

P.C.F.FROWEIN

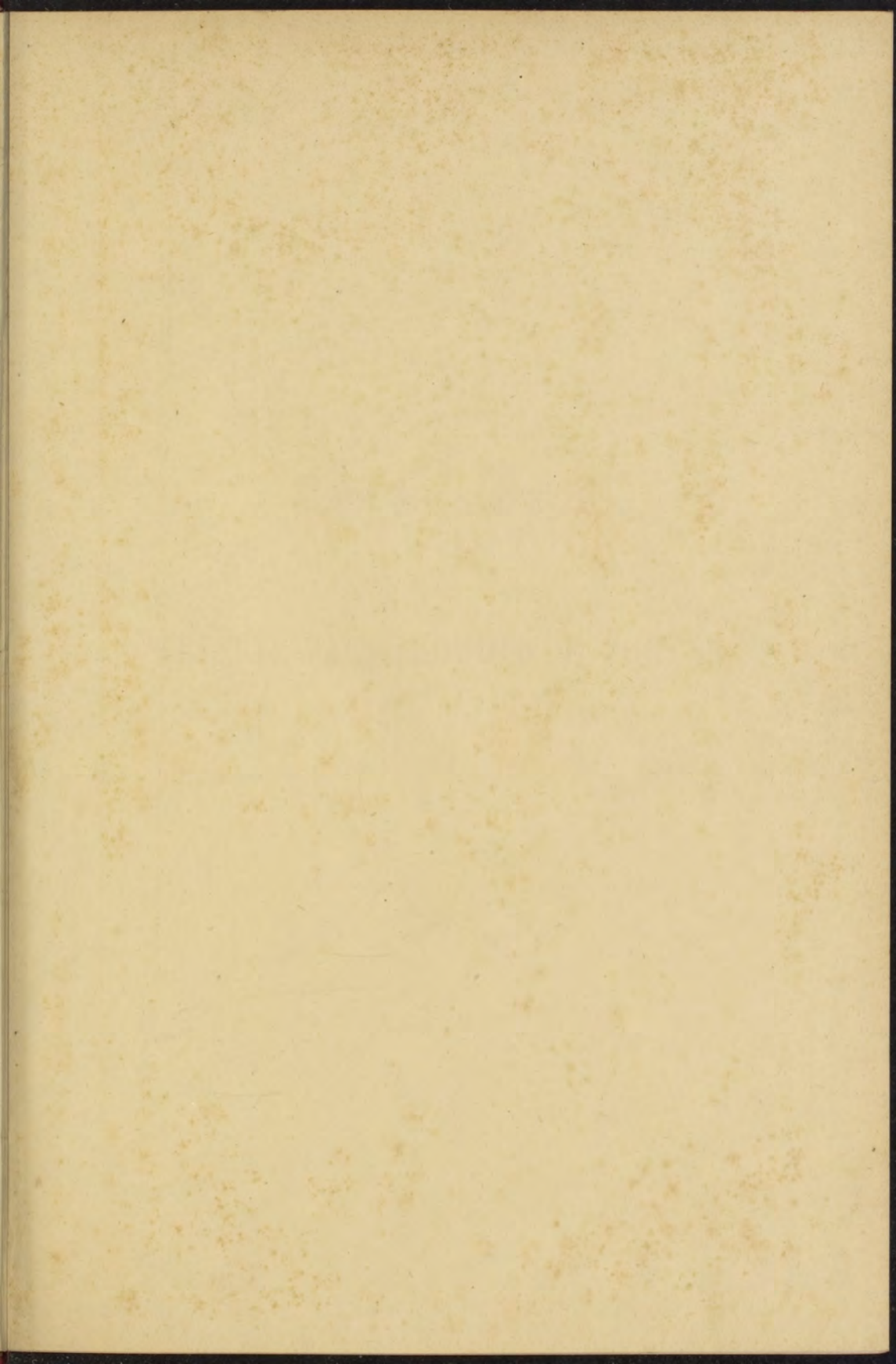


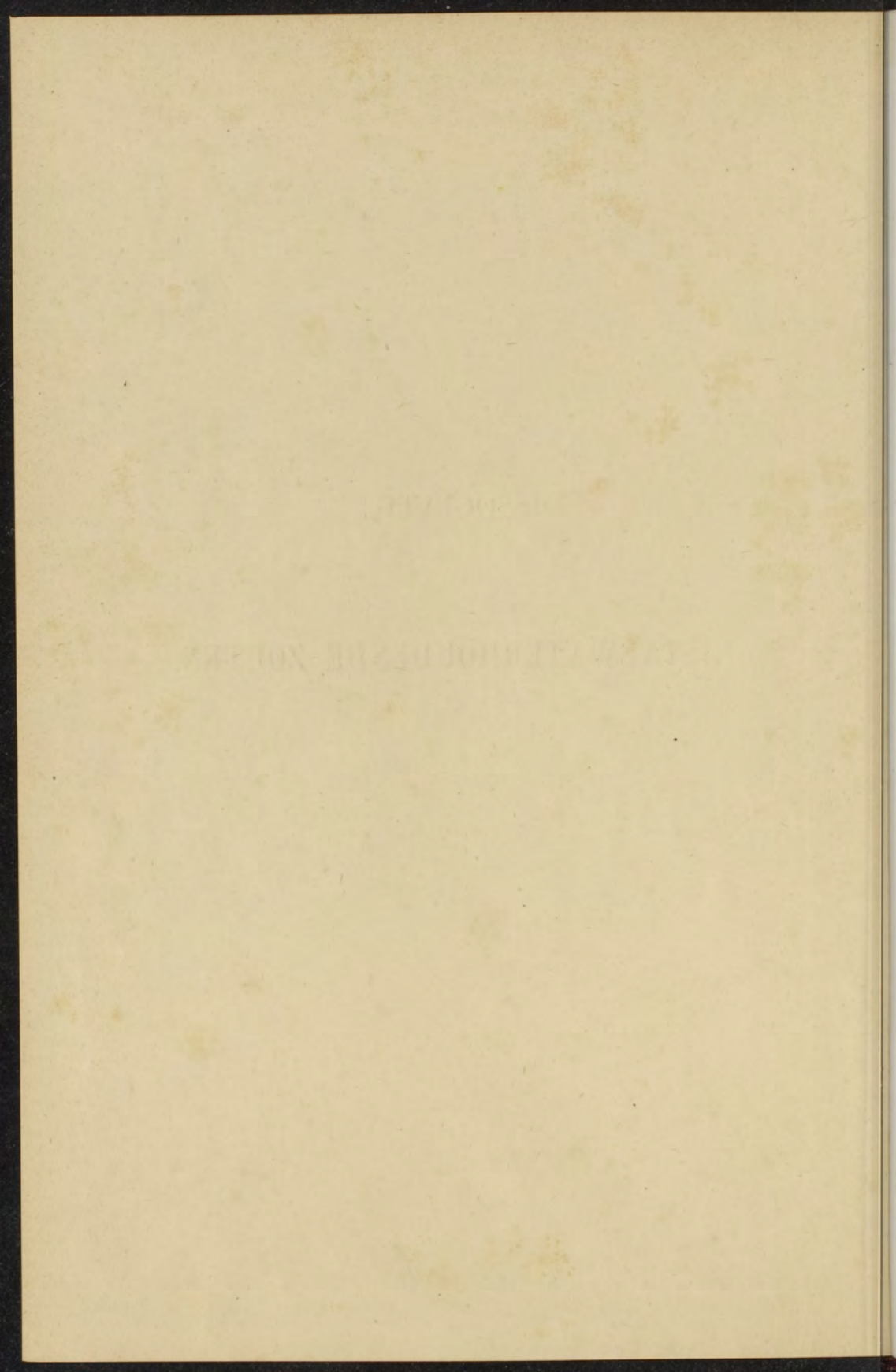
DISSOCIATIE

VAN KRISTALWATERHOUDENDE ZOUTEN.

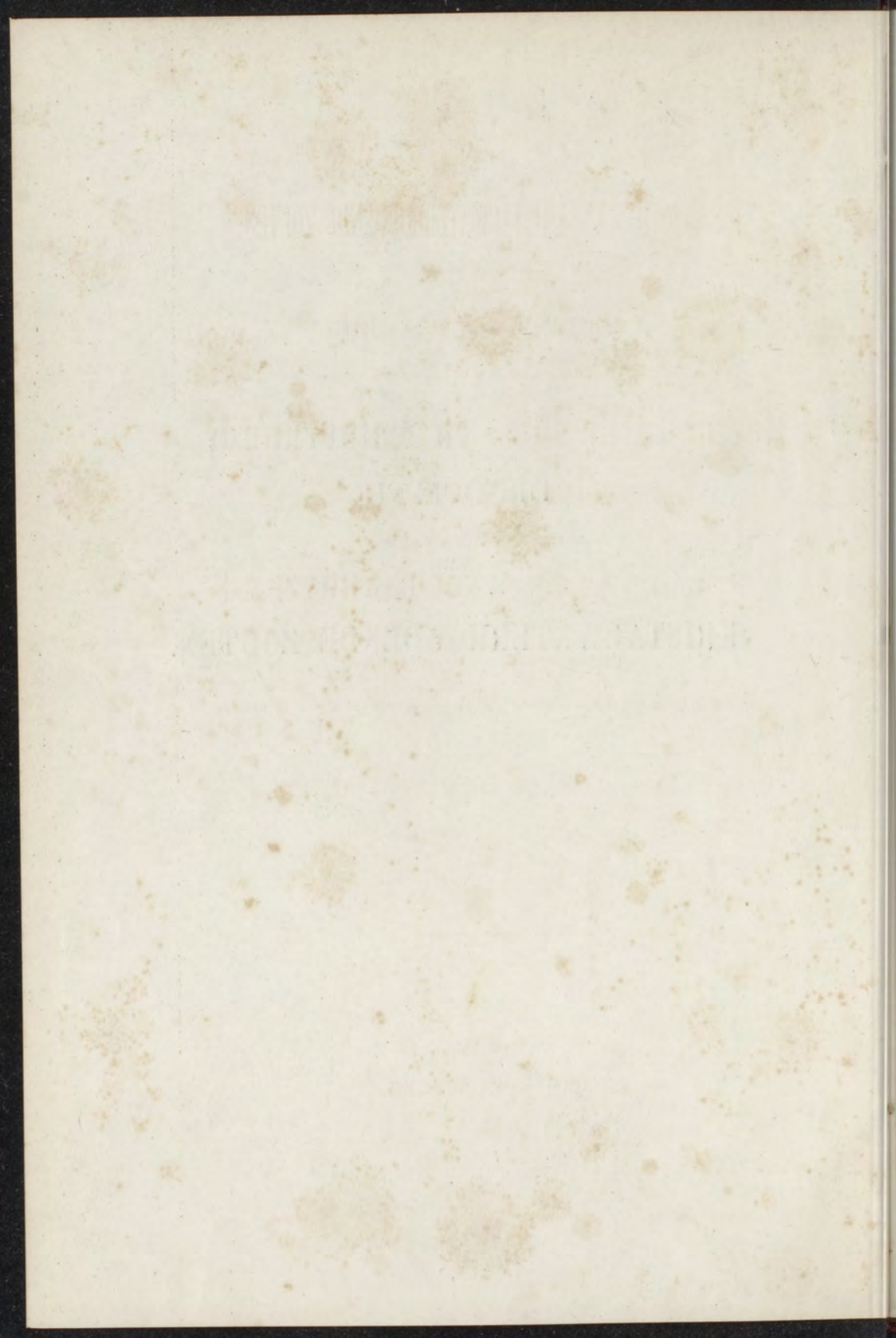
Diss Leiden

1887 nr 1





DISSOCIATIE
VAN
KRISTALWATERHOUDENDE ZOUTEN.



DISSOCIATIE VAN KRISTALWATERHOUDENDE ZOUTEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^r. H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

op Saterdag, den 15^{den} Januari 1887, des namiddags te 3 uren,

DOOR

PIETER COENRAAD FREDERIK FROWEIN,

GEBOREN TE AMSTERDAM.

AMSTERDAM,

GEBROEDERS BINGER.

1887.



Bij het verschijnen dezer Dissertatie is het mij een aangename plicht een woord van welgemeenden dank te richten tot U, HOOGGELEERDEN VAN 'T HOFF. Gij waart het, die mij aanspoordet tot het ondernemen van dit onderzoek, en mij, meer dan ik had mogen verwachten, behulpzaam waart bij het overwinnen van sommige experimenteele moeielijkheden.

Maar boven den Geleerde staat de Mensch.

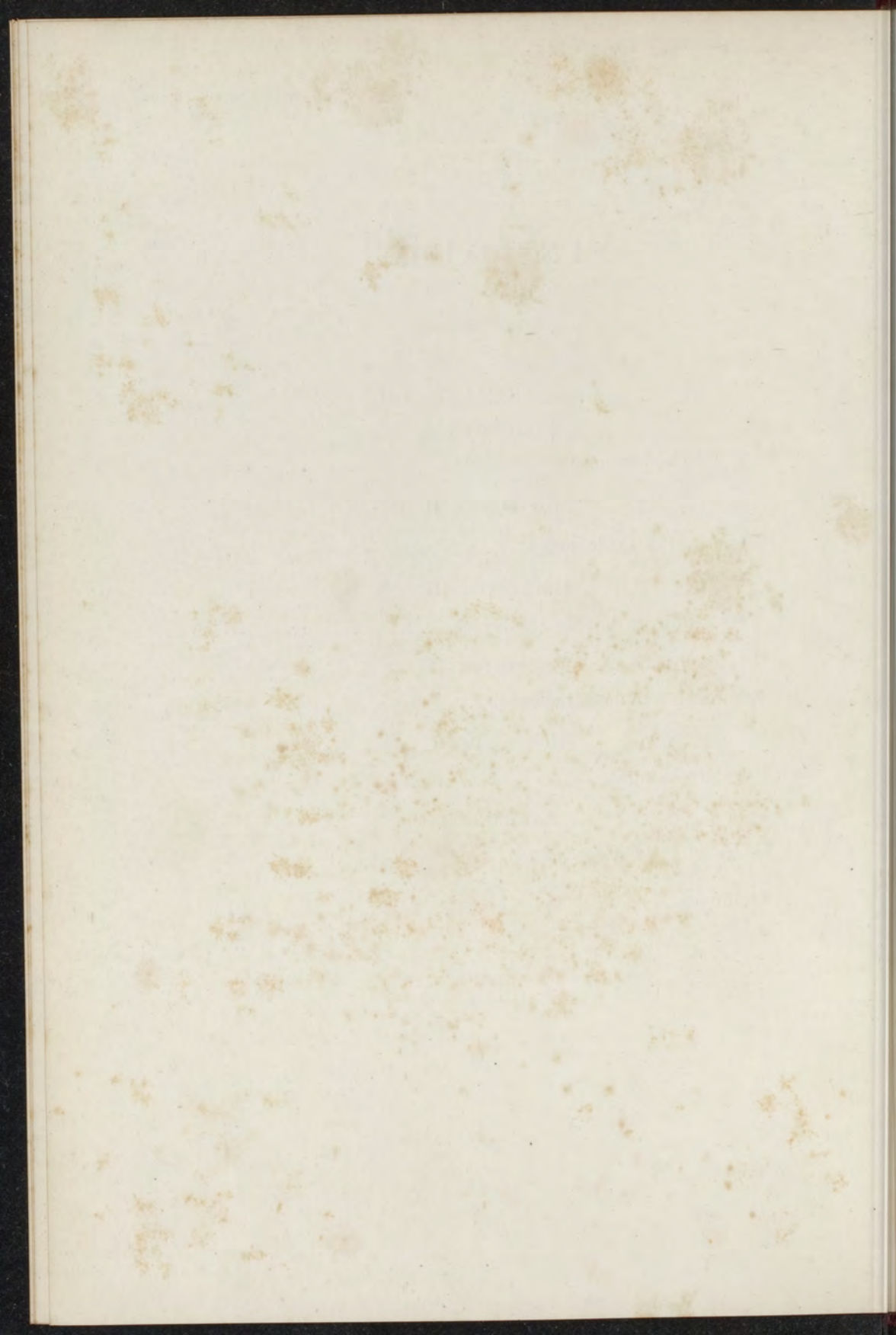
Daarom, ZEER GEACHTEN VAN 'T HOFF, neem ik deze gelegenheid tevens te baat om U mijn dank te betuigen voor Uwen zedelijken steun in dagen, toen ik de gevolgen van staatkundige en godsdienstige onverdraagzaamheid persoonlijk moest ervaren. De welwillendheid en kieschheid, mij door U betoond gedurende den tijd, dat ik als Assistent aan het Scheikundig Universiteits-laboratorium te Amsterdam werkzaam was, deden mij het verlies eener maatschappelijke positie minder sterk gevoelen.

Ofschoon ik nimmer het voorrecht had tot Uwe leerlingen te behooren, HOOGGELEERDE EN ZEER GEACHTE LORENTZ, zijt Gij daarom niet minder mij vaak met Uwen gewaardeerden raad en voorlichting van dienst geweest bij de studie der mathematische physica. Vergun mij bij deze gelegenheid U daarvoor mijn welgemeenden dank te betuigen; evenzoo voor de bereidvaardigheid, waarmede Gij aan mijn verzoek om mijn Promotor te zijn, hebt willen gevolg geven.

P. C. F. F.

INHOUD.

Inleiding.....	Bladz.	1
HOOFDSTUK I.		
De Thermodynamische betrekking.....	„	5
HOOFDSTUK II.		
Methode van Onderzoek.....	„	27
HOOFDSTUK III.		
Verwachtingen bij het Onderzoek....	„	37
HOOFDSTUK IV.		
Resultaten van het Onderzoek.....	„	43
HOOFDSTUK V.		
Gevolgtrekkingen.....	„	62
AANHANGSEL.		
Gelijktijdige Onderzoekingen.....	„	83
Stellingen.....	„	91



INLEIDING.

Het doel van het onderzoek, waarvan de resultaten in de volgende bladzijden worden medegedeeld, is tweeledig. In de eerste plaats geldt het bij bepaalde temperaturen de spanning te bepalen van den verzadigden damp van sommige kristalwaterhoudende zouten; in de tweede plaats te onderzoeken in hoe verre een bekende thermodynamische betrekking tusschen dissociatiespanning en dissociatiewarmte, waaraan in verschillende gevallen voldaan wordt, ook hier van toepassing is.

Reeds in 1844 werd door E. MITSCHERLICH in zijn „*Lehrbuch der Chemie*” medegedeeld, dat kristallen van zwavelzuren natron, in het Torricellisch luchtledig gebracht, een bepaalde spanning vertoonden, kleiner dan die van vrijen waterdamp; ook werd toen door hem de later veel bestreden gevolgtrekking gemaakt, dat het verschil tusschen de spanning van vrijen waterdamp en kristaldamp ¹⁾ een maatstaf

¹⁾ Korthedshalve zal ik in de volgende bladzijden den damp van het kristalwater der zouten eenvoudig kristaldamp noemen.

zou kunnen zijn voor de scheikundige verwantschap van zout en kristalwater.

Na MITSCHERLICH werden door vele onderzoekers proefnemingen gedaan ten einde de juiste waarden der spanningen van kristaldampen te leeren kennen. Maar langen tijd kwamen tot allerlei vreemde en verschillende resultaten. Ja deze liepen zelfs zoo geheel uiteen, ook bij den zelfden waarnemer, dat men een tijd lang betwijfelde of werkelijk wel bij een bepaalde temperatuur voor een bepaald zout een bepaalde maximumspanning bestond.

Inderdaad lag de vraag voor de hand, of de dissociatiespanning niet afhankelijk moet zijn van den graad der dissociatie; immers, naarmate de ontleding vordert, verandert het lichaam, waarmede de damp in aanraking is. De bedoelde vraag werd door WEINHOLD ¹⁾, KRAUT en PRECHT in bevestigenden zin beantwoord, terwijl NAUMANN ²⁾ op grond van zijn onderzoekingen zelfs stoutweg de negatieve conclusie verdedigde, dat bij een bepaalde temperatuur geen constante spanning voor een zelfde zout is waar te nemen.

Ik wensch bij den strijd tusschen de voor- en tegenstanders eener constante maximumspanning niet lang stil te staan. Het zoude zeker belangrijk zijn na te gaan, aan welke oorzaken het moet worden toegeschreven, dat overigens uitstekende waarnemers geen vaste resultaten konden verkrijgen; wij zouden zien, dat nu eens de tijd van waarneming te kort was geweest om te kunnen besluiten tot het intreden van den evenwichtstoestand; dat dan weder de ruimte, waarin de damp ontwikkeld werd, te groot

¹⁾ Pogg. Ann. 149.

²⁾ Ber. der Chem. Gesellsch. Bd. 7.

was geweest om verzaaid te worden; maar hoe belangrijk het ook is voor hen die slaagden, deels zelfs ten gevolge van de fouten van vroegeren, om deze te bestudeeren en te beredeneeren, voor ons hebben de bovenvermelde onderzoekingen slechts een zwakke, geschiedkundige waarde.

Want dit is o. a. door PAREAU ¹⁾ voldoende aangetoond, dat de proeven, vroeger aangehaald als bewijs ten gunste eener veranderlijke spanning, veel minder waarde hebben dan die ten gunste eener constante spanning. Onder de beste waarnemingen in den laatsten geest meen ik te moeten rekenen die van DEBRAY ²⁾ over phosphorzuren natron, die van WIEDEMANN ³⁾ over verschillende sulfaten, maar vooral die van PAREAU ¹⁾ over chloorstrontium, kopersulfaat, uraniumsulfaat en chloorbarium.

De laatste onderzocht door middel van een vernuftige combinatie van toestellen (door hem pompharometer genoemd) de spanning bij verschillenden graad van dissociatie, en komt tot de conclusie, dat de eerste onafhankelijk is van den laatste, tenzij er zich door verlies van één of meer molekulen water een nieuw zout gevormd heeft.

Het is zeker te betreuren, dat deze waarnemingen zoo weinig de aandacht in het buitenland schijnen getrokken te hebben. Immers het onlangs door LESCOEUR ⁴⁾ gepubliceerde onderzoek is eenvoudig een herhaling van dat van PAREAU; de door den eerste als nieuw gegeven conclusiën zijn dezelfde als die van den laatste, wat betreft den invloed van den dissociatiegraad. De getallen loopen trouwens een weinig uiteen.

¹⁾ De Pompharometer 1875.

²⁾ Compt. rend. 66. p. 194.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 1874. p. 333.

⁴⁾ Compt. rend. Juin '86.

Maar toch, al verdienen de spanningswaarden, gegeven door de voorstanders der constante dissociatiespanning, verreweg meer vertrouwen dan die der andere onderzoekers, volkomen vertrouwen verdienen ook zij niet. De beste onder haar voldoen al zeer slecht aan de thermodynamische betrekking, welke juistheid ik voor dit geval wenschte te onderzoeken, en ook bevestigd heb gevonden, en die voor mij de aanleiding was tot meer zorgvuldige bepaling der spanningen.

Uit het voorgaande volgt tevens, dat, toen ik mijn onderzoek begon, het vraagstuk over het al of niet constanté der spanning nog onopgelost was, maar dat de beste waarnemingen het beantwoordden in bevestigenden zin. Op dit belangrijke vraagstuk zullen wij na mededeeling mijner waarnemingen, meer uitvoerig terug komen. Thans wensch ik eenvoudig de conclusie mede te deelen, dat de dissociatiespanning sprongsgewijze verandert, zoodra de bindingswarmte verandert (dus na verlies van één of meer molekulen kristalwater); en dat hoogstwaarschijnlijk deze spanning buitendien een kleine continue verandering ondergaat, afhankelijk van den dissociatiegraad; deze laatste continue verandering is evenwel gebonden aan de voorwaarde, dat de verhouding tusschen de (later te definieeren) spanningsverhoudingen bij verschillende temperaturen constant is. Tot deze conclusie werd ik geleid, zoowel door de experimenten als door de theoretische beschouwingen, in de volgende bladzijden medegedeeld.

HOOFDSTUK I.

De Thermodynamische Betrekking.

De thermodynamische betrekking, waarvan in de Inleiding sprake was, wordt verkregen door toepassing van de tweede wet der mechanische warmtetheorie op de dissociatie. Het begrip dissociatie in zijn ruimsten zin omvat zoowel de fysieke verschijnselen, smelting en verdamping, als ook de ontleding van kristalwaterhoudende zouten, de scheikundige dissociatie van scheikundige verbindingen, b. v. ammoniakzouten, en eveneens moleculaire splitsingen, als b. v. weêrgegeven worden door het symbool $N^2 O^4 \rightleftharpoons 2 NO^2$. Al deze gevallen kunnen gedacht worden als omkeerbare processen, waarbij de toepassing der thermodynamische beginselen voert tot een verband tusschen dissociatiewarmte en dissociatiespanning.

CLAPEYRON¹⁾ vond reeds in 1834 voor de verdamping van vloeistoffen tusschen beide genoemde grootheden de betrekking:

$$r = C u \frac{dp}{dt},$$

waarin u voorstelt het volumen van een zekere hoeveelheid

¹⁾ Journ. de l'Ecole Polytechnique T. XIV, (1834).

verzadigden damp,
 r de verdampingswarmte van die hoeveelheid,
 p het maximum van spanning,
 t de temperatuur, en
 C de bekende door CARNOT ingevoerde functie.

De beteekenis van deze laatste functie was echter toen nog geheel onbekend. Door vergelijking van een formule van CLAPEYRON met eene van HOLTZMANN kwam in 1847 HELMHOLTZ ¹⁾ tot het besluit, dat

$$C = A T,$$

als men onder A het calorisch aequivalent der arbeids-eenheid, en onder T de zoogenaamde absolute temperatuur verstaat. De vergelijking voor de verdampingswarmte wordt dan

$$r = A T u \frac{dp}{dt} \dots (1)$$

In dezen vorm werd zij later ook door CLAUSIUS gegeven, en is zij aan iederen natuurkundige bekend; gemakkelijk is zij uit de tweede wet der mechanische warmtetheorie af te leiden.

Gelijk men weet werd de vergelijking (1) voor waterdamp op de proef gesteld door er het specifiek volumen van den verzadigden damp uit af te leiden en dit met de uitkomsten der proeven van FAIRBAIRN en TATE te vergelijken. Bij vloeistoffen, waarvan de verdampingswarmte bij verschillende temperaturen bekend is, kan men door (1) de waarde van u voor deze temperaturen berekenen, en op die wijze de afwijkingen van de wet van BOYLE-GAY-LUSSAC bij de dampen leeren kennen.

¹⁾ Ueber die Erhaltung der Kraft. 1847. p. 36.

Onlangs gaf PEROT ¹⁾ nog een gewijzigde toepassing der formule, door direct het gewicht te bepalen van een gegeven volumen verzadigden damp, en dan, gebruik makende van de bekende verdampingswarmte, het mechanisch warmte-æquivalent er uit te berekenen. Hij vindt op die wijze:

Water.

Temp.	Gewicht Liter Damp.	Spec. Vol.	Æquivalent.
68.20	0.174 gr.	5.747	424.6
88.60	0.395	2.531	423.3
98.10	0.561	1.782	424.1

Aether.

37.90	5.953	0.168	424.2
-------	-------	-------	-------

Voor de volgende beschouwingen houde men in 't oog, dat r nog in zich bevat den uitwendigen arbeid. Noemen wij Q de dissociatiewarmte, dan geldt voor alle gevallen, waarin het volumen vóór de dissociatie mag verwaarloosd worden tegen dat, daarna gevormd,

$$Q = r - A P u = A P u T \frac{d \frac{P}{T}}{d T} \dots (2)$$

Een zeer eenvoudigen vorm neemt deze formule aan, wanneer men (wat wij onder voorbehoud zullen doen) de wet van BOYLE-GAY-LUSSAC als juist veronderstelt voor

¹⁾ Compt. Rend. 102. p. 1369; 1886.

de gevormde gas- of dampvormige producten. Immers dan is voor een enkelvoudig product:

$$P u = R T,$$

en voor een mengsel:

$$P u = m R T,$$

waarbij m het aantal gevormde molekulen voorstelt. (Bij carbaminzuren ammoniak b. v. $m = 3$.)

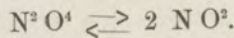
Dienovereenkomstig vindt men (daarbij $A R = C$ stellende):

$$Q = C T^2 \frac{d l. \frac{P}{T}}{d T} \dots (3)$$

$$\text{of } Q = m C T^2 \frac{d l. \frac{P}{T}}{d T} \dots (4)$$

De waarde van C is, wanneer men molekulaire hoeveelheden beschouwt, ongeveer $= 2. (845 \times \frac{1}{423} = 1,998.)$

Moeielijker wordt de zaak, wanneer er sprake is van dissociatie van gasvormige stoffen, b. v.



Immers dan is u niet meer eenvoudig te vervangen door het gevormde volumen. Het zoude ons te ver van ons eigenlijk onderwerp voeren, wanneer wij onze bespreking ook tot dit geval uitstrekten. Alleen merk ik op, dat VAN 'T HOFF ¹⁾ een formule heeft gegeven, die algemeen voor

1) Etudes de Dynamique chimique, 1884. Archives Néerlandaises T. XX.

alle gevallen van dissociatie kan worden toegepast. In plaats van $\frac{P}{T}$ wordt dan ingevoerd een evenwichts-constante K , bepaald door de verhouding van de concentraties der beide systemen. Men vindt dan

$$Q = 2 T^2 \frac{d \ln K}{dT} \dots (5)$$

Uit deze algemeene formule kunnen al de bovenstaande als bijzondere gevallen worden afgeleid. Zij geeft voor de ontleding van stikstoftetroxyde voldoende overeenstemming met de waarneming.

In min of meer gewijzigden vorm komen de hier behandelde vergelijkingen bij verschillende natuurkundigen (KIRCHHOFF, WIEDEMANN) en scheikundigen (HORSTMANN, VAN 'T HOFF) voor. HORSTMANN was misschien de eerste, die het hooge gewicht der nieuwere thermodynamica voor de scheikundige wetenschap inzag. Nadat hij nog in 1868 ¹⁾ in overeenstemming met PFAUNDLER getracht had de dissociatie langs den weg der waarschijnlijkheidsrekening dynamisch te verklaren, schreef hij in 1870 en publiceerde in 1871 ²⁾ een merkwaardige verhandeling, waarin hij voor zijn vakgenooten een overzicht gaf van de mechanische warmte-theorie, en de bekende formule $Q = A T \frac{dp}{dt} dv$ toepaste op scheikundige verschijnselen, ook op de dissociatie van $\text{Na}^2\text{HPO}^4 + 12\text{H}^2\text{O}$. Gebruik makende van de door DEBRAY gevonden spanningen, berekende hij de bindingswarmte van dit zout met water. Deze berekende waarde was geheel anders dan de spoedig daarna door

¹⁾ Berl. Ber. I. p. 210.

²⁾ Liebig's Ann. Suppl. VIII. p. 112.

PFAUNDLER experimenteel bepaalde. In den hierdoor tusschen H. en P. ontstanen strijd hield de eerste zijn meening staande en schreef de niet-overeenstemming toe aan waarnemingsfouten. De groote invloed, dien de laatste noodzakelijk moeten hebben op de overeenstemming, deed WIEDEMANN dan ook later zelfs van een poging afzien om zijn resultaten omtrent de spanningen aan de thermodynamica te toetsen.¹⁾ Vreemd is het, dat hij de daartoe gedane poging van HORSTMANN niet schijnt te kennen, of in ieder geval niet noemt. Immers de door hem aan KIRCHHOFF ontleende formule

$$W = A \frac{P^0 v^0}{a} T^2 \frac{d \log \frac{P}{P^0}}{dT}$$

is geen andere dan die, welke HORSTMANN aan CLAU-SIUS ontleend had, welke laatste haar weêr van CLAPEYRON—HELMHOLTZ had overgenomen.

Ten onrechte worden door PAREAU²⁾ in zijn bovengenoemd geschrift de beide formules als verschillend beschouwd, en wordt de door HORSTMANN ingeslagen weg „een betere” genoemd. Beide formules verschillen, zooals reeds boven gebleken is, alleen in den vorm; slechts bevat de een den uitwendigen arbeid in zich, de andere niet. De numerieke uitkomsten moeten dezelfde zijn.

Alvorens verder te gaan en de dissociatie van kristalwaterhoudende zouten te beschouwen, zullen wij de vergelijking (4)

¹⁾ Journ. fur die Pract. Chem. Bd 9, p. 354.

²⁾ t. a. p., p. 36.

toetsen aan de experimenteele gegevens voor scheikundige dissociatie. Men kan uit deze vergelijking, zoodra het daarin voorkomende differentiaalquotient bekend is, Q berekenen, en deze laatste waarde vergelijken met de experimenteel gevondene. Maar feitelijk neemt men P waar bij eenige op afstanden van elkaar gelegen temperaturen, en binnen dit interval verandert Q . Het is duidelijk, dat men voor (4) ook kan schrijven:

$$Q = - m C \frac{d \log \frac{P}{T}}{d \frac{1}{T}},$$

dus voor een klein interval:

$$Q = - m C \frac{\Delta \log \frac{P}{T}}{\Delta \frac{1}{T}},$$

waarbij dan Q ligt tusschen de grootste en de kleinste waarde binnen dit interval. In dezen zin is dan voor grootere intervallen:

$$Q = - m C \log \frac{\frac{P_1}{T_2}}{\frac{P_2}{T_1}} = \frac{m C T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}.$$

Tot dezelfde uitkomst zouden wij natuurlijk ook gekomen zijn, door eenvoudig (4) te integreeren, in de veronderstelling, dat Q constant is. De hier gegeven afleiding schijnt mij echter logischer toe. Aannemende dat $C = 2$, zullende wij nu de betrekking:

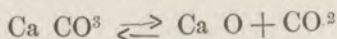
$$Q = \frac{2 m T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} \dots (6)$$

toetsen aan het experiment.

Daar wij bij de afleiding der formule hebben verondersteld $P u = R T$, en feitelijk $P u = R T - \delta$ is (waarbij δ bepaald wordt door de afwijking van de wet van BOYLE), zal de berekende waarde van Q steeds een weinig te groot moeten zijn.

De gevallen, waarin de betrekking (5) aan het experiment te toetsen is, zijn slechts weinige. Meer dan de onderstaande heb ik niet kunnen verzamelen. Zij komen allen voor in verschillende verhandelingen van HORSTMANN, die zoo als wij reeds boven zagen, met zooveel overtuiging de eenheid der Schei- en Natuurkundige wetenschap is toegegaan. De uitkomsten zijner berekeningen zijn, grootendeels, door een verschil in vorm, door het niet integreeren en het verwaarloozen van den uitwendigen arbeid evenwel nog al afwijkend van de onderstaande.

1°. Koolzure Kalk.



DEBRAY ¹⁾ bepaalde de spanningen.

$$\begin{array}{rcccl} t_1 = 1040 & T_1 = 1313 & P_1 = 520 & & \\ t_2 = 860 & T_2 = 1133 & P_2 = 85 & m = 1 & \end{array}$$

De berekening geeft $Q = 27500$.

Favre en Silbermann vonden voor de bindingswarmte 308,1 cal. Dit getal moet met 44 worden vermenigvuldigd, en, daar het bepaald is bij constante drukking, worden verminderd met den uitw. arbeid, gelijk ongeveer 2 T. Wij vinden dan $Q = 44 \times 308,1 - 1313 - 1133 = 11110$.

De overeenstemming is dus hier alles behalve voldoende. ²⁾

¹⁾ Compt Rend. LXIV. 608.

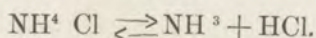
²⁾ HORSTMANN (Lieb. Ann. VIII. Suppl. p. 130) vindt een tamelijk bevredigende overeenstemming. Zijn daar uitgevoerde berekening is mij echter niet duidelijk.

Dit kan echter niet bevreemden, wanneer men de onzekerheid der hooge temperaturen in aanmerking neemt. Zou niet misschien juist omgekeerd hierin een middel gelegen zijn de temperatuur door de waargenomen dissociatiespanning te bepalen? Natuurlijk met in achtneming der afwijkingen van de wet van Boyle bij CO^2 .

2°. Werking van Waterdamp op IJzer.

Daar hier niet plaats heeft eene dissociatie, gepaard gaande met volumenvermeerdering, geldt (10) niet meer onveranderd. Wij gaan dit geval dus voorbij, en merken slechts op, dat volgens de berekening van HORSTMANN¹⁾ een onvoldoende overeenstemming met zijn formule plaats vindt.

3°. Chloorammonium.



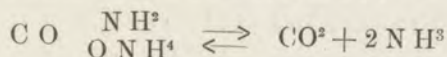
HORSTMANN²⁾ bepaalde de spanningen.

$$\begin{array}{l} t_1 = 340 \quad T_1 = 613 \quad P_1 = 778,1 \quad m = 2 \\ t_2 = 220 \quad T_2 = 493 \quad P_1 = 13,7 \end{array}$$

Men vindt $Q = 38498$. MARIGNAC vond proefonderondervindelijk gemiddeld 706 voor de bindingswarmte. Dus $Q = 53,5 \times 706 - 2(613 + 493) = 35559$.

Dus voldoende overeenstemming.

4°. Carbamaninzure Ammoniak.



NAUMANN³⁾ bepaalde de spanningen.

$$\begin{array}{l} t_1 = 28 \quad T_1 = 301 \quad P_1 = 110 \\ t_2 = 8 \quad T_1 = 281 \quad P_2 = 25,7 \quad m = 3 \end{array}$$

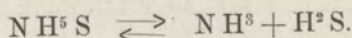
¹⁾ Berl. Ber. IV. 637.

²⁾ Berl. Ber. II. 137.

³⁾ Berl. Ber. IV. 783.

Men vindt $Q = 35151$. Uit de door LECHER calorimetriesch gevonden waarde vindt men $Q = 37700 - 3(301 + 281) = 35954$.

5°. Z w a v e l - a m m o n i u m .

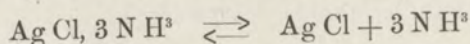


ISAMBERT ¹⁾ bepaalde de spanningen.

$$\begin{array}{llll} t_1 = 22 & T_1 = 295 & P_1 = 410 & \\ t_2 = 12 & T_2 = 285 & P_2 = 212 & m = 2 \end{array}$$

Men vindt $Q = 21021$. Gebruik makende van het gemiddelde van verschillende calorimetriesche bepalingen vindt men $Q = 22800 - 2(295 + 285) = 21640$.

6°. C h l o o r z i l v e r - A m m o n i a k .

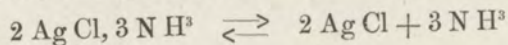


HORSTMANN ²⁾ bepaalde de spanningen:

$$\begin{array}{llll} t_1 = 20 & T_1 = 293 & P_1 = 793 & \\ t_2 = 10 & T_2 = 283 & P_2 = 465 & m = 1 \end{array}$$

Men vindt $Q = 8276$. Calorimetriesch (ISAMBERT) vindt men $Q = 9500 - (293 + 283) = 8926$.

7°. D u b b e l C h l o o r z i l v e r - A m m o n i a k .



HORSTMANN ²⁾ bepaalde de spanningen:

$$\begin{array}{llll} t_1 = 20 & T_1 = 293 & P_1 = 52.6 & \\ t_2 = 8 & T_2 = 281 & P_2 = 24.9 & m = 1 \end{array}$$

1) Compt. Rend. 92.119.

2) Berl. Ber. IX. 756.

Men vindt $Q = 9689$. Calorimetriesch $Q = 11600 - (293 + 281) = 11036$.

TABELLARISCH OVERZICHT.

N A A M.	TEMPERATUUR INTERVAL.	Q volgens (10)	Q calorime- trisch	DIFF.
Koolzure kalk.....	860°—1040°	27500	11110	16390
Chloorammonium....	220°—343°	38498	35559	2939
Carbaminz. ammon..	8°—28°	35151	35954	—803
Zwavelammonium...	12°—22°	21021	21640	—619
Chloorzilver-ammon.	10°—20°	8276	8926	—650
Dubb. chloorz. amm..	8°—20°	9689	11036	—1347

Naar aanleiding van deze tabel zijn wij zeker wel gerechtigd de juistheid van (10) voor chemische dissociatie te handhaven. Merkwaardig is het, dat, terwijl de afwijkingen van de wet van BOYLE Q te groot moest doen vinden, het omgekeerde zich meestal voordoet.

Het vermoeden ligt voor de hand (en de ervaring, opgedaan bij het bepalen der spanningen van kristaldamp, versterkt mij daarin), dat de dissociatiespanning bij de hogere temperaturen te klein genomen is. Volgens NAUMANN¹⁾ gaat dan ook de dissociatie van b. v. carbaminzuren ammoniak, »überaus langsam", en neemt »Stunden bis Tage in Anspruch".

Wanneer men voor kristaldamp de wet van BOYLE als juist kon aannemen, dan zou (3) ons al zeer spoedig de

¹⁾ Berl. Ber. IV. 816.

bindingswarmte van zout en kristalwater doen kennen. Immers in de vergelijking:

$$Q = C T^2 \frac{d l \cdot \frac{P}{T}}{d T}$$

zoude dan bij dissociatie van kristalwaterhoudende zouten Q voorstellen de bindingswarmte van zout en water, vermeerderd met de verdampingswarmte. Het is gemakkelijk in te zien, dat men door aftrekking van twee overeenkomstige formules voor de bindingswarmte alleen vindt:

$$Q = C T^2 \frac{d l \cdot \frac{P}{P^1}}{d T}, \dots (7)$$

in welke vergelijking P voorstelt de spanning van kristaldamp, P^1 die van waterdamp.

Laat ons evenwel nagaan, welke wijziging deze formule behoeft, de afwijkingen der wet van BOYLE in rekening brengende. Wij zullen daartoe gebruik maken van de bekende formule van VAN DER WAALS.

De invloed van de afwijking is van tweeërlei aard. Ten eerste, doordien vergelijking (3) zelf daardoor een verandering ondergaat, ten tweede doordien de aftrekking der twee vergelijkingen, waarvan boven sprake was, niet zonder correctie geoorloofd is. Dit laatste wordt duidelijk, wanneer men bedenkt, dat bij gelijke temperatuur de molekulen van verzadigden kristaldamp op grooteren afstand van elkander zich bevinden, dan de molekulen van verzadigden waterdamp. De inwendige energie van beiden is dus verschillend; en dit verschil zal zich voegen bij de waarde van Q .

Stellen wij nu dus P de spanning van kristaldamp, P^1

die van waterdamp, u en u' de overeenkomstige soortelijke volumina, E_w de inwendige energie van waterdamp, E_k de inwendige energie van kristaldamp, dan is de bindingswarmte van zout en kristalwater:

$$Q = A P u T \frac{d l. P}{d T} - A P' u' T \frac{d l. P'}{d T} + (E_w - E_k) \dots (8).$$

Nu is:

$$\left(P + \frac{a}{u^2} \right) (u - b) = R T,$$

waarvoor wij ook kunnen schrijven:

$$P u = R T - \delta, \dots (9)$$

daarbij $\delta = \frac{a}{u} - b P$ stellende, met verwaarloozing van den term $\frac{a b}{u^2}$.

Verg. (8) wordt dan nu:

$$\begin{aligned} Q &= A R T^2 \frac{d l. P}{d T} - A R T^2 \frac{d l. P'}{d T} - \\ &- A \delta T \frac{d l. P}{d T} + A \delta' T \frac{d l. P'}{d T} + (E_w - E_k) = \\ &= C T^2 \frac{d l. P}{d T} - A \delta T \frac{d l. P}{d T} + A \delta' T \frac{d l. P'}{d T} + (E_w - E_k) \end{aligned}$$

De correctieterm voor afwijkingen van de wet van BOYLE wordt dus:

$$A \delta' T \frac{d l. P'}{d T} - A \delta T \frac{d l. P}{d T} + E_w - E_k$$

Nu is volgens bekende beginselen der thermodynamica:

$$\frac{\delta E}{\delta u} = A \left(T \frac{\delta p}{\delta T} - p \right) = \frac{A a}{u^2},$$

dus
$$E_w - E_k = A \left(\frac{a}{u} - \frac{a'}{u'} \right).$$

Verder is bij benadering:

$$\delta = \frac{a}{u} - b P = \frac{a - b R T}{u},$$

$$\delta' = \frac{a}{u'} - b P' = \frac{a - b R T}{u'}.$$

Wij kunnen dus ten slotte voor den correctieterm schrijven:

$$\left[A \cdot \frac{a - b R T}{u'} T \frac{d l. \frac{P'}{T}}{d T} - A \cdot \frac{a}{u'} \right] -$$

$$\left[A \cdot \frac{a - b R T}{u} T \frac{d l. \frac{P}{T}}{d T} - A \cdot \frac{a}{u} \right] \dots (10)$$

De verhouding van den tweeden der tusschen haakjes geplaatste termen tot den eersten is:

$$\frac{a}{a - b R T} \cdot \frac{1}{T \frac{d l. \frac{P}{T}}{d T}} \dots (11)$$

Men kan de verhouding der grootheden a en $b R T$ beoordeelen, wanneer men er op let, hoe deze grootheden met kritische temperatuur en drukking samenhangen. Men heeft nl.

dus
$$\frac{b}{a} = \frac{8}{27} \cdot \frac{1}{R T_k},$$

$$\frac{b R T}{a} = \frac{8}{27} \cdot \frac{T}{T_k}.$$

Voor waterdamp kan men T_k ongeveer op 660 stellen ;
voor een temperatuur van 40° is dus

$$\frac{b R T}{a} = \frac{8 \cdot 313}{27 \cdot 660} = \text{ongeveer } \frac{1}{7}.$$

Verder is voor waterdamp van 40° :

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{d P}{d T} = 0.0534,$$

dus

$$T \frac{d l \cdot \frac{P}{T}}{d T} = \frac{T}{P} \cdot \frac{d P}{d T} - 1 = \text{ongeveer } 16.$$

De verhouding, door (11) uitgedrukt, is bij 40° dus ongeveer $\frac{1}{14}$. Hieruit blijkt, dat wij de fout, ten gevolge van het energievverschil $E_w - E_k$ wel mogen verwaarloozen tegenover de 14 maal grootere fout, door het andere gedeelte van den correctieterm aangegeven.

Deze laatste wordt dus nu eenvoudig :

$$A \delta' T \frac{d l \cdot \frac{P^1}{T}}{d T} - A \delta T \frac{d l \cdot \frac{P}{T}}{d T} \dots (12).$$

Ter verdere berekening houden wij in 't oog, dat

$$\delta = \frac{a - b R T}{u},$$

$$\text{dus} \quad \delta' : \delta = \frac{1}{u^1} : \frac{1}{u} = P^1 : P ;$$

en dat bij benadering, volgens (3)

$$\frac{d l \cdot \frac{P^1}{T}}{d T} : \frac{d l \cdot \frac{P}{T}}{d T} = Q_w : Q_w + Q,$$

wanneer wij de inwendige verdampingswarmte van water Q_w noemen.

Hieruit volgt:

$$A \delta^1 T \frac{d l \cdot \frac{P^1}{T}}{d T} : A \delta T \frac{d l \cdot \frac{P}{T}}{d T} = P^1 Q_w : P (Q_w + Q).$$

Daar wij nu de afwijking van de wet van BOYLE ook kunnen uitdrukken door de betrekking:

$$p u = R T (1 - \varkappa),$$

waarin $\varkappa = \frac{\delta}{R T}$, is het (door substitutie in (2)) gemakkelijk in te zien, dat bij benadering

$$A \delta^1 T \frac{d l \cdot \frac{P^1}{T}}{d T} = \varkappa Q_w,$$

en de uitdrukking (12) voor de eindcorrectie leert kennen de waarde:

$$\varkappa \left\{ Q_w - \frac{P}{P^1} (Q_w + Q) \right\} \dots (13)$$

De vraag doet zich nu voor, welke waarde \varkappa kan hebben binnen de temperatuurgrenzen, zich voordoende bij de dissociatie van kristalwaterhoudende zouten. In de door mij verrichte proeven zijn deze grenzen ongeveer 14° en 40°.

Moeielijk is het een antwoord op deze vraag te geven.

De proeven van FAIRBAIRN en TATE hebben alleen betrekking op hoogere temperaturen. Volgens deze natuurkundigen is

bij 60° $\varkappa = 0,012$, bij 70° $\varkappa = 0,005$, bij 90° $\varkappa = 0,03$.

De proeven van HERWIG strekken zich uit tot lagere temperaturen. Volgens deze zou

$$z = 0,0595 \sqrt{T - 1}$$

zijn, dus voor $20^\circ z = 0,018$, en voor $40^\circ z = 0,05$.

De grootte dezer getallen doet mij evenwel weinig vertrouwen in de juistheid er van stellen.

Voor hogere temperaturen kan men het specifiek volumen van den verzadigden damp, dus ook het getal z , nog het best afleiden uit de vergelijking

$$Q_w = A P u T \frac{d l. \frac{P}{T}}{dT},$$

wanneer men Q_w en P aan de waarnemingen van REGNAULT ontleent. Maar voor lagere temperaturen leidt deze formule vreemd genoeg tot negatieve waarden van z .

Ook de vergelijking van VAN DER WAALS is hier van geen nut. Volgens deze is

$$z = \frac{a}{u^2 P} - \frac{b}{u},$$

waarvoor men, als T_k de kritische temperatuur en P_k de kritische druk is, ook schrijven mag

$$z = \left(\frac{27}{64} \cdot \frac{T_k}{T} - \frac{1}{8} \right) \frac{P}{P_k} \cdot \frac{T_k}{T}.$$

Stelt men nu $P_k = 280$, $T_k = 663$, dan vindt men voor waterdamp van 100° :

$$z = 0,004,$$

terwijl volgens de formule

$$Q_w = A P u T \frac{d l. \frac{P}{T}}{d T}$$

$x = 0,03$ zoude zijn.

Alles samengenomen, blijkt dat wij met zekerheid omtrent de waarde van x voor lage temperaturen weinig kunnen zeggen; maar dat wij zeker geen al te onwaarschijnlijke waarde invoeren, door $x = 0,01$ te nemen.

De correctieterm (13) wordt dus:

$$x = \frac{1}{100} \left\{ Q_w - \frac{P}{P_1} (Q_w + Q) \right\} \dots (14)$$

Ter verdere waardeering van den invloed dezer correctie moeten wij noodzakelijk even vooruitloopen op de later mede te deelen experimenten. Uit de Tabel der Waarnemingen voor het Kopersulfaat, straks mede te deelen, blijkt dat voor ongeveer $25^\circ \frac{P}{P_1} = 0,3$ is. Beschouwt men verder molekulare hoeveelheden, dan is $Q_w = 9990$ en $Q = 3410$, dus de waarde der correctie (14)

$$\Delta Q = + 59.$$

Uit de latere waarnemingen zal tevens blijken, dat de verhouding $\frac{P}{P_1}$ bij hogere temperaturen aanzienlijk stijgt, zoodat dan de correctie minder wordt, of verdwijnt. Ook kan zij (bij kopersulfaat boven $\pm 80^\circ$), in den thans gegeven vorm negatief worden.

Bij lage temperaturen is de term voor alle door mij onderzochte zouten positief.

Chloorbarium.

$$\frac{P^1}{P} = 0,25, Q_w = 9900, Q = 3800$$

$$\Delta Q = + 65.$$

Chloorstrontium.

$$\frac{P^1}{P} = 0,3, Q = 3200$$

$$\Delta Q = + 60.$$

Magnesiumsulfaat.

$$\frac{P^1}{P} = 0,5, Q = 4000$$

$$\Delta Q = + 30.$$

Zn SO⁴ + 6,021 aq.

$$\frac{P^1}{P} = 0,7, Q = 3400$$

$$\Delta Q = + 6.$$

Zn SO⁴ + 5,940 aq.

$$\frac{P^1}{P} = 0,6, Q = 2300$$

$$\Delta Q = + 26.$$

Wij zullen straks zien, dat noch de calorimetriesch bepaalde waarden van Q, noch de door mij uit de spanningen berekende, tot in eenheden en tientallen nauwkeurig kunnen zijn. De invloed van den correctieterm blijft daarom bin-

nen de grenzen der waarnemingsfouten. Wij zijn dus gerechtigd tot de conclusie, dat wij bij de volgende waarnemingen en daaruit af te leiden beschouwingen en berekeningen, de afwijkingen van de wet van BOYLE mogen verwaarloozen, en als geldig mogen beschouwen de betrekking:

$$Q = C T^2 \frac{d l \frac{P}{P_1}}{d T}$$

Wij zullen voor de vaak voorkomende en, zooals wij later zullen zien, belangrijke verhouding $\frac{P}{P_1}$ een enkelen letter F invoeren, steeds moleculaire hoeveelheden beschouwen, en dus C gelijk nagenoeg 2 stellen. Dan is

$$Q = 2 T^2 \frac{d l \cdot F}{d T} \dots\dots\dots (15)$$

Willen wij nu deze betrekking toetsen aan de experimenteele gegevens, dan doen zich weêr dezelfde theoretische zwarigheden voor als boven (pag. 11) bij de scheikundige dissociatie. Omtrent de mate van veranderlijkheid van Q ten opzichte van de temperatuur is nog zoo goed als niets bekend. Voor eenigen tijd publiceerde PICKERING ¹⁾ een reeks van uiterst zorgvuldige onderzoekingen over deze veranderlijkheid; hij komt tot de gevolgtrekking, dat de bindingswarmte bij rijzing van temperatuur aanzienlijk toe-

¹⁾ Journal of the Chem. Soc. 1886.

neemt. Bij anhydrisch kopersulfaat is bij opname van het eerste molekuul bij 13° $Q = 5615$, bij $22,8^{\circ}$ $Q = 5914$. Dus een toename van 300 caloriën. In hoe verre deze op zich zelf staande onderzoekingen vertrouwen verdienen, zal door latere waarnemingen moeten blijken. Een groot bezwaar er tegen schijnt mij toe de groote discontinuïteit, die PICKERING meent te moeten constateeren.

Maar hoe dit ook zij, wij kunnen op dezelfde wijze als op pag. 11 redeneeren, en vinden dan, dat binnen de waargenomen temperatuurgrenzen, een waarde van Q moet bestaan, binnen de grenzen der waarnemingsfouten (waarover straks nader), voldoende aan de betrekking:

$$Q = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} l. \frac{F_1}{F_2} \dots (16)$$

Deze is de betrekking, in de inleiding bedoeld. Toetsen wij haar aan de beste der bestaande experimenteele gegevens voor de spanningen van kristaldampen, dan vinden wij geen enkelen maal een voldoende, meestal een zeer slechte overeenstemming. Het is overbodig het resultaat dezer berekeningen in zijn geheel mede te deelen. Ik geef daarom in de volgende tabel slechts het resultaat voor die zouten, welke later op nieuw door mij werden onderzocht, en waarvoor toen een goede overeenstemming werd verkregen. De calorimetrische waarden zijn ontleend aan THOMSEN ¹⁾.

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen III.

TABELLARISCH OVERZICHT.

NAAM.	TEMPERA- TUURS INTERVAL.	Q volgens (16)	Q calorimetrisch	DIFF.	SPANNINGEN, BEPaald DOOR
Kopersulfaat...	26,9—34,7	2340	3410	—1070	Pareau
Chloorbarium..	25,7—50,9	7250	3830	3420	Pareau ¹⁾
Chloorstrontium	17,2—36,2	5542	2336	2106	Pareau ¹⁾
Magnesiumsulf.	24,3—60,8	106	3700	—3594	Wiedemann ²⁾
Zinksulfaat....	22—30	—21	3417	—3438	Wiedemann ²⁾

Waar theorie en experiment zóó met elkander in strijd zijn, moet één van beiden fout wezen. Uit de voorgaande bladzijden blijkt echter genoegzaam, dat de theorie in andere gevallen voldoende experimenteel bevestigd is. Absolute juistheid heeft (16) wel is waar niet, maar wij zagen dat de grootheden, bij de afleiding er van verwaarloosd, niet van zoo belangrijken invloed zijn, dat de niet verwaarloozing er van een betere overeenstemming kan doen verwachten.

Deze slechte overeenstemming van theorie en experiment deed het mij wenschelijk voorkomen de spanningen van sommige kristalwaterhoudende zouten allereerst op nieuw te bepalen, om daarna uit de daardoor op nieuw bevestigde theorie een bescheiden poging tot verdere gevolgtrekkingen te wagen.

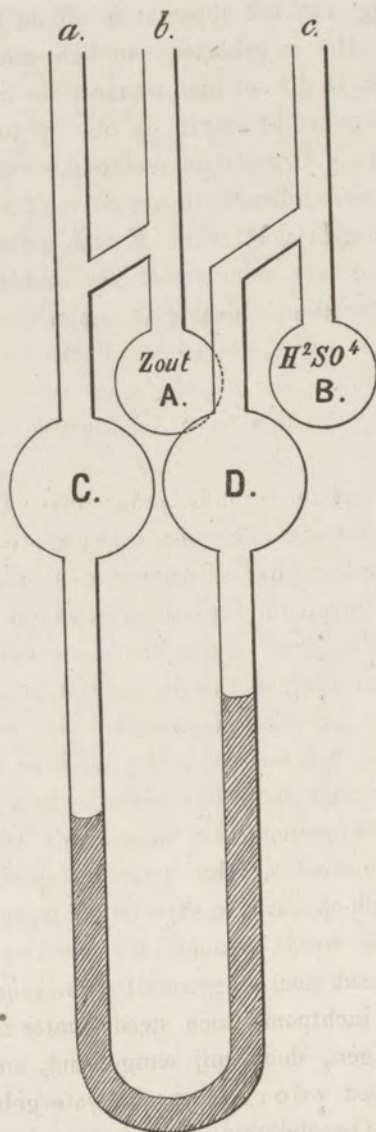
¹⁾ De Pompbarometer.

²⁾ Journ. f. Prakt. Chem. IX, 338.

HOOFDSTUK II.

Methode van Onderzoek.

Het beginsel, dat ten grondslag ligt aan de bepaling van de spanning der door mij onderzochte zouten, komt eenvoudig hierop neder, dat zij gemeten wordt door het opwaarts drukken van een kolom olijfolie in het luchtledig. Voor kleine spanningen is deze wijze van meten zeker verkieslijk boven het neërwaartsdrukken van een kolom kwik, aanvankelijk gelijk aan de drukking van den atmospheer. Het beginsel werd toegepast in den hiernevens afgebeelden toestel, waarvan de constructie mij welwillend werd medegegedeeld door den Hoogleraar VAN 't HOFF, die er in 't afgelopen jaar ook voor verschillende doeleinden, voornamelijk tot het meten van spanningsverschillen van gebruik maakte. Maar ook voor het meten van spanningen zelven kan hij uitstekende diensten bewijzen. Men heeft dan slechts een van de bolletjes te vullen met geconcentreerd zwavelzuur. In 't eerste geval zou men hem differentiaalmanometer, in 't tweede eenvoudig tensimeter kunnen noemen.



De inrichting van het apparaat is uit de figuur onmiddelijk te zien. Het is geblazen van licht smeltbaar glas. De bollen C en D dienen om, wanneer de toestel in horizontalen stand gebracht wordt, de olie op te nemen. De afstand van deze bollen tot het ondereinde van het apparaat bedroeg bij de verschillende apparaten ± 350 mM.

Voor het beoogde doel werd de tensimeter door *a* met olie, door *b* met zout, door *c* met geconcentreerd zwavelzuur, in de verschillende deelen ter halver hoogte, gevuld. De openingen *a* en *b* werden nu dichtgesmolten, en het apparaat bij *c* aan een Geisler'sche luchtpomp vastgesmolten; vervolgens werd het in horizontalen stand gebracht en zoo volledig mogelijk luchtledig gepompt. Gedurende deze laatste bewerking werd het zout in A zacht verwarmd, waardoor ten gevolge van den ontwijkenden waterdamp (die den geheelen toestel moest doorloopen) de luchtledigheid werd bevorderd. Ook de olie, die zich in den bol D had verzameld, werd af en toe zacht verwarmd. Ten slotte werd het apparaat van de luchtpomp losgesmolten, en was dan voor het gebruik geschikt.

Het blijkt uit het bovenstaande, dat men, ten gevolge der verwarming van het zout, experimenteert met een zout, waarvan het watergehalte onbekend is. Maar dit levert niet het minste nadeel op, daar later na opening van den toestel, dus na afloop van het experiment, steeds het watergehalte door mij werd bepaald. Bij voorafgaande waterbepaling heeft men integendeel geen zekerheid, daar het zout aan de luchtpomp toch steeds water zal verliezen. Herhaalde pogingen, door mij aangewend, om te experimenteeren met een vooraf bepaald watergehalte, zoodat het aantal $H_2 O$ -molekelen juist een geheel bedraagt, leidden tot geen resultaat. Buitendien wanneer men het

zout niet min of meer verweerd bezigt, schijnt het mij niet mogelijk toe te bepalen of er ook vrije waterdamp in den toestel kan zijn gevormd. De weinige ruimte binnen den toestel maakte iederen twijfel of zij wel verzadigd kon heeten, overbodig.

Het zout werd steeds z o o f i j n m o g e l i j k v e r d e e l d in A gebracht. Het zal uit den loop der proeven blijken, dat men alle voorwaarden dient te verwezenlijken, die het ontstaan van een h o m o g e e n e stof bevorderen.

Bij eenige proefnemingen trachtte ik den bol D achterwege te laten; er is dan meerdere stijgruimte voor de olie, en, zoo men gebonden is aan een beperkte ruimte voor het geheel, zou men bij hogere temperaturen kunnen experimenteren. Maar dit bleek mij zeer ongewenscht. Immers dan moet men het apparaat bij *b* aan de luchtpomp smelten, daar toch de adhesie van de olie het niet mogelijk maakt deze in haar geheel vooraf reeds in een der bolletjes te krijgen; doch op die wijze kan men de verwarming van het zout niet meer bezigen tot verhooging van het luchtledige.¹⁾ Bij een onderzoek op chloorbarium (toch reeds een der meest onhandelbare zouten) kreeg ik met een zoo gewijzigd apparaat telkens waarden, die niet beantwoordden aan de theoretisch gestelde eischen, maar wezen op een geringe aanwezigheid van lucht.²⁾

¹⁾ Het zijn, zoo als iedere waarnemer weet, juist deze kleine détails, te veel om alle te beschrijven, die het al of niet slagen van een experiment, grootendeels beheerschen.

²⁾ Het spreekt van zelf, dat, gelijk bij ieder onderzoek telkens, verschillende wijzigingen werden beproefd, die vaak bleken geen verbeteringen te zijn. Aanvankelijk werd b. v. het eene bolletje niet met zwavelzuur, maar met water gevuld, ten einde een spanningsverschil te bepalen. Maar het was niet mogelijk alsdan het ontstaan van emulsies te vermijden. Buitendien was de beweging van de olie in dit geval afhankelijk van twee invloeden, de dissociatie van het water alleen, en die van het zout, waarvan de eene dadelijk, de andere zeer langzaam intrad; bij het daardoor te voorschijn geroepen afwisselend rijzen en dalen der niveaus viel de intreding van het evenwicht zeer moeielijk te constateeren.

In den regel werden twee toestellen, gevuld met hetzelfde zout, gelijktijdig in den verwarmingsbak geplaatst. Op die wijze had men een goede controle op storingen en grove waarnemingsfouten.

De verwarming had plaats in een bak, door HERWIG gebruikt bij zijn onderzoek van dampdichtheden, en later door PAREAU eenigzins gewijzigd. Het is een vierkante bak van blik, van voren en van achteren begrensd door glazen platen, de voorste van spiegelglas, en aan de zijden voorzien van blikken mantels, waarbinnen de branders kunnen geplaatst worden, zoodat een zijdelingsche verwarming plaats heeft. ¹⁾

De twee apparaatjes werden bevestigd aan een koperen standaard, in dien bak geplaatst.

De temperatuur van het bad werd zooveel mogelijk gelijkmatig gehouden door een roertoestel, bestaande uit twee glazen ramen, die langs de binnenkanten voortdurend op en neêr bewogen werden.

Het geheel was overdekt door een zwaren glazen plaat, waarin openingen voor den roertoestel en voor den thermometer, waarvan het bolletje hing zoo dicht mogelijk bij het zout. Een andere thermometer, aan een koord opgehangen, diende om de temperatuur in verschillende lagen van het bad te controleeren.

De grootste moeielijkheid bestond in het op constante temperatuur houden van een zoo aanzienlijke hoeveelheid water. Een reguleur kon bij de betrekkelijk lage temperatuur, waarbij ik werkte (de hoogste was $\pm 40^{\circ}$), geen dienst doen. De beste resultaten verkreeg ik nog door van

¹⁾ Voor uitvoeriger beschrijving verwijs ik naar het vaak aangehaalde geschrift van PAREAU.

een of twee Bunsensche branders de buizen af te nemen, de vlam uit de spleet zwak te doen branden, en ze dan te plaatsen onder het waterbad. De toegevoerde warmte compenseerde dan de uitgestraalde, terwijl tevens door de verwarming van de onderste lagen voorkomen werd dat beneden de temperatuur aanmerkelijk lager werd dan boven. Toch was al spoedig, wanneer de roertoestel niet werkte, beneden de temperatuur ongeveer $\frac{1}{10}^{\circ}$ lager.

De aflezing der olieniveaus geschiedde door een kathetometer, die tot op vijftigste deelen van millimeters nauwkeurig wees. Ofschoon de som der aflezingen voor beide niveaus, behoudens kleine temperatuurcorrecties, constant moet zijn, en dus één waarneming voldoende zou wezen, las ik toch beide veaus af, daar het apparaat niet volkomen onbewegelijk bleek te zijn. De menisci waren over 't algemeen zeer goed. Alleen na een snelle afkoeling van het apparaat, was de meniscus bij den kristaldamp gedurende langen tijd eenigzins plat. Dit euvel werd verholpen door een straal koud water op het bolletje met zout te richten, en daardoor de opname van den kristaldamp te bevorderen. Bij latere waarnemingen gebruikte ik natuurlijk die voorzorg vooraf.

De duur der meeste proeven was ongeveer 3 uur. Soms langer, tot zelfs 12 à 14 uur, b.v. bij chloorbarium. Dit bleek noodig te zijn, omdat de dissociatie of ook de associatie (weder opname van het kristalwater) uiterst langzaam gaat. Om zekerheid te hebben, dat de evenwichtstoestand was ingetreden, liet ik, wanneer van lagere naar hoogere temperatuur was gegaan, het waterbad weér een weinig afkoelen, en zag of bij lichte afkoeling ($\pm \frac{1}{50}^{\circ}$) weder vermindering van spanning in trad. Omgekeerd natuurlijk, wanneer van hoogere naar lagere temperatuur was gegaan. Eveneens werd bij iedere waarneming vooraf

de temperatuur ongeveer een graad gebracht voorbij dien, waarbij ik wenschte te waarnemen. B. v. gesteld, ik had 's middags gewerkt bij 20° , en wenschte 's avonds te werken bij 25° , dan werd eerst tamelijk snel verhit tot 26° ; vervolgens liet ik langzaam afkoelen tot 25° en hield de temperatuur constant. En omgekeerd.

Iedere waarneming staat geheel op zich zelf. Serie-waarnemingen, aanvankelijk beproefd, gaven niet het minste resultaat. Bij magnesiumsulfaat (dat zooals later bleek toch betrekkelijk gemakkelijk dissocieert), deed ik een serie waarnemingen bij voortdurend stijgende temperatuur, en daarna bij normale afkoeling. De uitkomsten waren geheel met elkander in strijd.

Zoo als ik reeds boven opmerkte, is een noodzakelijke voorwaarde voor het spoedig tot stand komen van een evenwicht een homogeene verdeeling van het water in de zoutmassa. Dit bleek voornamelijk daaruit, dat bij toestellen, waarmeê reeds eenige dagen gewerkt was, en waarbij dus afwisselend water was afgegeven en opgenomen, het evenwicht spoediger intrad dan bij jonge toestellen. Soms gebeurde het zelfs, dat kort na afsmelting van de luchtpomp, het zout bijna geen spanning aanwees, en eerst na een paar dagen goed werd. Ik verklaar dit verschijnsel daardoor, dat door de plaatselijke verwarming van het zout aan de luchtpomp, er zoutdeelen waren gevormd met n , maar ook met minder dan n molekulen kristalwater. De waterdamp nu, door de eerste afgegeven, werd onmiddellijk door de laatste opgenomen. Er heeft natuurlijk, volgens de kinetische theorie, in de grenslaag van het zout, voortdurend een opnemen en afgeven van water molekulen plaats. Maar het is duidelijk, dat dit slechts tot een evenwichtstoestand kan leiden, wanneer er even-

eens evenwicht is tusschen de grenslagen en dieper gelegen gedeelten.

De eerste waarneming met een nieuw apparaat deed ik steeds bij hooge temperatuur. En dan zag men bij voortdurende verwarming dat de spanningsvermeerdering vaak sprongsgewijze plaats gehad, en na eenige uren nog niet het bedrag had bereikt, dat ik later verkreeg. Bij chloorbarium zag ik bij drie verschillende apparaten dit verschijnsel tusschen 40° en 50° zeer sterk. Eenmaal zelfs rees bij dit zout het olieniveau, na een tijd lang niettegenstaande verwarming bijna constant gebleven te zijn, zoo snel, dat ik vreesde, dat er een scheur in den toestel was gekomen waardoor lucht binnentrad. Door onmiddelijk een straal koud water op den zoutbol te richten, gelukte het mij het olieniveau weder te doen dalen, dat, aangezien de verwarming reeds te ver voor het apparaat was opgedreven, anders in den bol met zwavelzuur zou zijn gedrongen. ¹⁾

Nadat ik de genoemde voorwaarde voor een niet te lang uitblijven van het evenwicht had leeren kennen, plaatste ik dan ook eenige uren na afsmelting van de luchtpomp het zoutbolletje steeds eenigen tijd in een bekersglas met warm water, ten einde de homogeniteit te bevorderen, en liet vervolgens langzaam afkoelen. Het apparaat werd dan eerst den volgenden dag in gebruik genomen. Op die wijze kreeg ik aanmerkelijk betere resultaten.

Aan het niet voldoende in acht nemen van genoemde voorwaarden (fijn gepoederd zout in eenigzins verweerden toestand, met de noodige waarborgen voor homogeniteit) schrijf ik het voor

¹⁾ Dit geschiedde namelijk, terwijl ik beproefde te experimenteren met een apparaat met één bol, waarvan op pag. 30 sprake was.

een deel toe dat vroegere waarnemers zoo uiteenloopende, vaak vreemde resultaten hebben gekregen.

Bij KRAUT en PRECHT was buitendien de ruimte te groot om verzadigd te kunnen worden. Bij sommigen is ook de duur der proef te kort geweest.

Maar vooral — en dit is misschien van het meeste gewicht — hun ontbrak de kennis aan of het vertrouwen op den theoretischen gids (formule 16)), die, zooals straks zal blijken, mij zulke goede diensten bewees. Had niet de overtuiging zich telkens meer verlevendigd, dat genoemde thermodynamische betrekking bij benadering juist moest zijn, ik was zeker, vooral bij chloorbarium, niet geslaagd.

In het volgend hoofdstuk zal ik daarom de formule nog wat nader beschouwen.

Maar vooraf nog de mededeeling, dat het s. g. der gebruikte olijfolie met behulp van den pycnometer werd bepaald op 0,917 bij 20°. Ten opzichte van kwik van 0° (13,596) is dit 0,0675. Met dit getal moet dus het niveauverschil der olie worden vermenigvuldigd.

Voor den uitzettingscoëfficiënt van olijfolie vond Kopp 0,000798. Voor iedere 5 graden dus 0,004 uitzetting. Deze temperatuurscorrectie heeft op de berekende waarde van Q een grooten invloed. (100 à 150 calor.)

De temperatuurscorrectie voor den kathetometer mocht ik verwaarloozen.

De gebruikte thermometer was een Geislersche, die in tienden van graden was verdeeld, en dus tot op honderdsten was af te lezen. In den regel evenwel las ik slechts af tot op twintigsten, daar het toch niet mogelijk bleek de temperatuur voor kleinere onderdeelen geruimen tijd constant te houden. Het nulpunt van dezen thermometer werd natuurlijk

vooraf nauwkeurig bepaald; dienovereenkomstig werd een correctie van $-\frac{1}{30}^{\circ}$ bij de aflezing aangebracht. Ook van den anderen thermometer, waarvan boven (pag. 31) sprake was, had ik vooraf het nulpunt bepaald, terwijl buitendien de beide thermometers ten opzichte van elkander waren gecontroleerd.

HOOFDSTUK III.

Verwachtingen bij het Onderzoek.

Reeds bij een bloote beschouwing van de betrekking:

$$Q = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \frac{F_1}{F_2}$$

komen wij tot de zeer belangrijke gevolgtrekking, dat, zal men voor Q een positieve waarde verkrijgen, F , d. w. z. de verhouding tusschen de spanning van kristaldamp en die van waterdamp, gelijkmatig met de temperatuur moet toenemen.

Als criterium voor de juistheid mijner spanningsbepalingen werd daarom aangenomen, dat een graphische voorstelling der F 's een continue stijgende lijn moest opleveren. Gebeurde dit niet, dan verwierp ik de waarnemingen, en bleek ook later meestal de oorzaak der waarnemingsfout; gewoonlijk was deze een gevolg van een te spoedige conclusie tot den evenwichtstoestand.

De grootheid F speelt, zoo als nader nog zal blijken, een gewichtige rol bij de studie der dissociatie van kristalwaterhoudende zouten. In 't vervolg zal ik haar kortweg spanningsverhouding noemen.

Aan deze spanningsverhouding is door vroegere waarnemers slechts zeer weinig aandacht geschonken. Alleen DEBRAY ¹⁾ heeft bij zijn onderzoekingen omtrent natriumphosphaat haar voor dit zout trachten te berekenen, en voegt er de opmerking aan toe: »Dieses Verhältnisz miszt den hygrometrischen Zustand eines begrenzten Raumes, in welchem eine hinreichende Menge des Salzes verwittert, und scheint auch bei allen anderen Salzen wenigstens unter 12 bis 15°, regelmäszig mit der Temperatur zu wachsen.» Dat hij groot gewicht aan die toename hecht, blijkt zeker uit het aangehaalde niet. Evenmin uit zijn getallen zelf, want ofschoon deze wel toenemen, is van een regelmatige toename geen sprake.

Bij WIEDEMANN in zijn vaak aangehaalde verhandeling is van een toename van F, die hij trouwens ook niet berekent, geen sprake. Voeren wij deze berekening voor zijn spanningen van magnesiumsulfaat uit, dan verkrijgen wij onderstaande tabel:

t.	F.
24,3	0,791
29,8	0,849
30	0,852
40,2	0,834
45,4	0,835
51,9	0,815
61,2	0,820
61,8	0,807
70,2	0,804

Dus rijzing en daling door elkaar. Van daar dan ook,

¹⁾ Jahresberichte, 1868. p. 77.

dat wij in de op pag. 25 medegedeelde tabel een negatieve waarde voor Q kregen.

Wel geeft $W.$ in zijn verhandeling naast de zoutspanningen de waterdampspanningen; maar tot een onderlinge vergelijking komt het niet. In de door hem gegeven tabel voor magnesiumsulfaat (p. 345) wordt zelfs de spanning van dit zout bij $29^{\circ}.8$ grooter opgegeven dan die van water. Dit is evenwel niet, zooals men licht zou denken, het gevolg van een grove waarnemingsfout, maar zit hem hierin, dat het voor waterdamp opgegeven getal abusievelijk in de tabellen is opgezocht. ¹⁾ Hieruit blijkt wel, dat ook voor zich zelf de schrijver de getallen niet met de noodige aandacht heeft vergeleken.

Over 't algemeen hebben vroegere waarnemers te veel op het verschil der spanningen, in plaats van op de verhouding gelet. Later daarover nog nader.

Alvorens tot het experiment over te gaan, is het zeker niet ondienstig de gevoeligheid der formule, d. w. z. den invloed van onvermijdelijke waarnemingsfouten te onderzoeken.

Voor dit doel zullen wij de partiële differentiaalquotienten berekenen van Q ten opzichte der waar te nemen grootheden, temperatuur en spanning, en maken daartoe gemakshalve gebruik van een gewijzigde formule, nl.:

$$Q_w + Q_x = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}$$

¹⁾ In plaats van voor $29^{\circ}.8$, heeft $W.$ opgezocht voor $26^{\circ}.5$, welk laatste getal de spanning van het magnesiumsulfaat voorstelt.

waarin P_1 en P_2 de spanningen van zout, Q_u de inwendige verdampingswarmte van water en Q_z de bindingswarmte van zout en vloeibaar water voorstellen. Wij vinden dan

$$\frac{\delta (Q_w + Q_z)}{\delta T_1} = - \frac{(Q_w + Q_z + 2 T_1) T_2}{T_1 (T_1 - T_2)}$$

Wij zien hieruit, dat de invloed van een waarnemingsfout in de temperatuur ongeveer omgekeerd evenredig is met het temperatuurinterval.

Stellen wij voor $Q_w + Q_z$ 13400 (ongeveer de waarde bij het kopersulfaat), dan blijkt dat tusschen 15° en 20°

$$\frac{\delta (Q_w + Q_z)}{\delta T_1} = \text{ongeveer } - 2800,$$

en dus een fout van $1/10^\circ$, de waarde van Q ongeveer 280 verandert.

Voor den invloed van een waarnemingsfout in de spanning wordt

$$\frac{\delta (Q_w + Q_z)}{\delta P_1} = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} \times \frac{1}{P_1}$$

Deze invloed is dus omgekeerd evenredig èn met het temperatuurinterval èn met de waargenomen spanning.

Voor kopersulfaat is bij 20° P_1 ongeveer 5^{mm} ; tusschen 15° en 20° is dus

$$\frac{\delta (Q_w + Q_z)}{\delta P_1} = \text{ongeveer } 6700.$$

Een fout van $\frac{1}{10}$ mm kwik verandert tusschen 15° en 20° dus de waarde van Q ongeveer 670.

De invloed van waarnemingsfouten blijkt uit het bovenstaande zeer aanzienlijk te zijn. In 't algemeen zal bij de toetsing der formule, aan berekeningen bij verschillende temperatuurintervallen een waarde moeten gehecht worden, evenredig aan dit interval; en zal bij gelijke temperatuurintervallen de waarde der toetsing evenredig zijn aan de gemiddelde waargenomen spanning.

Op die wijze zouden wij uit verschillende berekende waarden van Q eene meest waarschijnlijke kunnen opmaken. Toch heb ik in de volgende bladzijden eenvoudig een gewoon gemiddelde berekend, omdat, moge ook de invloed van een waarnemingsfout bekend zijn, de waarschijnlijkheid, dat een bepaalde fout gemaakt is, bij dit onderzoek niet voor wiskundige berekening of schatting vatbaar was.

De voorname bron der fouten toch schuilt in de moeilijkheid om een omvangrijk waterbad door zijn geheel volumen op een constante temperatuur te houden. Dit bleek het moeilijkst te bereiken bij temperaturen, weinig afwijkende van een uit den aard der zaak wisselende kamertemperatuur, en het gemakkelijkst te bereiken bij temperaturen tusschen 20° en 30° .

Tegenover deze voorname bron zijn de onvermijdelijke waarnemingsfouten in het aflezen van luttel beteekenis.

Een groote moeilijkheid buitendien bij dit onderzoek bestaat (afgezien van het constateeren van den evenwichtstoestand)

in het constateeren dat een bepaalde, waargenomen spanning behoort bij een bepaalde temperatuur, en niet bij eene iets hoogere of lagere, die misschien even te voren bestond.

De aard en de hulpmiddelen van mijn onderzoek laten mij daarom niet toe voor de temperaturen, ook daar waar zij zoo nauwgezet mogelijk werden afgelezen, in te staan verder dan voor $\frac{1}{20}^{\circ}$ nauwkeurigheid.

In de waarde van Q is dus bij intervallen van 5° een afwijking van 140 caloriën naar beide zijden, dus in 't geheel van 280 à 300 caloriën allezins toelaatbaar.

Wordt dit verschil niet overschreden bij onderlinge vergelijking van de door mij berekende waarden, of bij vergelijking er van met de door THOMSEN experimenteel bepaalde, dan mogen wij zeker de formule bevestigd beschouwen.

De door THOMSEN gegeven getallen voor de bindingswarmte, waarvan in het volgende hoofdstuk vaak sprake zal zijn, werden door dezen geleerde bepaald, door zouten van verschillend watergehalte (het aantal molekulen van het laatste, tot op drie decimalen bepaald) in den calorimeter op te lossen.

HOOFDSTUK IV.

Resultaten van het Onderzoek.

I. KOPERSULFAAT.

In het waterbad gelijktijdig twee apparaten, A en B. Samenstelling van het normale zout: $\text{Cu S O}^4 + 5 \text{ a q.}$ Bij opening, na afloop der waarnemingen, bleek A te hebben bevat $\text{Cu S O}^4 + 4,92 \text{ aq.}$ en B. $\text{Cu S O}^4 + 4,69 \text{ a q.}$

TABEL DER WAARNEMINGEN.

TEMPERATUUR	SPANNINGEN IN m.m. KWIK.				SPANNINGSVERHOUDING, ²⁾		
	App. A	App. B	Diff.	Gemidd.	App. A.	App. B	Gemidd.
13,95	3,000	2,936 ¹⁾	+0,014	2,993	0,2528	0,2516	0,2522
20,46	5,054	5,065	-0,011	5,056	0,2825	0,2831	0,2828
26,30	8,045	8,103	-0,058	8,074	0,3163	0,3186	0,3174
30,20	10,858	10,932	-0,074	10,897	0,3403	0,3426	0,3414
34,75	15,383	15,231	+0,152	15,307	0,3729	0,3692	0,3710
39,55	21,518	21,384	+0,134	21,452	0,4011	0,3986	0,3999
39,70	21,701	21,752	-0,051	21,726	0,4015	0,4024	0,4019

¹⁾ Ter verklaring der drie decimalen bedenke men, dat de spanning oorspronkelijk werd gemeten door olie, en afgelezen tot op vijfzigste deelen van millimeters. Natuurlijk mag aan den derden decimaal niet veel gewicht gehecht worden. Maar op de berekening heeft hij invloed; daarom heb ik hem niet verwaarloosd.

²⁾ Voor de berekening der spanningsverhoudingen is gebruik gemaakt van de waterdampspanningen van REGNAULT.

Uit deze waarnemingen volgt de volgende

TABEL DER BEREKENINGEN.

(Waarden van Q).

Temperatuurinterval.	App. A.	App. B.
13.95—26.30	3140	3300
20.46—26.30	3400	3550
26.30—30.20	3400	3380
26.30—34.75	3580	3220
26.30—39.55	3360	3170
26.30—39.70	3340	3260
Dus gemiddeld...	3370	3310

Eindresultaat $Q = 3340$.

Volgens THOMSEN (Thermochemische Untersuchungen, III) is $Q = 3410$.¹⁾

TOELICHTING.

De tabel der waarnemingen is samengesteld door voor iedere waarneming een keuze te doen uit twee dergelijke tabellen, waarbij de temperaturen ongeveer dezelfde waren. Voor controle deed ik namelijk, na verkregen resultaten, gewoonlijk nog eens waarnemingen bij ongeveer dezelfde temperatuur, maar dan in geheel andere volgorde. Een dissociatieproces toch is een omkeerbaar proces. Maar niettemin is het wenschelijk zich telkens te overtuigen, met het oog op den tragen gang, dat een vroegere evenwichtstoe-

¹⁾ Ter juiste waardeering van deze en volgende waarden van THOMSEN is het niet ondienstig op te merken, dat volgens den onderzoeker zelf een fout in de aflezing van 0.01 bij zijn thermometer een verschil van 72 caloriën oplevert, „und ist demnach eine Unsicherheit in den beiden letzten Ziffern der Zahlen“ (III, p. 117).

stand niet meer van invloed is op dien, welke men bezig is waar te nemen. Van daar de wenschelijkheid der controle door een wijziging in de volgorde der toestanden.

Bij het doen der keuze liet ik mij leiden door verschillende overwegingen, deels gevolg van een systematischen gedachtengang, deels ook niet voor logische beredeneering vatbaar, maar meer gegrond op vermoeden dan op zekerheid. De verschillen waren gewoonlijk klein, niet zoo groot b. v. als dat tusschen de beide apparaten onderling in de gegeven tabel. Veelal waren zij te verklaren als een gevolg van den invloed van een vroegeren evenwichtstoestand, of van een (à posteriori gebleken) te korten duur van het experiment. In zulke gevallen was de keuze natuurlijk gemakkelijker. Maar het zal wel overbodig zijn hieromtrent nader in bijzonderheden te treden. Algemeen toch zal worden toegegeven, dat bij waarnemingen en keuze van waarnemingen het subjectieve een groote rol speelt.

Als voorbeeld van het algemeen verloop der experimenten schrijf ik er één in zijn geheel uit mijn dagboek af:

Tijd.	Niveauverschil in olie.		Temp.
	App. A.	App. B.	
6 u. 30	80.3	76.3	$\pm 19^{\circ}$
8 u. 30	74.08	74.74	20.4
9 u. 30	75.40	75.32	20.47
10 u. 15	74.88	75.04	20.46

Aanvankelijk dus bij lager temperatuur een grooter niveauverschil. Dit is een gevolg daarvan, dat eenige uren te voren een waarneming bij $34^{\circ}.75$ gedaan was. Om aan het zout de gelegenheid te geven den afgestanen waterdamp weêr op te nemen, werd afgekoeld tot voorbij de temperatuur, waarbij ik een nieuwe waarneming wenschte te doen. A. blijkt meer onder den invloed der vroegere temperatuur te zijn dan B, waarschijnlijk een gevolg daarvan, dat de

eerste toestel twee dagen geleden, de andere drie dagen geleden gevuld was. Dat men ten 10 u. 15 gerechtigd was tot een conclusie, blijkt daaruit, dat met een lichte daling der temperatuur tevens een lichte spanningsvermindering op nieuw intreedt.

Hetgeen ik hier heb medegedeeld voor kopersulfaat, geldt evenzoo voor de andere onderzochte zouten, zoodat het wel overbodig zal zijn dit voor ieder in 't bijzonder te herhalen.

Overigens gaf dit zout tot geene bijzondere opmerkingen aanleiding.

De kromme lijn voor de spanningen, zoowel als die voor de spanningsverhoudingen, heeft een goed continu verloop.

Ten slotte heb ik nog, volgens de vergelijking

$$Q = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \frac{F_1}{F_2}$$

de waarden van F, en dus ook van de spanningen berekend in de veronderstelling, dat $Q = 3410$; daarbij uitgaande van de waarneming bij $26^{\circ}.30$. Het resultaat dier berekening blijkt uit de volgende:

VERGELIJKENDE TABEL.

Temperat.	SPANNINGSVERHOUDING.		SPANNINGEN.		
	Berekend.	Waargenomen.	Berekend.	Waargenomen.	Eindwaarde.
13.95	0.2484	0.2522	2.949	2.993	3,0
20.46	0.2834	0.2828	5.070	5.056	5,1
26.30	0.3174	0.3174	8.074	8.074	8,1
30.20	0.3415	0.3414	10.898	10.897	10,9
34.75	0.3711	0.3710	15.308	15.307	15,3
39.55	0.4041	0.3999	21.678	21.452	21,5 (?)
39.70	0.4052	0.4019	21.901	21.726	21,8 (?)

Tot in tiende deelen van millimeters kwik kan men dus de spanning als nauwkeurig beschouwen. Alleen waar een (?) geplaatst is, bestaat omtrent den decimaal twijfel.

II. CHLOORBARIUM.

Het apparaat bleek te hebben bevat $\text{Ba Cl}^2 + 1.99 \text{ aq.}$
Samenstelling van het normale zout: $\text{Ba Cl}^2 + 2 \text{ aq.}$ Het
zout had dus bijna geen kristalwater verloren.

TABEL DER WAARNEMINGEN.

Temperatuur.	Spanning.	Spanningsverhouding.
18,25	2,970	0,1905
25,68	5,461	0,2227
25,90	5,548	0,2234
28,85	7,125	0,2413
31,65	8,945	0,2580
36,45	12,745	0,2812
36,85	13,114	0,2831
37,30	13,478	0,2839
43,45	21,117	0,3204

Uit deze waarnemingen volgt de volgende

TABEL DER BEREKENINGEN.

(Waarden van Q).

Temperatuurinterval.	Q.
18.25—25.68	3660
18.25—25.90	3630
18.25—28.85	3920
18.25—31.65	4020
18.25—36.45	3860
18.25—36.85	3840
18.25—37.30	3790
18.25—43.45	3800
Gemiddeld.....	3815

Volgens THOMSEN is $Q = 3830$.

Wanneer de waarneming bij $36^{\circ}.85$ tot basis en $Q = 3830$ genomen wordt, verkrijgt men de volgende

VERGELIJKENDE TABEL.

Temperat.	SPANNINGSVERHOUDING.		SPANNINGEN.		
	Berekend.	Waargen.	Berekend.	Waargen.	Eindw.
18,25	0,1908	0,1905	2,977	2,970	3,0
25,68	0,2247	0,2227	5,509	5,461	5,5
25,90	0,2257	0,2234	5,607	5,548	5,6
28,85	0,2399	0,2413	7,083	7,125	7,1
31,65	0,2548	0,2580	8,832	8,945	8,9
36,45	0,2808	0,2812	12,726	12,745	12,7
36,85	0,2831	0,2831	13,114	13,114	13,1
37,30	0,2857	0,2839	13,563	13,478	13,5 (?)
43,45	0,3221	0,3204	21,222	21,117	21,2 (?)

TOELICHTING.

Het chloorbarium vereischte van de onderzochte zouten de meeste zorg, omdat het het langzaamst dissocieert. Voor de meeste waarnemingen heb ik het waterbad 10 à 12 uur op ongeveer constante temperatuur moeten houden.

Voor al bij lage temperatuur neemt het zout eerst na zeer langen tijd het afgestane water weêr op. Een apparaat, dat bij hooge temperatuur gebruikt was, gaf na 3 à 4 weken aan kamertemperatuur te zijn blootgesteld, nog steeds een abnormaal groote spanning. Dat deze afwijking werkelijk het gevolg was van de aanwezigheid van vrijen waterdamp, constateerde ik door het apparaat horizontaal te houden. Hierdoor vloeide de olie in een der groote bollen, en ontstond door den geheelen toestel gemeenschap. De vrije waterdamp kon dus door het zwavelzuur worden geabsorbeerd. Toen het daarop weder in verticalen stand gebracht werd, was de spanning aanmerkelijk lager, en handhaafde zich weêr verscheiden dagen.

Het gelukte mij daardoor ook niet een waarneming bij minder dan $18^{\circ},25$ tot een goed resultaat te brengen. Ook de medegedeelde laagste spanning kon eerst bepaald worden, nadat het apparaat gedurende een zestal weken niet voor hooger temperatuur had dienst gedaan. Nadat het apparaat reeds eenige maanden oud was, en af en toe verschillende temperaturen had gehad, gelukte de waarnemingen spoediger dan in den aanvang.

Een ander apparaat, waarmede ik naar gewoonte gelijktijdig experimenteerde, werd gedurende het onderzoek buiten werking gesteld. Het gaf voortdurend afwijkende resultaten. Buitendien kleurde zich het zwavelzuur; vermoedelijk een gevolg van dampcontact met de olie. Hierdoor

bestond mogelijkheid dat SO^2 gevormd was, hetwelk storend op het niveauverschil kon inwerken.

Het onderzoek op chloorbarium was het tweede, dat ik ondernam; maar het werd eerst na dat op de andere zouten tot een goed einde gebracht. De ervaring bij de andere opgedaan, leerde mij de verschillende abnormaliteiten, die zich voordeden, alle terugbrengen tot de traagheid der dissociatie. Ter loops zij opgemerkt, dat een en ander mij aanleiding gaf de uitzetting van het zout bij temperatuurverandering kwalitatief na te gaan, ten einde te onderzoeken of door temperatuurverandering mogelijk aanzienlijke en blijvende molekulairverschuiving plaats had. Maar de uitzetting was tot $\pm 50^\circ$ regelmatig, en na afkoeling trad het vorig volumen weêr in. Dit onderzoek geschiedde door middel van een dilatometer, samengesteld uit een langwerpigen ballon (afkomstig van een gewone in de chemie vaak gebruikte ballonbuis), waaraan een ongeveer een meter lange capillaire buis was gesmolten. De ballon werd voor het grootste gedeelte met zout, ballon en buis samen verder met olijfolie gevuld.

III. CHLOORSTRONTIUM.

Geëxperimenteerd gelijktijdig met twee apparaten. Normale zout: $\text{Sr Cl}^2 + 6 \text{ aq}$: App. A bevatte $\text{Sr Cl}^2 + 5,343 \text{ aq}$, en App. B: $\text{Sr Cl}^2 + 5,593 \text{ aq}$. In beide heeft het zout dus nog geen molekuul water verloren.

TABEL DER WAARNEMINGEN.

TEMPERATUUR	SPANNING.				SPANNINGSVERHOUDING.		
	App. A	App. B	Diff.	Gemidd.	App. A	App. B	Gemidd.
14,75	3,295	3,294	+0 001	3,294	0,2637	0,2636	0,2636
20,34	5,168	5,121	+0,047	5,144	0,2910	0,2883	0,2896
25,66	7,838	7,807	+0,031	7,822	0,3200	0,3187	0,3193
30,01	10,893	10,844	+0,049	10,868	0,3452	0,3436	0,3444
34,66	15,375	15,290	+0,085	15,332	0,3746	0,3726	0,3736
39,45	21,581	21,561	+0,020	21,571	0,4046	0,4043	0,4044

TABEL DER BEREKENINGEN.

(Waarden van Q).

Temperatuurinterval.	App. A.	App. B.
14,75—39,45	3120	3110
20,34—39,45	3235	3320
25,66—39,45	3175	3220
30,01—39,45	3185	3260
34,66—39,45	3090	3170
Gemiddeld..	3160	3220

Eindresultaat Q = 3190.

THOMSEN bepaalde calorimetriesch de waarde van $Q = 2336$. De overeenstemming is hier zoo weinig voldoende, dat noodzakelijk een der beide getallen fout moet zijn. Voor de volgende tabel heb ik voor Q de ronde waarde van 3200, en als basis de waarneming bij $25^{\circ},66$ aangenomen.

VERGELIJKENDE TABEL.

TEMP.	SPANNINGSVERHOUDING.		SPANNING.		
	Berekend.	Waargen.	Berekend.	Waargen.	Eindw.
14,75	0,2606	0,2636	3,257	3,294	3.3
20,34	0,2897	0,2896	5,145	5,144	5.1
25,66	0,3193	0,3193	7,822	7,822	7.8
30,01	0,3448	0,3444	10,884	10,868	10.9
34,66	0,3735	0,3736	15,330	15,332	15.3
39,45	0,4045	0,4044	21,571	21,571	21.6

TOELICHTING.

Van de onderzochte zouten dissocieerde het chloorstrontium het spoedigst. Vaak kon na één uur reeds de eindwaarneming gedaan worden, doordien het evenwicht was ingetreden. Bij geen zout ook stemmen de waarnemingen met de beide apparaten zoo goed overeen, en is de overeenstemming tusschen waargenomen en berekende spanningsverhoudingen zoo volkomen. Ook de waarnemingen bij veranderde volgorde (even als vroeger is ook hier weér een keus gedaan uit een tweetal) weken minder af dan die van beide apparaten onderling.

Bevreemdend is daarom de weinige overeenstemming tusschen THOMSEN's experimenteele waarde van Q , en mijne berekende waarde. Dubbel vreemd, omdat ook TH. bij zijn calorimetriscche onderzoekingē opmerkte, hoe gemakkelijk het experiment met chloorstontium ook voor zijn onderzoek was.

In de reeks der experimenteele gegevens bij THOMSEN heb ik geen tegenstrijdigheid kunnen ontdekken. Ook de chemische litteratuur over dit zout gaf mij geen opheldering.

IV. MAGNESIUMSULFAAT.

Geëxperimenteerd gelijktijdig met twee apparaten. Normale zout: $MgSO_4 + 7 aq$: App. A bevatte $MgSO_4 + 6,011 aq$; App. B. $MgSO_4 + 6,214 aq$: Bij geen van beide is dus nog een geheel molekuul verdwenen.

TABEL DER WAARNEMINGEN.

Temp.	SPANNING.			SPANNINGSVERHOUDING.	
	App. A.	App. B.	Diff.	App. A	App. B
14,95	4,868	4,989	0,121	0,3845	0,3941
20,05	7,576	7,716	0,140	0,4343	0,4423
25,75	12,173	12,408	0,235	0,4943	0,5039
30,75	18,183	18,507	0,324	0,5522	0,5620
31,05	18,678	19,015	0,337	0,5576	0,5676

TABEL DER BEREKENINGEN.

Waarde van Q.

Temperatuurinterval.	App. A.	App. B.
14,95—31,05	4040	3970
14,95—30,75	4010	3930
20,05—30,75	4000	3985
25,75—30,75	4020	3960
Gemiddeld.	4020	3960

Eindresultaat $Q = 3990$

Volgens THOMSEN is $Q = 3700$.

TOELICHTING.

Het magnesiumsulfaat dissocieert niet zeer moeielijk. Reeds na ongeveer twee uren was, vooral bij de laatste waarnemingen, het evenwicht ingetreden.

Opmerkelijk is het, dat, terwijl in beide apparaten ongeveer dezelfde waarde voor Q gevonden wordt, toch het eene voortdurend een hoogere spanning vertoont. Het verschil der spanningen is zoo groot, dat ik gemeend heb geen gemiddelde te mogen opmaken. Als gevolg daarvan heb ik ook de Vergelijkende Tabel, die in de andere gevallen naar dit gemiddelde genomen was, achterwege gelaten. Uit de goede overeenstemming der waarden van Q bij hetzelfde apparaat, is echter onmiddelijk af te leiden, dat er een zeer volledige overeenstemming tusschen berekening en waarneming voor ieder apparaat afzonderlijk zal zijn.

Van waar dit verschil in spanningen? Aan waarnemingsfouten kan niet gedacht worden; immers de afwijking is daartoe te regelmatig toenemende met de temperatuur, terwijl in dit geval ook de waarden van Q niet zoo goed onderling zouden overeenstemmen. Dat in een der apparaten nog lucht aanwezig zou zijn geweest, is evenmin aan te nemen; want dan zouden de verschillen ongeveer constant geweest zijn, en ook al weder de waarden van Q onderling in strijd. Ten overvloede heb ik, bij het apparaat met de minste spanning, vóór de opening een der groote bollen, na ingestelde gemeenschap door het geheele apparaat, aan beide zijden afgesmolten, en de punt onder water afgebroken. Ik meende toen gerust volkomen luchtledigheid te mogen constateeren.

Dat het zout in A meer dan een molekuul water had verloren, en daardoor geringer spanning had, was niet aan

te nemen, omdat dan Q de waarde van ongeveer 2110 (volgens THOMSEN) had moeten hebben; terwijl ook de latere waterbepaling het tegendeel leerde.

De mogelijkheid zou nog kunnen bestaan, dat de dichtheid der olijfolie in A grooter was dan in B. Het is gemakkelijk in te zien, dat deze dichtheid geen invloed heeft op de waarden van Q , wel op de spanning. Maar alle proeven werden door mij gedaan met hetzelfde monster olie, terwijl de voorzorg werd genomen vóór iedere vulling de geheele hoeveelheid zacht te verhitten, ten einde haar homogeen te houden.

Inderdaad schijnt mij geen andere conclusie gerechtigd dan deze, dat werkelijk de spanning van het magnesiumsulfaat met minder kristalwater ook geringer is, m. a. w. dat binnen de grenzen van hetzelfde molekuul, dus wanneer Q dezelfde waarde behoudt, de spanning afhankelijk is van den dissociatiegraad. Deze conclusie is nog volstrekt niet in strijd met de formule

$$Q = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{F_1}{F_2},$$

daar hierin toch Q dezelfde waarde kan blijven behouden, mits de verhouding tusschen F_1 en F_2 dezelfde blijft. In het volgende hoofdstuk kom op deze kwestie nog terug,

V. ZINKSULFAAT.

Bij het onderzoek op dit zout deed zich een merkwaardig verschijnsel voor, dat ten volle de te bewijzen formule bevestigde. Van de beide apparaten wees het eene (B) aanmerkelijk lager dan het andere, en handhaafde dien lageren stand bij constante temperatuur voordurend. Bij berekening gaven beide verschillende, maar onderling weinig afwijkende, waarden van Q . Deze waarden nu kwamen juist ongeveer overeen met die, welke door THOMSEN gevonden werden voor de bindingswarmte van het laatste en van het voorlaatste molekuul. Het vermoeden lag dus voor de hand, dat het zout in B door de verhitting aan de luchtpomp meer dan een molekuul water had verloren. *Dit vermoeden, a priori opgemaakt uit de verschijnselen der dampspanning, werd bij de latere waterbepaling volkomen bevestigd.* A bleek te bevatten 1.9012 gram $\text{ZnSO}^4 + 6.021$ aq.; B 2.2883 gram $\text{ZnSO}^4 + 5.940$ aq. Wij vinden dus hier, bij een geringer verschil in kristalwater dan bij de overige zouten, een verandering in de waarde van Q , geheel overeenkomstig de thermochemische onderzoekingen van THOMSEN.

Men ziet, dat ook in A het zout bijna een geheel molekuul verloren heeft. Wij dienen ons daarom af te vragen of mogelijk ook gedurende de proefneming bij hooge tem-

peratuur het gedeelte van het zevende molekuul, dat nog aanwezig was, zich geheel door de ruimte kon hebben verspreid, zoodat de waarneming bij hoogere temperatuur geschiedde met een ander zout, dan die bij lagere temperatuur. Ofschoon dit vermoeden reeds onmiddellijk weersproken wordt, doordien er niet een sprongsgewijze verandering in hetzelfde apparaat bij F werd waargenomen, is toch een nadere berekening aanbevolen. Maar deze leert, dat bij de hoogste waarneming, de ruimte van 0,021 molekuul ongeveer 130 cM³ zou zijn geweest een ruimte grooter dan die, waarover de damp in het apparaat kon beschikken.

De waterbepaling zelf heb ik met grooter zorgvuldigheid verricht dan bij de vorige waarnemingen. Ik ben daarbij uitgegaan van de volgende methode, waarvan ik niet weet of zij ook door anderen is toegepast, en die ik daarom mededeel. Aanvankelijk verwarmde ik het zout bij langzaam stijgende temperaturen in een droogstoof, voorzien van regulator, en bepaalde van tijd tot tijd het gewichtsverlies. Deze verwarming werd voortgezet zoolang tot er vermoeden bestond, dat al het water behalve het laatste molekuul, verdwenen was. De berekening uit het gewichtsverlies levert dan het aantal molekulen water minus één. Nu wordt het zout zacht gegloeid, tot al het water verdwenen is. De berekening zal dan juist een geheel molekuul meer moeten geven. Men heeft nu wel dezelfde bron voor fouten als bij één voortdurende verhitting, maar de beide gevonden getallen controleeren elkander, zoodat men zekerder is van zijn uitkomst. Een bezwaar is evenwel, dat de temperatuur, waarbij het laatste molekuul los wordt, niet alleen in de meeste gevallen niet bekend is (het bleek mij, dat de opgaven in verschillende handboeken voorkomende, zeer weinig betrouw-

baar zijn), maar ook zeer afhankelijk is van de snelheid van verwarming en andere omstandigheden. Hierover in het volgende hoofdstuk nader.

Volledigheidshalve geef ik van ééne bepaling het geheele verloop weder:

kroesje + dekseltje	= 18,1095 gr.
" + " + zout	= 20,0134 "
" + " + "	= 19,3843 " na $\frac{3}{4}$ uur op $\pm 120^{\circ}$
" + " + "	= 19,3805 " na nog 2 uur op $\pm 120^{\circ}$
" + " + "	= 19,3780 " na nog 1 uur op $\pm 150^{\circ}$
" + " + "	= 19,3762 " na nog 1 uur op $\pm 170^{\circ}$
" + " + "	= 19,3755 " na nog $1\frac{1}{2}$ uur op $\pm 170^{\circ}$

Dus in $1\frac{1}{2}$ uur nog slechts een verlies van 0,0007 gram.

Bij gloeiing werd nu:

kroesje + dekseltje + anhydrisch zout = 19,2365 gram.

Vóór de berekening dient echter nog een kleine correctie te worden aangebracht. De sulfaten nl., en met name het zinksulfaat, verliezen bij gloeiing allicht $\text{SO}^2 + \text{O}$. Daarom werd de gegloeide massa in water opgelost. Er bleef een vlokkig residu, dat (door verbranding op een filter) bleek overeen te komen met 0,012 gram Zn O , en dus equivalent met 0,012 gram S O^3 . Buitendien was een kleine correctie noodig voor een glasscherfje van 0,0027 gram, afkomstig van een staafje, gebruikt bij het vullen. Neemt men deze correcties in aanmerking, dan vindt men bij de eerste berekening 5,021 aqua, bij de tweede 6,021 aqua. Dus volledige overeenstemming, waardoor ik althans voor den tweeden decimaal geheel durf instaan ¹⁾.

¹⁾ Een verschil van 0,001 mol. H^2O zou bij de weging een verschil van ruim een 0,1 milligram hebben veroorzaakt.

De resultaten van het zinksulfaat zal ik niet voor beide apparaten in één tabel vereenigen, daar uit het bovenstaande blijkt, dat wij met twee verschillende zouten te doen hebben, en dus geen gemiddelde mag worden opge maakt. Buitendien werden enkele latere waarnemingen niet meer gelijktijdig gedaan, omdat het bleek, dat het zout met minder watergehalte langer tijd voor het bereiken van den evenwichtstoestand noodig had, dan het andere.

TABELLEN DER WAARNEMINGEN.

Zn S O ⁴ + 6,021 a q.			Zn S O ⁴ + 5,940 a q.		
TEMPERATUUR	SPANNING.	SPANNINGSVERH.	TEMPERATUUR	SPANNING.	SPANNINGSVERH.
18,00	8,406	0,5474	17,85	7,633	0,5079
20,45	10,075	0,5635	20,45	9,477	0,5300
25,15	14,697	0,6185	25,15	13,286	0,5591
28,35	19,135	0,6602	28,90	17,448	0,5892
29,95	21,389	0,6800	29,95	18,826	0,5984
			31,70	21,075	0,6063

TABELLEN DER BEREKENINGEN.

Waarden van Q.

Zn S O ⁴ + 6,021 a q.		Zn S O ⁴ + 5,940 a q.	
TEMPERATUURINTERVAL.	Q.	TEMPERATUURINTERVAL.	Q.
18,00—29,95	3200	17,85—31,70	2270
20,45—29,95	3520	17,85—29,95	2390
25,15—29,95	3570	20,45—31,70	2140
20,45—28,53	3470	25,15—31,70	2250
		17,85—28,90	2360
Gemiddeld...	3440	Gemiddeld...	2280

Volgens THOMSEN is Q in het eerste geval 3417, in het tweede 2178. *De overeenstemming is zeker treffend.*

De volgende vergelijkende Tabellen zijn samengesteld met de waarnemingen bij 20°,45 tot basis. Voor $ZnSO_4 + 6,021$ aq. heb ik aangenomen $Q = 3417$; voor het andere zout ziet men in de Tabel twee waarden van F, de bovenste is berekend voor $Q = 2178$, de onderste voor $Q = 2280$.

VERGELIJKENDE TABEL.

($ZnSO_4 + 6,021$ a q.)

Temp	SPANNINGSVERHOUDING.		SPANNINGEN.		
	Berekend.	Waargen.	Berekend.	Waargen.	Eindw.
18,00	0,5365	0,5474	8,239	8,406	8,3(?)
20,45	0,5635	0,5635	10,075	10,075	10,1
25,15	0,6176	0,6185	14,676	14,697	14,7
28,53	0,6587	0,6602	19,090	19,135	19,1
29,95	0,6764	0,6800	21,278	21,389	21,3(?)

VERGELIJKENDE TABEL.

($ZnSO_4 + 5,940$ a q.)

Temp.	SPANNINGSVERHOUDING.		SPANNINGEN.		
	Berekend.	Waargen.	Berekend.	Waargen.	Eindw.
17,85	0,5127	0,5079	7,800	7,633	7,7(?)
	0,5108		7,772		
20,45	0,5300	0,5300	9,477	9,477	9,5
	0,5619		13,352		
25,15	0,5622	0,5591	13,359	13,286	13,3(?)
	0,5880		17,411		
28,90	0,5895	0,5892	17,456	17,448	17,4
	0,5954		18,730		
29,95	0,5974	0,5984	18,793	18,826	18,8
	0,6078		21,127		
31,70	0,6103	0,6063	21,214	21,075	21,1(?)

HOOFDSTUK V.

Gevolgtrekkingen.

Nu de juistheid der vergelijking :

$$Q = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} l \cdot \frac{F_1}{F_2}$$

door de vorige experimenten voldoende bewezen is, kan het niet ondienstig zijn eens na te gaan, wat zij ons verder te leeren of te vermoeden geeft.

Maar daartoe is het goed ons vooraf nog eens te herinneren, dat de juistheid der vergelijking in elk geval slechts benaderend kan zijn hoofdzakelijk om de volgende twee redenen, 1° omdat de waarde van Q binnen elke twee temperatuurgrenzen verandert, 2° omdat de wet van BOYLE slechts bij benadering op waterdamp van toepassing is. De eerste omstandigheid is een gevolg van de eigenschappen van zout en vloeibaar water, de tweede is een gevolg van de eigenschappen van den damp zelf. Van de eerste afwijking kunnen wij ons geheel los maken door gebruik te maken van de oorspronkelijke differentiaalvergelijking :

$$Q = 2 T^2 \frac{d l \cdot F}{dT}, \dots \dots \dots (15)$$

die wij dus tot basis voor de volgende discussie zullen nemen.

De vergelijking leert ons allereerst inzien op welke wijze bij een zelfde waarde van Q de waarde van F afhangt van de temperatuur.

Aan de vraag of zij ons ook eenig inzicht geeft in de wijze, waarop F , d. w. z. de spanningsverhouding, dus eveneens de spanning, afhangt van het watergehalte van het zout, dient vooraf te gaan deze: welk verband bestaat er tusschen Q en het watergehalte?

Aan te nemen, dat Q verandert binnen de grenzen van een zelfde molekuul, is strijdig zoowel met de beginselen der thermochemie, als met de voorstelling, die wij ons vormen omtrent den aard der binding van zout en kristalwater. Hier een veranderlijkheid te veronderstellen, zou hetzelfde zijn als aan te nemen, dat in een mengsel van kwikoxyde en kwik, dit laatste een andere bindingswarmte zou hebben ten opzichte van zuurstof, als wanneer het onvermengd aanwezig ware.

Omtrent de mate van veranderlijkheid van Q voor de verschillende molekulen water, heeft THOMSEN¹⁾, die een reeks van zouten nauwkeurig onderzocht, ons voor een goed deel op de hoogte gesteld. Hij vindt bij verschillende zouten nog al een aanzienlijke verandering, die evenwel niet bij ieder molekuul optreedt. Voor het zinksulfaat b. v. vindt hij voor het 1^{ste} molekuul de waarde van Q 8484, voor het 2^{de} en 3^{de} 2346, voor het 4^{de} 1745, voor het 5^{de} en 6^{de} 2178, voor het 7^{de} 3417²⁾. Zoo als ik reeds boven opmerkte, kan volgens TH. zelf aan de cijfers der eenheden en tientallen niet veel waarde gehecht worden. De

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen. III, 1883.

²⁾ t. a. p. p. 138.

bindingswarmte der gezamenlijke molekulen zou men symbolisch kunnen voorstellen door:

$$Q = 8484 + 2.2346 + 1745 + 2.2178 + 3417.$$

Uit deze thermochemische onderzoekingen leidt THOMSEN merkwaardige gevolgtrekkingen af omtrent de constitutie der zouten.

Als vaststaande zal ik dus beschouwen, dat de waarde van Q bij een zelfde temperatuur niet continu verandert, maar enkele malen sprongen vertoont.

Wat volgt nu hieruit bij beschouwing van (15) voor de waarde van F ?

Allereerst dit, dat wanneer door verlies van één of meer molekulen water, de bindingswarmte verandert, ook de toename van de spanningsverhouding verandert. M. a. w., dat wanneer de bindingswarmte anders wordt, ook de spanning van het zout sprongsgewijze een verandering ondergaat. Wij zagen deze gevolgtrekking bij het zinksulfaatschitterend bevestigd.

Maar wanneer Q constant blijft, dan ligt hierin nog niet opgesloten, dat ook de spanning dezelfde blijft. Immers bij verschillend watergehalte volgt bij constante Q uit (15) wel:

$$d \log F = d \log F',$$

maar deze betrekking voert bij integratie eenvoudig tot

$$F = k F',$$

waarbij wij omtrent de waarde van k verder niets weten.

De vraag dus of de spanning continu afhangt van den dissociatiegraad wordt door (15) — misschien mogen wij wel zeggen: door de zoogenaamde tweede wet der

thermodynamica — niet opgelost. Wel komen wij tot deze belangrijke gevolgtrekking, dat, wanneer de spanning in dit geval verandert, de verhouding bij gelijke temperaturen gelijk moet blijven.

Wat leert ons nu hieromtrent de waarneming? Hetgeen door mij werd waargenomen bij het magnesiumsulfaat, pleit zeer vóór de aanname eener veranderlijke spanning. Toen ik mijn onderzoekingen begon, helde ik, voornamelijk op grond van PAREAU'S resultaten, sterk naar de meening, dat de spanning onafhankelijk is van den dissociatiegraad. Maar vooral het waargenome bij dit zout bracht mij tot meerder nadenken. PAREAU verwaarloost trouwens onderdeelen van millimeters en juist op deze komt het hier aan. Dat bij het kopersulfaat en het chloorstrontium niet iets dergelijks werd waargenomen, zou mede een gevolg kunnen zijn van de geringheid der spanningsverandering bij het kleine verschil in watergehalte.

Ten gunste eener veranderlijke spanning zou ook nog kunnen pleiten hetgeen waargenomen is bij de spanning van zoutoplossingen. Bij deze toch staat het proefondervindelijk vast, dat de spanning ook bij geconcentreerde oplossingen afhangt van de sterkte er van, m. a. w. van de verhouding tusschen het aantal zout- en watermolekulen. En nu zijn dissociatiegraad en concentratiegraad in zoo verre analoog, dat beiden bepaald worden door deze verhouding van het aantal.

Maar laat ons, waar het experiment vooralsnog zoo weinig beslissend uitspraak doet, trachten door redeneering iets verder te komen.

Vooraf evenwel dienen wij ons nauwkeurig voor den geest te stellen de samenstelling eener zoutmassa, voorgesteld door b. v. $Zn SO^4 + 6,2 aq.$ Natuurlijk bestaat in een der-

gelijke massa de mogelijkheid, dat er molekulen zout gevonden worden, met een zeer verschillend aantal molekulen water gebonden. Maar men zal zich die watermolekulen in labiel evenwicht moeten denken, waarvan het resultaat is, dat na korter of langer tijdsverloop een eindtoestand intreedt, waarbij het water zoo gelijkmatig mogelijk verdeeld is, dus waarbij in dit geval zich op vier molekuulgroepen $\text{Zn SO}^4 + 6 \text{ aq.}$ één molekuulgroep $\text{Zn SO}^4 + 7 \text{ aq.}$ bevindt. Ook nu zal zich het water nog wel steeds verplaatsen, en vooral het zevende molekuul zal zich nu hier, dan daar bevinden, maar dit verandert aan den eindtoestand, die slechts bepaald wordt door een constante verhouding tusschen het aantal der verschillende groepen, niets. Wij hebben hier een dergelijk geval als bij het derde atoom in geözoniseerde zuurstof. De oude stelling »*corpora non agunt nisi fluida*» mag voor kristalwaterhoudende zouten en mengsels er van niet als geldig worden beschouwd.

Als normaal geval zullen wij ons dus een zoutmassa steeds in den bovenbeschreven eindtoestand denken. Ook alleen in dit geval kan er sprake zijn van een bepaalde spanning, zoo als uit de beschrijving der door mij genomen proeven voldoende blijkt.

Willen wij nu door redeneering en vergelijking komen tot eene conclusie omtrent de dampspanning van een mengsel van b. v. $\text{Zn S O}^4 + 6 \text{ aq.}$ en $\text{Zn S O}^4 + 7 \text{ aq.}$, dan ligt het voor de hand, dat wij allereerst denken aan het beginsel van WATT. Maar daargelaten nog, dat dit beginsel slechts voor onvolledige toepassing vatbaar is, kan dit ons hier niet verder helpen. Wanneer wij dit toch toepassen op twee communiceerende ruimten, de eene gevuld met koud, de andere met warm water, beide op constante temperatuur gehouden, dan zal, zoo de gevormde damp wordt op-

genomen door het koude water, dit laatste steeds in denzelfden toestand blijven; er blijven voor en na een zelfde aantal gelijk samengestelde molekulen aan de oppervlakte. Maar denken wij ons nu in die ruimten de bovengenoemde zouten, dan zal, bijaldien een afgestaan zevende molekuul door het zout met zes molekulen wordt opgenomen, dit laatste niet in denzelfden toestand blijven; er is voor en na een verschillend aantal ongelijk samengestelde molekulen aan de oppervlakte. De gevallen zijn dus niet gelijk; en verdere toepassing van het beginsel van WATT is niet veroorloofd, tenzij men aanneemt, dat de spanning niet afhangt van de verhouding van het aantal, m. a. w. tenzij men aanneemt, wat men juist wil zoeken.

Iets verder komen wij misschien, wanneer wij de vraag volgens de kinetische theorie der dampen en gassen zullen bezien. Volgens deze theorie is er een voortdurende opname en afgave van watermolekulen aan de oppervlakte, wanneer wij ons een gesloten ruimte voorstellen. De eindtoestand (evenwichtstoestand) zal ingetreden zijn, wanneer het aantal opgenomen en afgegeven molekulen gelijk is. Het aantal opgenomen molekulen nu wordt voornamelijk bepaald door de kansen, dat een zich in de ruimte bewegend molekuul komt binnen de attractiesfeer van een molekuul in de grenslaag. Deze kansen nu zijn zeker grooter bij $\text{Zn SO}^4 + 6.1 \text{ aq.}$ dan bij $\text{Zn SO}^4 + 6.2 \text{ aq.}$ In het eerste geval toch zijn er aan de oppervlakte gemiddeld 9 attractiesferen tegen 8 in het tweede geval.

Is de dissociatie zoover gevorderd, dat er zich ook molekuulgroepen $\text{Zn SO}^4 + 5 \text{ aq.}$ aan de oppervlakte bevinden, dan is niet slechts het aantal attractiesferen toegenomen, maar ook de energie van sommige er van is belangrijk

en plotseling toegenomen. Was dus in het eerste geval slechts een lichte continue verandering te verwachten, thans treedt (natuurlijk eerst volledig na eliminatie van den vooraf gevormden damp uit de ruimte) een plotselinge en aanzienlijke verandering in.

In 't kort, het vermoeden ligt voor de hand, dat een kleine voortdurende vermindering in de spanning zal plaats hebben tengevolge van een voortdurend toenemend aantal attractiesferen, en een aanzienlijke plotselinge vermindering door een aanzienlijk plotseling toenemen van de energie der sferen. Dit zou overeenkomen met een kleine continue vermindering in spanning bij constante waarde van Q , en een discontinue bij veranderde waarde van Q .

Natuurlijk is een redeneering als de bovenstaande niet zonder gevaar. Maar treffend is toch de overeenstemming tusschen het continue en discontinue, waarvan het laatste door het experiment tot zekerheid, het eerste tot waarschijnlijkheid is gebracht.

Alles tezamen genomen, meen ik, dat wij gerechtigd zijn tot de volgende conclusiën:

Wanneer een zout door het verlies van één of meer molekulen kristalwater een andere bindingswarmte verkrijgt ten opzichte van water, verandert sprongsgewijze de spanning.

Hoogstwaarschijnlijk ondergaat de spanning buitendien een kleine voortdurende vermindering bij ieder verlies van kristalwater. Deze vermindering is naar verhouding voor alle temperaturen dezelfde.

Gemakkelijk zal men zich een graphische voorstelling

kunnen vormen van de lijn der dampspanningen bij een zelfde temperatuur.

Wij hebben door de waarnemingen bevestigd gezien, dat de grootheid F voortdurend toeneemt met de temperatuur. Zoolang Q een positieve waarde behoudt, zal zij blijven toenemen. Maar hieruit volgt dat het verschil in spanning van waterdamp en kristaldamp niet voortdurend zal toenemen. Immers is F gelijk de eenheid, dan zijn beide spanningen gelijk; naarmate F nadert tot de eenheid, nadert dus het spanningsverschil tot nul. Stellen wij ons daarom de vraag: wanneer is dit verschil een maximum?

Wij zullen daartoe teruggaan tot de oorspronkelijke differentiaalvergelijking (3):

$$Q = 2 T^2 \frac{d l \cdot \frac{P}{T}}{dT},$$

en haar voor ons doel brengen in den vorm:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{QP}{2T^2} + \frac{P}{T}. \quad (17)$$

Geven wij aan de spanningen voor water en zout resp. de indices w en z , en stellen wij Q_w de dissociatiewarmte van water, Q de bindingswarmte van zout en water, dan is dus

$$\frac{dP_w}{dT} = \frac{Q_w P_w}{2T^2} + \frac{P_w}{T} \text{ en } \frac{dP_z}{dT} = \frac{(Q_w + Q)P_z}{2T^2} + \frac{P_z}{T},$$

$$\frac{d(P_w - P_z)}{dT} = \frac{Q_w P_w - Q_w P_z - Q P_z}{2T^2} + \frac{P_w - P_z}{T},$$

Het genoemde verschil nu zal een maximum zijn, wanneer

$$Q_w P_w - Q_w P_z - Q P_z + 2 T (P_w - P_z) = 0,$$

$$\frac{P_w - P_z}{P_z} = \frac{Q}{Q_w + 2 T},$$

of

$$F = \frac{Q_w + 2 T}{Q_w + Q + 2 T} \dots (18)$$

Deze betrekking munt zeker uit door eenvoud. Zij zoude ons in staat stellen door één enkele waarneming reeds het verband tusschen Q en F te bepalen. Men zou dan slechts in het vroeger beschreven apparaat aan de eene zijde water behoeven te brengen in plaats van zwavelzuur, en de olie b. v. vervangen door kwik. Verder zou men slechts behoeven waar te nemen, bij welke temperatuur het niveauverschil het grootste is. Maar in de praktijk stuit men daarbij op zoo vele moeilijkheden, dat twee afzonderlijke waarnemingen toch de voorkeur verdienen.

Immers, daar de dissociatie van het zout veel langzamer geschiedt dan de verdamping van het water, zal steeds voor iedere temperatuur, het niveauverschil aanvankelijk te groot zijn. Men zal hierdoor bij voortgezette verwarming niveauverschillen waarnemen, grooter dan het te verwachten maximumverschil bij de nog onbekende temperatuur. Telkens wanneer men de temperatuur een poos constant houdt, ziet men het verschil weêr verminderen. En ten slotte zal men dus toch bij verschillende temperaturen een waarneming moeten doen. Toen ik dan ook het gezegde experimenteel wilde toetsen, kon ik wel constateeren, dat het aanvankelijk toenemende verschil bij hooge temperatuur weêr verminderde, maar bleek het mij tevens, dat ik daartoe verwarmd had

ver tot over de onbekende temperatuur heen. Bij afkoeling toch vermeerderde het verschil niet.

Maar gebruik makende van de gevonden spanningen kan men de gevraagde waarde van F berekenen. Men zou daartoe kunnen uitgaan van één vertrouwbare waarneming, waardoor b. v. F_1 en T_1 als bekenden kunnen worden beschouwd, en dan uit de beide vergelijkingen:

$$Q = \frac{2 T_1 T}{T_1 - T} \cdot \frac{F_1}{F}, \dots (16^a)$$

$$F = \frac{Q_w + 2 T}{Q_w + Q + 2 T}, \dots (18)$$

waarin nu nog slechts F en T de onbekenden zijn, deze kunnen oplossen. Het is lichtelijk in te zien, dat deze oplossing niet zonder benadering mogelijk is. Wij zullen daarom een anderen weg volgen.

Voor het kopersulfaat is $Q = 3410$; $Q_w = 18 (575,4 - 0,791 t) = 10357 - 14,238 t$;

dus volgens (18):

$$F = \frac{10903 - 12,238 t}{14303 - 12,238 t}$$

Door nu beurtelings $t = 100$ en $t = 0$ te stellen, vinden wij

$$0,74 < F < 0,763.$$

Stellen wij de nu de daarbij behorende temperatuur τ , en nemen wij weder evenals op pag. 46 de waarneming bij $26^{\circ},2$ tot basis, dan is volgens (16):

$\log (\tau - 299,3) - \log \tau = \log (\log F + 0,49839) - 0,39429$,
en dus

$$77,9 < \tau < 80^{\circ}$$

Door gebruik te maken van REGNAULT's tabellen van waterdamp en van de zoo even berekende waarden van F , vinden wij eindelijk dat bij $77^{\circ},9$ het verschil der spanningen van waterdamp en kristaldamp is $85^{\text{mm}},63$; bij 80° gelijk $84^{\text{mm}},04$.

Voor kopersulfaat zal men dus tusschen $77^{\circ},9$ en 80° een maximumverschil waarnemen, dat weinig van 85^{mm} zal verschillen. Boven die temperatuur zullen de spanningen van water en van kopersulfaat elkander meer en meer naderen. Hierbij valt echter op te merken, dat de juistheid van (18) geheel onafhankelijk is van mogelijke veranderingen van Q , doch dat bij de berekening met behulp van (16) Q constant is verondersteld.

Ik heb getracht het vermelde experimenteel te bevestigen, en daarbij overeenkomstig het voorgaande in het apparaat de olie door kwik, en het zwavelzuur door water vervangen. Bij de eigenaardige moeielijkheden, verbonden aan het bepalen van dampspanningen bij hooge temperatuur, heb ik het verschijnsel nog niet kwantitatief, wel kwalitatief nagegaan. Werkelijk zag ik bij hoogere verwarming het niveauverschil weer verminderen.¹⁾

Een interessante conclusie kunnen wij nog uit (18) trekken. Het is immers duidelijk, dat $Q + 2 T$ gelijk is aan de latente verdampingswarmte (uitw. arbeid daaronder

¹⁾ Natuurlijk geschiedde deze verwarming niet in den beschreven verwarmingsbak van HERWIG, maar in een anderen daartoe uitgedachten toestel, waarbij ik verwarnde door de condensatie van ingevoerden stoom. Deze toestel heeft echter nog veel verbetering noodig, waarom ik de beschrijving achterwege laat.

begrepen). Stellen wij deze r (natuurlijk 18 maal de gewoonlijk opgegeven waarde), dan is

$$F = \frac{r}{r + Q} \dots (19)$$

$$1 - F = \frac{Q}{r + Q} \dots (20)$$

$$\frac{F}{1 - F} = \frac{r}{Q} \dots (21)$$

Uit (19) volgt nu deze merkwaardige gevolgtrekking, dat, altijd alleen bij deze bijzondere temperatuur, *de maximumspanningen van kristaldamp en waterdamp zich omgekeerd verhouden als de hoeveelheden warmte, die ontstaan bij condensatie van gelijke gewichtshoeveelheden.*

Lettende op (20) en (21) blijkt, dat, wanneer men (altijd alleen bij deze temperatuur) in een ruimte, verzadigd van waterdamp, een zout brengt, *de waterdamp, a. h. w. verdeeld wordt in twee hoeveelheden, die zich verhouden als de latente verdampingswarmte van water en de bindingswarmte van het zout, terwijl dan de laatste hoeveelheid door het zout wordt opgenomen, en de eerste vrijblijft.* In dezelfde verhouding dus als de energie (hieronder begrepen het uitwendig arbeidsvermogen) van ieder molekuul is toege-
nomen, neemt het aantal vrije molekulen af. Natuurlijk wordt hierbij een hoeveelheid zout veronderstelt, groot genoeg om het water op te nemen, zonder verandering der moleculaire bindingswarmte Q .

De wet is zoo eenvoudig, dat zij nog nader dient geformuleerd te worden. Wij beschouwen hier een temperatuur, waarbij het verschil der beide spanningen een maximum

is, dus waarbij een mogelijke toename bij oneindig kleine temperatuursverhoging gelijk is. Dit geeft aanleiding tot de volgende formuleering:

Wanneer men een hoeveelheid water en een hoeveelheid kristalwaterhoudend zout afzonderlijk in het luchtledig verhit tot een zoodanige temperatuur, dat een mogelijke temperatuursverhoging gelijke toename van spanning zou bewerken, is de energie van gelijke volumina (daaronder begrepen het uitwendig arbeidsvermogen) gelijk.

Deze waarheden dragen een zoo eenvoudig karakter, dat zij, dunkt mij, onmiddellijk, zonder de hulp van de zoogenaamde tweede wet der mechanische warmtetheorie moeten kunnen gevonden worden als onmiddellijk gevolg van een algemeen beginsel.

Trouwens de afleiding kan wel iets eenvoudiger geschieden, dan ik boven deed, wanneer men uitgaat van de bekende vergelijking:

$$r = A T u \frac{d P_w}{d T}.$$

Voor kristalwaterhoudende zouten wordt zij:

$$r + Q = A T u' \frac{d P_z}{d T}.$$

Zijn nu de beide differentiaalquotienten gelijk, dan wordt

$$\frac{r}{r + Q} = \frac{u}{u'} = \frac{P_z}{P_w} = F.$$

De vraag doet zich voor of F bij verhooging van temperatuur steeds zal blijven toenemen. Uit de vergelijking:

$$Q = 2 T^2 \frac{d l. F}{d T}$$

is lichtelijk in te zien, dat zoolang Q een positieve waarde behoudt, F zal blijven toenemen. Bedenkt men nu, dat bij zoutoplossingen steeds $F < 1$, en dat de spanning van kristalwaterhoudende zouten, met het oog op de vroeger gegeven kinetische beschouwingen toch wel steeds kleiner zal zijn dan die van een verzadigde oplossing, dan is het vermoeden niet ongegrond, dat ook hier $F < 1$ zal blijven. Is dit vermoeden waar, dan volgt er uit, dat, vóór nog $F = 1$ zou kunnen worden, Q hare positieve waarde moet hebben verloren en dus de scheikundige verwantschap tusschen zout en water moet zijn opgeheven. Het is niet ondienstig hierbij op te merken, dat Q mede in zich bevat de latente smeltingswarmte van water, zoodat nooit $Q = 0$ kan worden, en dus het verdwijnen van het differentiaalquotient $\frac{d l. F}{d t}$ nooit een criterium

voor een maximumwaarde van F kan zijn.

Is het bovenstaande juist, dan zou de spanningsverhouding F bij toenemende temperatuur moeten stijgen tot een bepaalde waarde < 1 ; bij deze maximumwaarde zou de kristal massa overgaan in een oplossing, en F verder langzaam blijven stijgen (met 1 tot limiet) of langzaam moeten dalen, zoo als straks zal blijken.

Voor de door mij onderzochte zouten heb ik berekend bij welke temperaturen $F = 1$ zoude kunnen worden, wanneer verg. (16) tot zoolang geldig zou blijven, daarbij gebruik makende van dezelfde gegevens als bij de vroeger

gegevene Vergelijkende Tabellen, en veronderstellende dat Q steeds dezelfde waarde blijft behouden. Men vindt dan voor:

$\text{Cu SO}^4 + 5 \text{ aq}$	$t = 101^\circ.8$
$\text{Ba Cl}^2 + 2 \text{ aq}$	$t = 116^\circ.3$
$\text{Sr Cl}^2 + 6 \text{ aq}$	$t = 106^\circ.5$
$\text{Zn SO}^4 + 7 \text{ aq}$	$t = 52^\circ.5$
$\text{Zn SO}^4 + 6 \text{ aq}$	$t = 78^\circ.1$
$\text{Mg SO}^4 + 7 \text{ aq}$	$t = 63^\circ.5$

Beneden deze temperaturen zullen dus genoemde zouten minstens één molekuul kristalwater moeten verliezen. In 't algemeen zijn dan ook deze door mij berekende temperaturen hooger dan die, welke in de meeste handboeken worden opgegeven voor het vrij worden van één of meer molekulen. Een nauwkeurige vergelijking echter laat ik achterwege, omdat de opgaven bij verschillende schrijvers zeer uiteenloopen en het mij voorkomt, dat daaraan geen exacte beteekenis kan worden gehecht.

Geen exacte beteekenis. Want gesteld toch dat men vroeg: »bij welke temperatuur verdampt water?» dan kan men daar elk antwoord op krijgen dat men verkiest. Evenzoo met het kristalwater van een zout. In een volkomen drooge ruimte verliest een zout bij iedere temperatuur langzaam zijn kristelwater. De gezochte temperatuur te bepalen door eenvoudig het zout te verhitten b. v. in een droogstoof, leidt daarom tot geen exact resultaat. De andere gevolgde methode, zouten bij hooge temperatuur te laten uitkristalliseeren, is ook tamelijk onnauwkeurig en slechts bij enkele toe te passen. De deug-

delijkste methode schijnt mij toe gelegen te zijn in het bepalen der dampsspanningen, en dan uit een abnormaliteit in de toename of uit een maximum van F te concludeeren tot scheiding van zout en kristalwater.

Voor zoutoplossingen moet natuurlijk de betrekking:

$$Q = 2 T^2 \frac{d l. F}{d T}$$

ook nog gelden; alleen heeft Q dan de beteekenis van verdunningswarmte verkregen. Deze laatste nu kan positief of negatief zijn volgens de waarnemingen van THOMSEN. Het is gemakkelijk in te zien, dat in het eerste geval F zal toenemen, in het laatste afnemen, met stijgende temperatuur. Als regel (met weinig uitzonderingen) vindt THOMSEN ¹⁾, dat zouten, die met kristalwater kristalliseeren, een positieve verdunningswarmte, en die, welke zonder kristalwater kristalliseeren een negatieve verdunningswarmte toonen. *Eenzoo zal dus regel zijn, dat bij oplossingen van kristalwaterhoudende zouten F toeneemt, en in het andere geval F afneemt.*

Toetsen wij deze gevolgtrekkingen aan de onderzoekingen van WÜLLNER ²⁾. Deze onderscheidt drie gevallen, die, wanneer a en b constanten voorstellen, verschillende naar

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen, III p. 29.

²⁾ Pogg. Ann. CX.

den aard van het zout en de concentratie der oplossing, volgens onze notatie neerkomen op:

$$P_z = P_w - a P_w, \text{ dus } F = 1 - a;$$

$$P_z = P_w - a P_w - b P_w^2, \text{ dus } F = 1 - a - b P_w$$

$$P_z = P_w - a P_w + b P_w^2, \text{ dus } F = 1 - a + b P_w$$

In het eerste geval, waarvan volgens W. het chloornatrium een voorbeeld zou zijn, zou dus de verdunningswarmte gelijk nul moeten zijn. Dit stemt niet met THOMSEN's uitkomsten overeen; hij vond voor dit zout een negatieve verdunningswarmte; voor geen enkel zout vond hij een verdunningswarmte nul. Meer experimenteel licht is hier gewenscht.

Beter komen de andere gevallen met de thermodynamica overeen. W. vond voor kaliumnitraat afnemende F ; TH. onderzocht wel dit zout niet, maar vond toch voor natrium- en ammoniumnitraat een negatieve verdunningswarmte; buitendien bezit kaliumnitraat geen kristalwater. Evenzoo is het kaliumsulfaat volgens beiden onder het derde geval te rangschikken.

Ter vergelijking van de numerieke resultaten heeft mij nog de tijd ontbroken.

Ten slotte nog de vraag: wat leert ons de dampspanning der zouten omtrent hun verwantschap tot water? Is de bewering van MITSCHERLICH, in onze inleiding vermeld, juist, dat het verschil in spanning tusschen waterdamp en kristaldamp een maat voor de affiniteit zoude zijn? Reeds WIEDEMANN bestreed die meening op grond dat dit verschil steeds grooter zou worden, en dus ook de affiniteit bij

stijgende temperatuur zou toenemen. Maar zoo als wij zagen, is de premisse van W onjuist; het verschil wordt niet steeds grooter, maar neemt zelfs bij hooger temperatuur weêr af. Wat evenwel steeds afneemt, is de relatieve vermindering der dampspanning $(1 - F)$. Toch kan ook deze relatieve vermindering geen maatstaf zijn, omdat zij nog een positieve waarde heeft, wanneer de scheikundige verwantschap reeds is opgeheven.

Nemen wij Q aan als maat voor de verwantschap, dan is het antwoord op de vraag al zeer gemakkelijk. Immers dan blijkt bij één oogopslag, dat volgens de betrekking:

$$Q = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 - T_2} l, \frac{F_1}{F_2},$$

de verwantschap bepaald wordt door de toename der spanningsverhoudingen. Bij snelle toename bestaat een groote bij langzame toename een kleine verwantschap.

Maar dit is alleen juist, wanneer de ontwikkelde warmte gelijk is aan de affiniteit. Deze gelijkheid, vroeger aangenomen, wordt evenwel in de laatste jaren door sommige scheikundigen in twijfel getrokken.¹⁾ Het zoude ons hier te ver voeren ons in dezen strijd te begeven; wij zullen daarom niet onderzoeken of bij hen, die het verschil in grootte tusschen genoemde vormen van arbeidsvermogen, handhaven het begrip affiniteit genoegzaam streng is gedefinieerd; niet onderzoeken in hoeverre bij de weinig bekende scheikundige verbindingen, die warmte absorbeeren, dit verschil zou kunnen verklaard worden door wat BERTHELOT noemt „l'intervention d'une energie étrangère.” Maar toch

VAN 'T HOFF. Etudes de Dyn. chim. p. 177 sq q.

zal ik geen tegenspraak ontmoeten, door, overeenkomstig het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen, de waarde van Q gelijk te stellen aan de energie, die de molekulen vóór de verbinding meer bezaten dan daarna. Deze meerdere energie wordt ontwijfelbaar gemeten door de mate van toename der spanningsverhoudingen bij verschillende temperaturen.

Uit de weinige min of meer hypothetische gevolgtrekkingen in dit hoofdstuk, in verband met het voorafgegaane onderzoek, blijkt welk een ruim veld van onderzoekingen zich hier opent, een veld, waarbij de genoemde thermodynamische betrekking een veilige gids kan zijn. Men heeft hier twee afzonderlijke terreinen — dat der spanningen en dat der bindingswarmten — maar toch nauw theoretisch verbonden. Waar zich zulk een geval voordoet, is men bij onderzoek en nadenken gewoonlijk zeker van een rijken oogst. Vermoedens op het eene gebied wekken overeenkomstige op het andere. En bij de toetsing van het vermoeden aan het experiment, heeft men slechts te kiezen op welk veld het experiment het geschiktste kan geschieden. Waargenomen feiten op het eene leeren nieuwe feiten kennen op het andere, en de kennis daarvan zal de methode van experimenteeren doen kennen, of de voorwaarden er van vergemakkelijken. En waar men tegenstrijdigheden in de conclusies ontmoet, zal men weten dat er ergens een fout schuilt, en zal het experiment — eerst vaak stelselloos — nu stelselmatig kunnen geschieden en de fout aan het licht brengen. In het kort

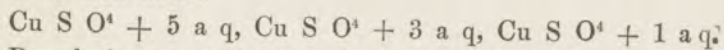
door de brug tusschen de twee gescheiden terreinen heeft men een volledige controle. En waar nu deze beide terreinen tehuis behooren zoowel in het rijk der natuurkunde als in dat der scheikunde — welke beide rijken hoe langer hoe meer ineensmelten — is het gewicht er van nog aanzienlijker.

Tegenstrijdigheden, die gemakkelijk kunnen worden opgelost, zijn er in groote mate. Reeds boven sprak ik over de spanningen van sommige zoutoplossingen. Nog een enkel voorbeeld van de vele wil ik noemen. Van het kopersulfaat geeft THOMSEN op, dat de hoeveelheid warmte (18550) door anhydrisch kopersulfaat opgenomen, moet worden verdeeld als volgt:

$$18550 = 6460 + 2 \cdot 3250 + 2180 + 3410.$$

Dus vier verschillende waarden van Q.

PAREAU in zijn meergenoemd geschrift, en LESCOEUR in zijn in 't Aanhangsel genoemd onderzoek, komen beiden tot het resultaat, dat de spanningen verschillend zijn, naar mate men heeft:



Dus drie verschillende spanningsverhoudingen.

DAMMER (*Chemisches Handwörterbuch*), GRAHAM-OTTO (*Lehrbuch der Chemie*) en WÜRTZ (*Dictionnaire chimique*) geven op, dat kopersulfaat bij $\pm 100^\circ$ 4 molekulen, en bij $\pm 200^\circ$ het laatste molekuul verliest.

Dus twee verschillende waarden voor de discontinuïteit in de toename van F.

Men vindt hier derhalve allerlei tegenstrijdigheid, wanneer, waaraan niet te twijfelen valt, de betrekking

$$Q = 2 T^2 \frac{d l. F}{dT}$$

juist is.

En zoo met tal van zouten.

Van het geheel en al onvolledige van mijn onderzoek ben ik mij dan ook volkomen bewust. Het is eenvoudig een enkele schrede op een veld, dat in vele richtingen dient doorkruist te worden. Hetgeen tot nog toe hierop gewerkt is, schijnt mij toe -- met allen eerbied voor de vele onderzoekers, die boven mijn lof verheven zijn -- te zijn geschied te weinig stelselmatig, te veel ontbloot van een leidende gedachte.

Waren er niet redenen van maatschappelijken aard, die mij noodzaken het hoogst onvolledig experimenteel materiaal reeds nu aan te bieden, misschien ook het onderzoek te staken, ik zoude zeker getracht hebben vooraf meerdere gegevens te verzamelen.

A A N H A N G S E L.

Gelijktijdige Onderzoekingen.

Mede om de redenen, aan het slot van het laatste hoofdstuk vermeld, — het zeer onvolledige — heb ik mij onthouden van „Vorläufige Mittheilungen.” Tot het doen daarvan was anders wel aanleiding, omdat het bleek dat gelijktijdig door MÜLLER-ERZBACH en door LESCOEUR de spanningen van sommige zouten werden onderzocht, en bekend gemaakt. Hunne resultaten zijn evenwel afwijkende van de mijne.

Onderzoekingen van MULLER-ERZBACH.¹⁾ Deze geleerde meent op grond der vroegere onderzoekingen te moeten besluiten, dat een directe bepaling van de spanningen der kristaldampen niet doenlijk is. Hij bepaalt ze daarom door toe te passen de Wet van DALTON betrekkelijk de snelheid van verdamping. Hij plaatst daartoe twee buizen, de eene gevuld met water, de andere gevuld met het zout in een ruimte, voorzien van zwavelzuur, dus in een volkomen drooge ruimte. Na bepaalde tijden meet hij nu het gewichtsverlies der beide buizen, en stelt dan de verhou-

¹⁾ WIEDEMANN'S Annalen. XXIII, 607. en XXIV, 409.

ding van de spanning van kristaldamp tot die van waterdamp gelijk aan de verhouding der verloren hoeveelheden water.

Deze methode schijnt mij toe allesbehalve deugdzaam te zijn. Aangenomen dat de wet van DALTON genoegzaam betrouwbaar is om te dienen tot kwantitatieve onderzoekingen, dan leert zij wel, dat de snelheid van verdamping in een volkomen drooge ruimte evenredig is aan de met de temperatuur overeenkomende spanning, en omgekeerd evenredig met den barometerstand, maar meer dan een verhouding geeft zij niet. Wij kunnen de wet weergeven door:

$$v = C \times \frac{P}{H}.$$

Voor een zout zou dan volgen:

$$v' = C' \times \frac{P'}{H}.$$

Dus

$$v : v' = CP : C'P'.$$

Wanneer nu M. E. de snelheden evenredig stelt aan de spanningen, dan neemt hij eenvoudig stilzwijgend aan, dat C voor alle stoffen een constante grootheid is. Hiertoe nu heeft men, dunkt mij, in geenen deele het recht. Integendeel wij hebben gezien, dat deze grootheid, de dissociatiesnelheid, in hooge mate afhankelijk is van den aard der stof, en slechts dan zelfs voor een bepaald zout constant, wanneer de hoeveelheid water daarin volkomen gelijkmatig is verdeeld. Voor chloorbarium b. v. is zij zeker aanmerkelijk kleiner dan voor chloorstrontium, en voor alle door mij onderzochte zouten (ik zou durven zeggen voor alle zouten) aanmerkelijk kleiner dan voor water.

M. E.'s waarden voor de spanningsverhoudingen zijn

daarom ook natuurlijk kleiner dan de mijne, zooals blijkt uit onderstaand lijstje voor die zouten, welke ik kon vergelijken :

MAGNESIUMSULFAAT.

bij 19° F = 0,31. MÜLLER-ERZBACH.
» 20°05 F = 0,4343. FROWEIN.

ZINKSULFAAT.

bij 20° F = 0,37. MÜLLER-ERZBACH.
» 20°45 F = 0,5635 of 0,5300. FROWEIN.

(Het door mij waargenomen verschil tusschen $Zn SO^4 + 6 aq.$ en $Zn SO^4 + 7 aq.$ wordt niet door M. E. opgemerkt).

KOPERSULFAAT.

bij 20° F = 0,044. MÜLLER-ERZBACH.
» 20°46 F = 0,2828. FROWEIN.

De afwijking is dus nog al aanzienlijk. Zij spruit voornamelijk hieruit voort, dat M. E. verkeerdelijk $C = C'$ gesteld heeft. Door deeling van de door ons beiden gevonden getallen zou men juist kunnen concludeeren tot de relatieve waarde van C. Maar ook hiertoe mis ik het noodige vertrouwen in de door M. E. bepaalde waarden, daar door hem niet genoeg in acht genomen is, hetgeen ik vroeger zeide te beschouwen als een noodzakelijke voorwaarde, nl. eene fijn gepoederde homogeene zoutmassa.

Daar verder slechts gewerkt is bij kamertemperatuur, kan ik onze waarden van F bij hoogere temperaturen niet vergelijken. Dit is vooral daarom jammer, omdat dan zou kunnen blijken of voor de relatieve waarden van C voor

hetzelfde zout een steeds grooter uitkomst werd verkregen, hetgeen, dunkt mij, ongeveer het geval zou moeten zijn.

Om dezelfde reden ook kan ik de getallen van M. E. niet toetsen aan de thermodynamische betrekking.

Overigens merk ik op, dat ook door hem een groot gewicht gehecht wordt aan de grootheid F (bij hem $\frac{S_2}{S_1}$).

Alleen is het, naar wij gezien hebben, minder juist, wanneer hij beweert, dat de waarde van $1 - F$ »zur Unterscheidung stärkerer und schwächerer Verwandtschaft benutzt werden kan.» Het is de mate van toename van F , die daartoe dienen kan. Eveneens meen ik, op grond van het vroeger medegedeelde, dat hij niet het recht heeft te besluiten, dat eerst wanneer de spanningsverhouding één is, de verwantschap van zout en water nul is. Immers ook bij oplossingen van zouten zonder kristalwater is $F < 1$.

Onderzoekingen van LESCOEUR. In de *Comptes-Rendus* van 21 Juni '86 geeft L. de door hem bepaalde spanningen van kopersulfaat. De methode wordt evenwel nog niet door hem medegedeeld. Dit maakt natuurlijk een critiek op de gevonden waarden moeielijk. Hij komt tot de conclusie dat de spanning onafhankelijk is van den graad der dissociatie. Maar blijkens de medegedeelde getallen zijn de onderdeelen van halve millimeters verwaarloosd. En juist op deze komt het voor deze vraag aan.

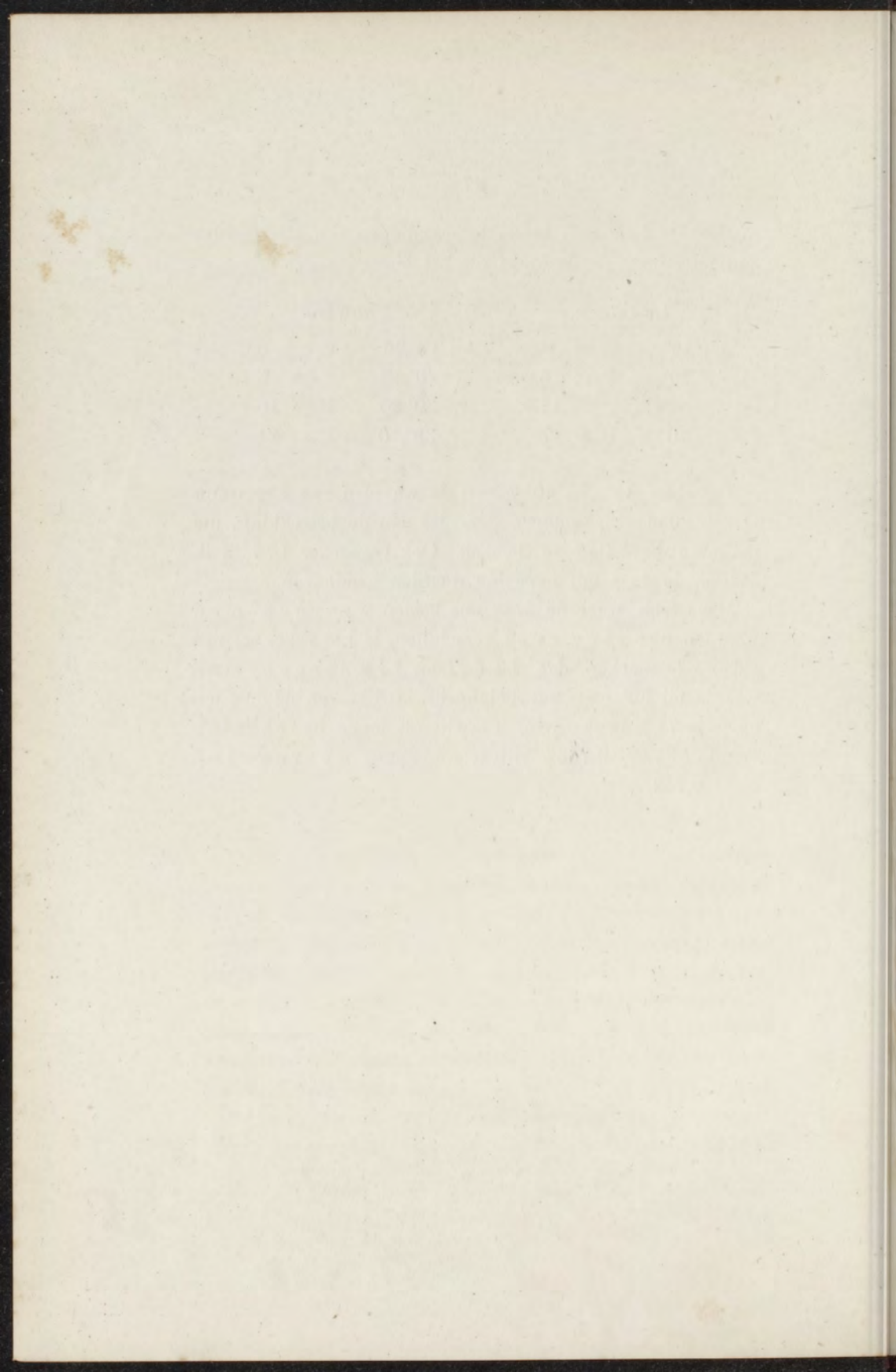
De F 's, die ik uit de waarnemingen van L. bereken, nemen bij temperatuursverhooging toe, maar zeer onregel-

matig. De door hem bepaalde spanningen zijn alle grooter dan de mijne, zooals blijkt uit het onderstaande:

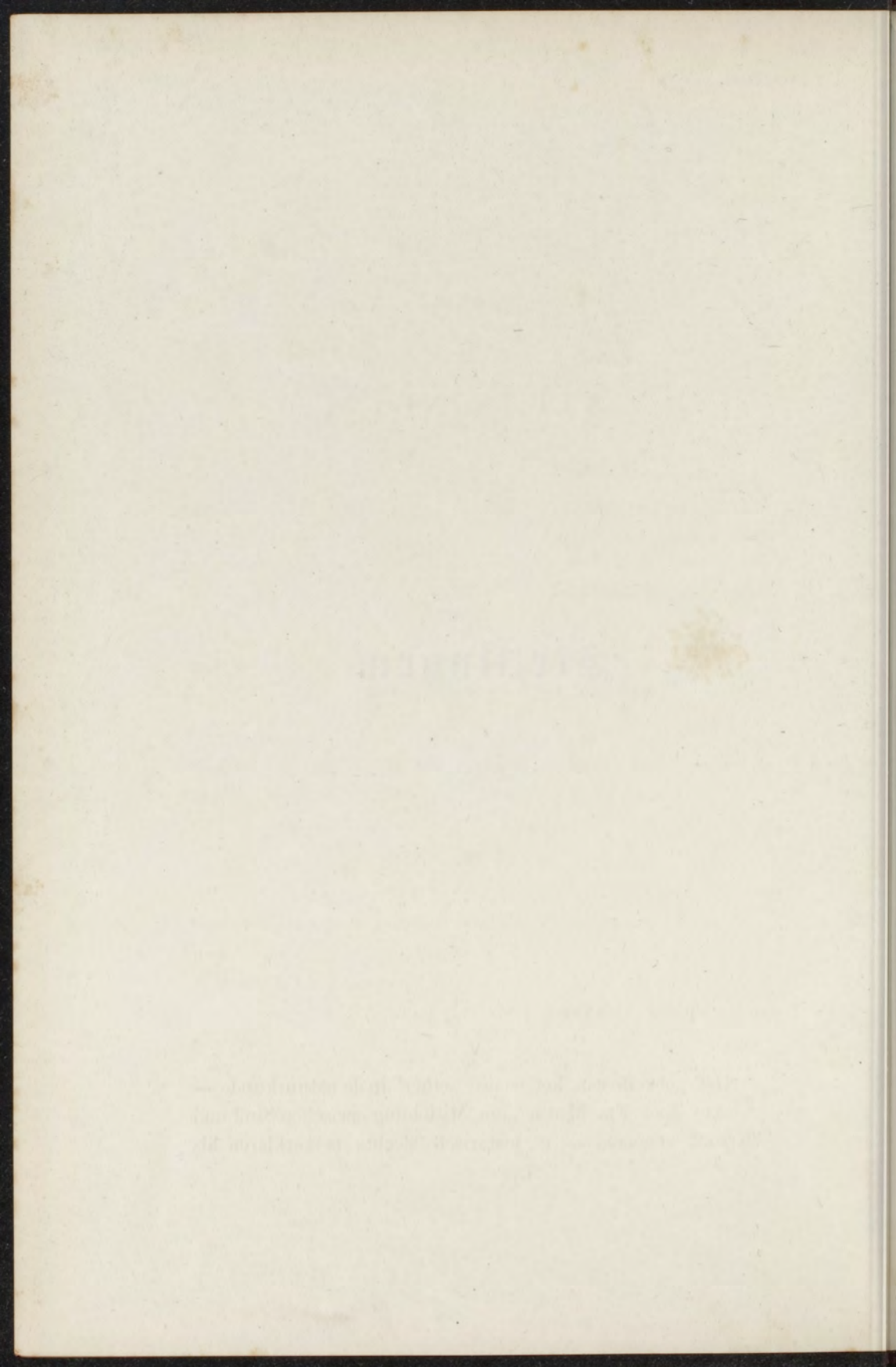
LESCOEUR.		FROWEIN.	
bij 15°	P = 4.	bij 13°,95	P = 3,0.
„ 20°	P = 6.	„ 20°,46	P = 5,1.
„ 30°	P = 12,5.	„ 30°,20	P = 10,9.
„ 40°	P = 23.	„ 39°,70	P = 21,8.

Tusschen 15° en 40° geven de waarden van LESCOEUR $Q = 2056$. Zij voldoen dus niet aan de betrekking, die ik meen bevestigd te hebben. Ook tegenover L. blijf ik daarom de door mij bepaalde waarden handhaven.

Maar toch, waar de door ons beiden waargenomen waarden niet zeer veel verschillen, is het zeker belangrijk op te merken, dat ook de door L. waargenomen waarde bij 80° niet zeer belangrijk afwijkt van de door mij op pag. 71 berekende. Terwijl uit mijne berekening volgde $F = 0,763$, volgt uit zijne waarneming $F = 0,742$.



Stellingen.



STELLINGEN,

I.

Het is wenschelijk alleen bij omkeerbare processen te spreken van dissociatie.

II.

Het is nog geheel onbekend, volgens welke wet het volumen eener stof bij verwarming verandert.

III.

Iedere mathematische formule, welke het verband tusschen eenige verschijnselen tracht uit te drukken, heeft slechts eene benaderende juistheid.

IV.

No proof of the second law (of Thermodynamics) can be deduced directly from known dynamical principles; and any such deduction, wherein probability has not been taken into account, must be imperfect, however satisfactory it may appear. (BAYNES, Thermodynamics.)

V.

Het gebruik van het woord „ether” in de natuurkunde — terecht door FR. MOHR „ein Mittelding zwischen Stoff und Kraft” genoemd — is historisch slechts te verklaren als

rudimentair overblijfsel van vroegere, thans verworpen bespiegelingen.

VI.

De intensiteit van de scheikundige werking der lichtstralen wordt niet slechts bepaald door de golflengte, maar evenzeer door den aard der stof, waarop zij inwerken.

VII.

Het aantal enkelvoudige kleuren is oneindig.

VIII.

De wetten van den vrijen val zijn niet door proefneming, maar slechts door logische redeneering te bewijzen.

IX.

De uitdrukking „gewicht der aarde”, door gezaghebbende schrijvers gebezigd, is eene *contradictio in terminis*.

X.

De inertie is niet een eigenschap der stof, maar de uitdrukking van het axioma: geen gevolg zonder oorzaak.

XI.

Het wordt tijd, dat de wanbegrippen „middelpuntzoekende kracht” en „middelpuntvliedende kracht” uit de leerboeken verdwijnen.

XII.

De verdeeling van den continuen aggregaatstoestand in acht „conditions,” voorkomende in het belangrijke „*Text-Book of the Principles of Physics*” door DANIELL, verdient geen aanbeveling.

XIII.

De hypothese van MAYER omtrent de zonnearmte is onjuist.

XIV.

Het behoud van arbeidsvermogen is niet à priori, en niet wiskundig te bewijzen; het is een algemeen beginsel, dat à posteriori door de waargenomen feiten wordt bevestigd, en door de hulpmiddelen der wiskunde is te formuleeren.

XV.

Het beginsel der virtueele snelheden en het beginsel van D'ALEMBERT zijn evenmin à priori te bewijzen.

XVI.

Die Idee der stetigen Zahlenreihe, der Zahlengrösse, wie ich es nenne, gehört zu den wichtigsten Errungenschaften der Neueren Mathematik gegenüber dem gesammten Alterthume, dem, so weit wir es kennen, die beiden Begriffe der Zahl und der Grösse völlig getrennt neben einander standen. (HANKEL, Geschichte der Mathematik.)

XVII.

Het is wenschelijk:

$$\int \frac{dx}{x} = l. x + C$$

af te leiden als bijzonder geval van

$$\int x^m dx = \frac{x^{m+1}}{m+1} + C.$$

XVIII.

Nul en oneindig klein moeten ook in de elementaire Wiskunde door verschillende symbolen streng worden onderscheiden.

XIX.

De mogelijkheid eener vierde dimensie is logiesch niet te ontzenuwen; toch hebben de bespiegelingen daarover geene

andere waarde dan ons nog meer bewust te doen worden van de groote beperktheid van ons denkvermogen, dat zich niet kan losmaken van het subjectieve.

XX.

De studie der zoogenaamde absolute meetkunde is ter juiste waardeering van den wiskundigen redeneertrant onmisbaar.

XXI.

De FOURIER'sche Dubbelintegralen, voornamelijk als middel tot het vinden van Enkelvoudige Integralen, behooren bij de studie der Integraalrekening meer dan thans naar den voorgrond te worden geschoven.

XXII.

De valentie der atomen is constant.

XXIII.

Het prisma van LADENBURG verdient de voorkeur boven den benzolkern van KEKULÉ.

XXIV.

In de analytische scheikunde verdient, ter scheiding der geprecipiteerde sulfiden, het gebruik van zwavelnatrium de voorkeur boven zwavelammonium.

XXV.

De uitstekende diensten, door de atomistiek in deze eeuw bewezen, mogen het oog niet doen sluiten voor het feit, dat in haar wezen nog steeds dezelfde tegenstrijdigheid ligt, die de Grieksche wijsbegeerte te vergeefs trachtte op te lossen.

XXVI.

De door COMTE (Philosophie Positive, I.) op den voorgrond gestelde „Loi des trois états” wordt door de geschiedenis der natuurwetenschap bevestigd.

XXVII.

In de natuurwetenschap moeten de deductieve en de inductieve methode hand aan hand gaan.

XXVIII.

Zoowel om te voorkomen, dat de natuurwetenschap ont-aarde in een scholastieke geleerdheid, als om te bevorderen een juiste waardeering van de beteekenis der verkregen kennis, is het noodig, dat aan de Universiteiten een leerstoel voor de Geschiedenis der Natuurwetenschap worde opgericht.

XXIX.

Evenals in iedere tak van kennis, zijn ook in onze kennis der Natuur de meest ingrijpende hervormingen tot stand gekomen en zullen nog steeds tot stand komen buiten de Universiteiten; de laatste hebben uit den aard der zaak een conservatief karakter, waarvan evenwel de periode bij den versnellenden vooruitgang steeds korter wordt.

XXX.

Het is te betreuren, dat de Wet op het Hooger Onderwijs geen doctoraat in de Natuur- en Scheikunde kent.

XXXI.

De Democratie, met al hare schaduwzijden, is meer bevorderlijk voor den vooruitgang der wetenschap dan de Censocratie.

