden sino pertenecer al agua, pues, como se ve, son completamente diferentes de los potenciales críticos del H_2 y O_2 anotados al margen de la curva. Además nótese que en esta curva aparecen, sin dar lugar a dudas, los potenciales : de ionización de O_2 y de resonancia del H_2 , formados por disociación del agua debido a la alta temperatura del filamento. Ello indica que, efecti-

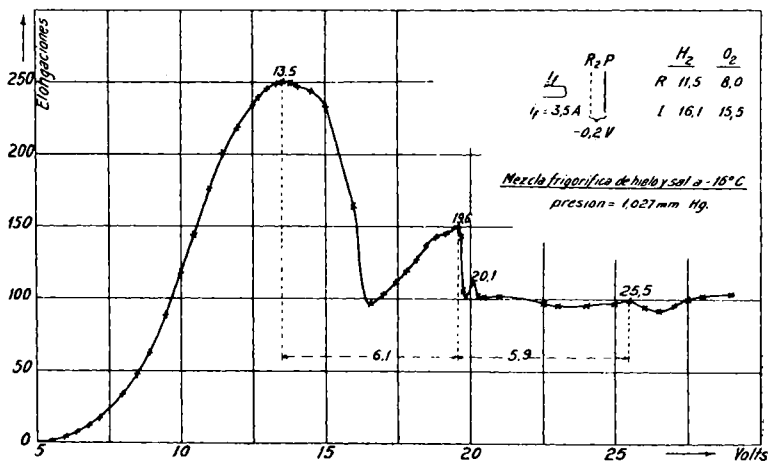


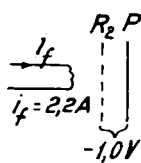
Figura 6

vamente, los potenciales críticos anotados arriba pertenecen al agua. Por otra parte, la aparición de los potenciales críticos del H_2 y O_2 nos servirán para corregir los valores dados. En efecto, el potencial del O_2 aparece,

bastante nítido, en 15,5 volts; el del H_2 no está tan nítido pero vemos que está entre 11,0 y 11,5 volts. Así que el valor del potencial crítico lo tomaremos igual a 13,2 volts.

Pasemos ahora a la curva (6); esta curva obtenida en una extensa región nos da los mismos puntos: uno en 13,5 y el otro en 19,6 volts, además el 25,5. Como se ve en este caso, las diferencias son 6,1 y 5,9 volts. Lo que es una concordancia bastante buena dada la complicación del espectro del vapor de agua.

Pero ¿por qué en esta curva no aparecen las quebraduras correspon-



Mezcla frigorif. nieve carbónica a -79°C

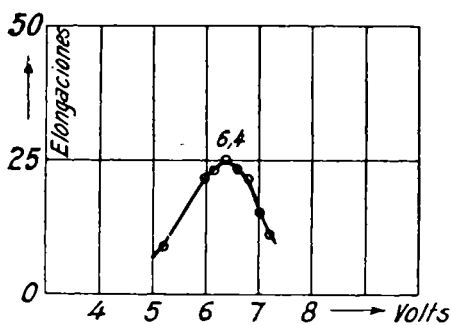
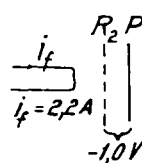


Figura 7



Mezcla frigorif. nieve carbónica a -79°C

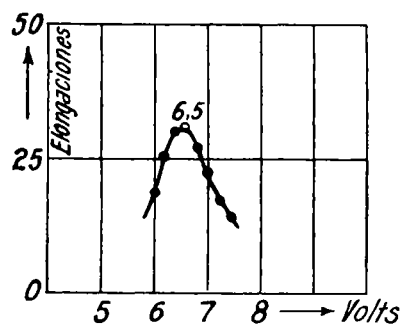


Figura 8

dientes a los potenciales críticos del hidrógeno y del oxígeno? Las quebraduras que aparecen son menos definidas que en la curva anterior, ¿por qué?

La explicación es muy sencilla y es más: esta diferencia entre las dos curvas, es la que da más seguridad a los resultados. En efecto, la primera de estas curvas fué sacada con una pequeña corriente de filamento, $i_f = 2,8$ ampers, y la presión del vapor de agua era sumamente pequeña.

Luego, la pequeña cantidad de H_2 y O_2 formada es apreciable y sus potenciales críticos, aunque no del todo definidos, aparecen. En cambio, en la curva 6 la corriente es mucho mayor y la presión como mil veces superior a la de la 5; de ahí que no sea apreciable la ionización del H_2 y O_2 , aunque el de éste se vislumbra por la variación de la inclinación de la curva, evidente, entre 15 y 16 volts.

En la última aparece, además, un codo pronunciado a los 20,1 volts, como si fuera otro potencial crítico, no podemos saber a qué se debe.

El potencial de 13,2 aparece en todas las curvas. La diferencia de 6 volts también, pero nos fué difícil poner en evidencia este potencial sobre las curvas mismas; sólo sobre dos de ellas pudimos conseguirlo con el tubo primero; con el nuevo en cambio, con un campo entre R_1 y R_2 doble al anterior, resultó más fácil; por ello, como ejemplo, pongo las curvas (7) y (8), en las cuales la quebradura se produce en 6,4 volts.

Por lo dicho y teniendo en cuenta que nunca hemos podido hallar un potencial crítico e inferior a 6 volts, creemos que tal vez sea 6,2 volts (como promedio de varios valores) el menor, o sea el potencial de resonancia del vapor de agua.

En cuanto al valor de 13,2 volts, no nos parece ser un potencial de ionización del agua, pues es muy pequeño respecto al encontrado y porque si se formaran iones positivos a ese potencial debería disminuir, hasta hacerse nula, la corriente, lo que no sucedió ni una sola vez, sino que volvía a crecer, aunque un poco, para volver a decrecer, como se ve en las figuras 5 y 6.

Si fuera, efectivamente, 6,2 el potencial de resonancia, ello nos diría que la línea primera del espectro de líneas del agua es de una longitud de onda

$$\lambda = 1991 \text{ \AA}.$$

Sobre el significado del potencial crítico del agua a 13,2 volts, nada podemos decir por ahora.

4. CONCLUSIONES

a) En la primera parte de esta comunicación, vimos que la ley de desplazamiento para moléculas de Grimm, resulta plenamente confirmada para la serie de pseudo átomos del Ne, con los nuevos valores de los potenciales de ionización del CH_4 y del H_2O , cuyo valor de 18,0 volts encontramos en nuestro trabajo anterior;

b) Resulta, además (gráfico 3), que para la serie Ne, H_2O y CH_4 , existe una relación lineal entre la refracción molecular R_m y el potencial de ionización V_i ;

c) Interpolando obtenemos como valor probable, para el potencial de ionización de NH_3 , el valor de 16 volts, más o menos;

d) En la segunda parte damos los resultados obtenidos con el método

Lenard, del estudio de los potenciales de excitación de la molécula de agua ;

e) El potencial de resonancia parece ser de 6,2 volts ;

f) Existe un potencial crítico de excitación muy pronunciado en 13,2 volts, valor que, equivocadamente, Mackay considera como el potencial de ionización del agua ;

g) El error de dichos valores, no pueden ser superiores a 2 ó 3 décimos de volts, como resulta de los valores obtenidos para los potenciales de ionización del oxígeno y de resonancia del hidrógeno.

Antes de terminar quiero dejar constancia de mi sincero agradecimiento al doctor Ramón G. Loyarte, bajo cuya dirección efectué éste y el anterior trabajo, que constituyen mi tesis del doctorado en ciencias físico-matemáticas.

RAFAEL GRINFELD.

(Entregado a la Comisión de publicaciones el 12 de junio de 1928 ; impreso en octubre de 1928.)

NOTA AGREGADA AL CORREGIR LAS PRUEBAS EL 24 DE OCTUBRE DE 1928

Para el potencial de ionización del Cl_2 acaba de encontrar Morris⁽¹⁾, el valor de 14,4 ; lo que confirma el valor empleado en nuestros gráficos (figs. 3 y 4).

(¹) J. C. MORRIS, JR., *Phys. Rev.*, **32**, página 456, 1928.