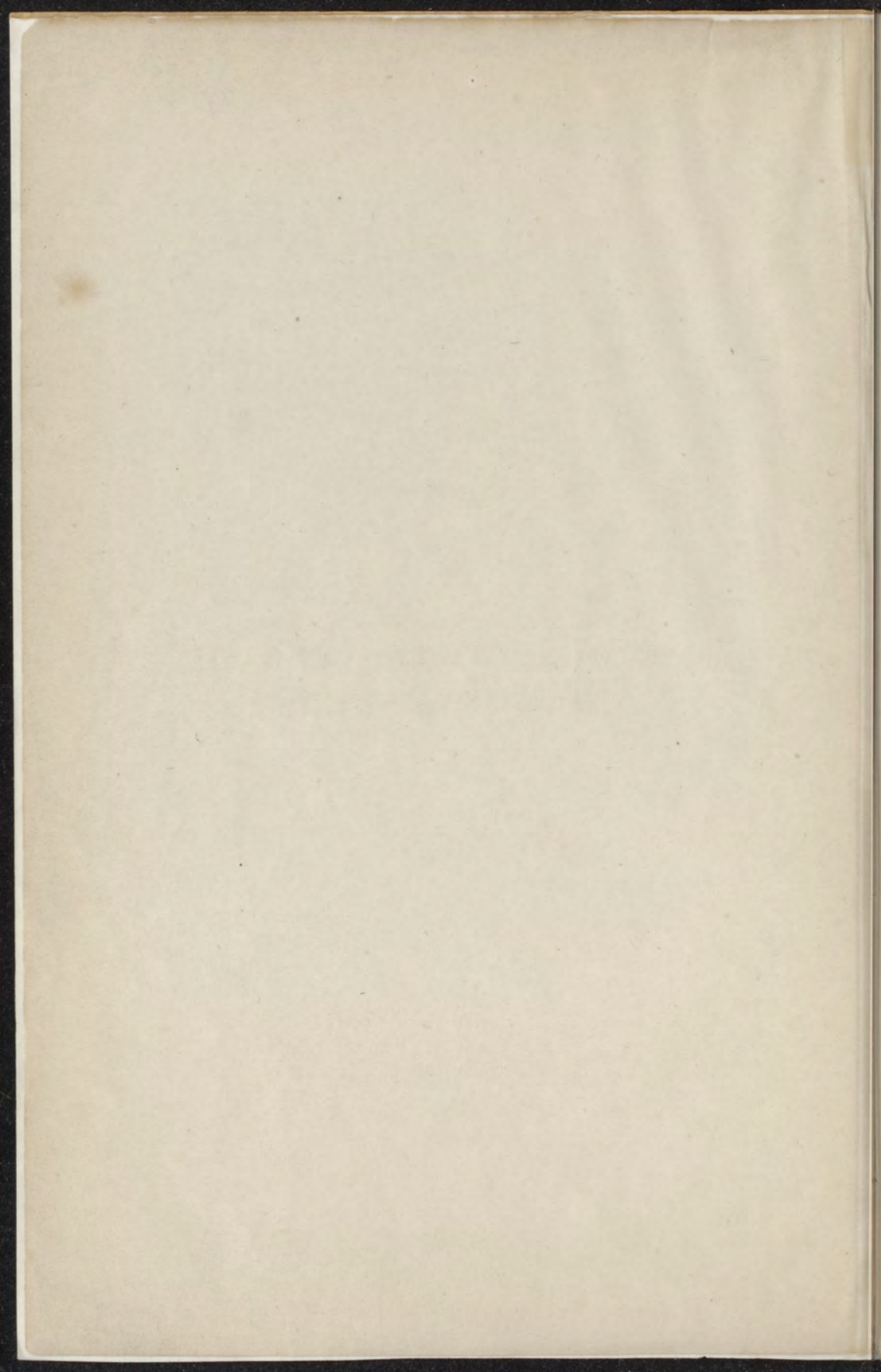




DISL 1867:27

DE SPREKERE WAAKTE VAN VASTE  
ES VLOEIBARE LIJCHAMEN



OVER

DE SPECIFIEKE WARMTE VAN VASTE  
EN VLOEIBARE LICHAMEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

VOEGT BIJ AANVAARDING VAN HET DOCTORAAT  
IN DE WIS- EN NATUURKUNDE.

OVER

DE SPECIFIEKE WARMTE VAN VASTE  
EN VLOEIBARE LICHAMEN.

JOHANNES ZAAIJER, B.A.

OVER

DE SPECIEKE WAARTE VAN VASTE  
EN VLOEIBARE LICHAAMEN.

OVER  
DE SPECIFIEKE WARMTE VAN VASTE  
EN VLOEIBARE LIGCHAMEN.

---

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. W. F. R. SURINGAR,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

OP ZATURDAG DEN 9<sup>den</sup> NOVEMBER 1867, DES NAMIDDAGS TE 3 UREN,

DOOR

**JOHANNES ZAAIJER, Az.,**

GEBOREN TE DIRKSLAND.

---

LEIDEN,  
FIRMA: JAC<sup>s</sup>. HAZENBERG, CORN<sup>s</sup>. ZOON.  
1867.

OVER

DE SPECIEKE WAARTE VAN VASTE  
EN VLOEIBARE LICHAAMEN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

OM TOEGANG TOT HET GRADUAAT

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

TEGEN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN

OP OORDEEL VAN HET GEBODEN

DR. W. F. H. SURINGAR,

HOOGLERAR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

IN HET OORDEEL VAN HET GEBODEN

DE ACADEMIE VAN WIS- EN NATUURKUNDE TE LEIDEN, DEN 15 DE JUNI 1897.

1897

JOHANNES ZAALIER, A<sup>o</sup>

DRUCKER EN VERLEGGER

LEIDEN

TH. VAN HARENBERG, (OUD) ZONNEN

1897



Aan mijne Ouders.

Handwritten text, possibly a signature or name, centered on the page.

## SPECIFIEKE WARMTE VAN VASTE EN DRUP- VORMIGE LIGCHAMEN.

---

### Verschillende methoden om haar te bepalen.

Ongeveer eene eeuw geleden werd voor het eerst opgemerkt, dat, als men gelijke gewigten van verschillende lichamen evenveel graden in temperatuur verhoogt, daartoe verschillende hoeveelheden warmte noodig zijn. De relatieve getallen, die men voor die verschillende hoeveelheden warmte verkrijgt, drukten uit, wat WILKE noemde eigendommelijke warmte, CRAWFORD comparatieve warmte of warmtecapaciteit, BAADER warmtebindende kracht, en wat men naderhand bestempelde met den naam van specifieke warmte. Men verstaat nu onder specifieke warmte de hoeveelheid warmte, die noodig is om de gewigtseenheid van zeker ligchaam  $1^{\circ}$  in temperatuur te doen stijgen. Deze hoeveelheden warmte moeten, willen zij vergelijkbaar zijn, natuurlijk in dezelfde eenheid uitgedrukt worden; en voor die warmte-eenheid of calorie heeft men gekozen de hoeveelheid warmte, die noodig is om de ge-

wigtseenheid van water te brengen van de temperatuur van  $0^\circ$  op die van  $1^\circ$ . Die gewigtseenheid wordt door verschillende personen, verschillend aangenomen. Zoo vindt men bij WÜLLNER, Lehrb. der Physik. 2<sup>e</sup> Bd. p. 215, als eenheid het kilogram aangegeven, eveneens bij BOSSCHA, Leerboek der Natuurk. 2<sup>e</sup> Afl. p. 298, terwijl b. v. FAVRE en SILBERMANN bij hunne proeven over de verbindingswarmte als calorie aannamen de hoeveelheid warmte, noodig om 1 gram water van  $0^\circ$  tot  $1^\circ$  te verwarmen.

BOERHAVE <sup>1)</sup> schijnt de eerste geweest te zijn, die zich met de spec. warmte bezig hield. Zijne mengingsproeven leidden echter tot zeer onnaauwkeurige resultaten, aangezien hij de zeer onjuiste meening toegedaan was, dat als men twee gelijke hoeveelheden van eene zelfde stof bij elkaar voegt, de temperatuur van het mengsel gelijk moest zijn aan het halve verschil in temperatuur van de twee gemengde hoeveelheden. Hij meende b. v. dat als twee gelijke deelen water van  $32^\circ$  en van  $212^\circ$  vermengd werden, de eindtemperatuur was  $\frac{212-32}{2} = \frac{180}{2} = 90^\circ$ . Waren de stoffen verschillend dan was dit volgens zijne meening niet meer het geval.

BLACK (1757) mengde eene massa ijs van  $32^\circ$  F. met eene gelijke massa water van  $172^\circ$  F. Nadat het ijs geheel gesmolten was, had het mengsel de temperatuur van  $32^\circ$ . Er waren dus  $140^\circ$  door het smelten verloren gegaan.

WILKE vatte deze proeven op, en kwam tot het besluit,

<sup>1)</sup> BOERHAVE, Elementa Chemicæ, Dl. I, bladz. 269.

dat de warmte in een mengsel van water en sneeuw niet, evenals in een mengsel van water met water, zonder verlies verdeeld wordt; maar dat eene zekere constante hoeveelheid daarvan verloren gaat, die beantwoordt aan  $72^{\circ}$  C.

Men zal mij tegemoet voeren, dat ik, voorgevende over specifieke warmte te schrijven mij bezig houd met proeven betrekking hebbende op de latente warmte; maar ik heb de laatste proeven alleen opgenoemd, omdat die door BLACK en WILKE tot de specifieke warmte gerekend werden.

Deze verwarring heeft een tijd lang stand gehouden, zoodat later MAGELLAN en BERGMANN nog den naam van spec. warmte gaven aan die hoeveelheid warmte, in verschillende lichamen voorhanden, die noch door het gevoel, noch aan den thermometer merkbaar was. De overmaat boven deze spec. warmte kon gevoeld worden. Van deze overmaat meenden zij, dat zij zich onder alle even warme lichamen naar de verhouding van de volumina gelijkmatig verspreidde. Zij meenden dat de warmtedeeltes van de sp. w. hingen aan de oppervlakte van de atomen van het ligchaam, terwijl de vrije of voelbare warmte vrij door de tusschenruimten kon gaan. Als gelijke hoeveelheden kwikzilver en water door hoeveelheden warmte, die tot elkander staan als 1:21 evenveel in voelbare warmte toenemen, dan moest men zich dit zoo voorstellen, alsof elk deel kwikzilver 1 deel sp. w. aannam tegen elk deel water 21 deelen, terwijl de hoeveelheid voelbare warmte dezelfde is. De tabellen voor de spec. w. zouden dus aangeven de relatieve hoeveelheden warmte, die door gelijke gewigten van verschillende zelfstandigheden gebonden worden. Ook KIRWAN en anderen waren deze meening toegedaan, die echter door toedoen van WILKE, BLACK

en IRVINE plaats maakte voor de tegenwoordige opvatting van de sp. warmte. Voor ik er toe overga een overzicht te geven van hetgeen op dit gebied voor vaste en vloeibare lichamen is verrigt, wil ik eerst de verschillende methoden beschrijven, volgens welke men de sp. w. heeft bepaald. Zij zijn drie in getal: 1<sup>o</sup>. de methode van het ijssmelten, 2<sup>o</sup>. de methode van de afkoeling, 3<sup>o</sup>. de mengingsmethode.

#### Methode van het ijssmelten.

Het denkbeeld van deze methode is eigenlijk van BLACK en WILKE, de eer der uitvoering komt echter aan LAPLACE en LAVOISIER toe. Deze methode berust op het feit, dat een kilogram ijs van 0° om in den toestand van water van 0° gebragt te worden, eene bepaalde constante hoeveelheid warmte noodig heeft. Neemt men nu een bepaalde hoeveelheid P van eene stof, waarvan de nog onbekende sp. w. is c, en heeft men deze stof tot de temperatuur van t° verhit, dan is, wanneer de latente smeltwarmte van ijs is l en wanneer de stof, afkoelende tot 0°, p kilogram ijs van 0° in water van 0° veranderd heeft;

$$P c t = p l. \text{ dus } c = \frac{p l}{P t}.$$

Om nu deze methode uit te voeren, vervaardigden LAPLACE en LAVOISIER hun zoogenaamden ijscalorimeter <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Mém. de l'Acad. Roy. des Sc. 1780.

Een metalen vat met dubbelen wand bevatte in het binnenste gedeelte een draadkorfje, waarin de verwarmde stof, waarvan de sp. w. moest bepaald worden, werd opgenomen. Dit korfje was geheel door stukgestooten ijs omringd, terwijl de ruimte tusschen de wanden mede geheel met ijs gevuld was, om te verhinderen dat door de warmte van de buitenlucht ijs binnen in gesmolten werd.

Men laat nu een zeker gewigt  $p$  van het ligchaam, tot de temperatuur  $t^\circ$  verwarmd, in het draadkorfje afkoelen. Het uit de smelting van het ijs voortgekomen water zakt naar het onderste gedeelte van het vat, dat konisch uitloopt, en wordt na opening van eene kraan in een daaronder geplaatst glas van bekend gewigt opgevangen en daarna gewogen. Daarna wordt de sp. w. door middel van boven aangehaalde formule bepaald.

Deze in beginsel zeer eenvoudige methode levert echter in de uitvoering groote bezwaren op. Vooreerst kan men ze slechts toepassen, wanneer men tamelijk groote hoeveelheden van een ligchaam kan aanwenden; want de groote latente warmte van het water laat het bezigen van kleine hoeveelheden niet toe. Dan is deze methode ook nog aan niet te verwaarloozen fouten onderhevig. Niet al het water namelijk, dat door de smelting van het ijs ontstaan is, zal opgevangen kunnen worden; een deel zal tusschen de ijsstukken blijven zitten.

Deze fout heeft men getracht te elimineren door het ijs vooraf met water te drenken; maar daardoor heeft men ze nog niet geheel uit den weg geruimd; want onder het smelten verandert de oppervlakte van de ijsstukjes en daardoor ook noodzakelijk de hoeveelheid water, die daaraan blijft

hangen. — Eene tweede bron van fouten is de warmte van de omgevende lucht; wanneer die nog al wat hooger is dan  $0^{\circ}$ , zal men niet kunnen verhinderen, dat van binnen eenig ijs door de warmte van buiten gesmolten wordt. Een middel daartegen is door BIOT aan de hand gedaan. Deze raadt namelijk aan, om twee calorimeters, geheel op dezelfde wijze ingerigt te gebruiken, den een' aan zich zelf over te laten en te zien hoeveel water uit het binnenste gedeelte vloeit, en daarna deze hoeveelheid af te trekken van de hoeveelheid water, die men door middel van den tweeden calorimeter bij het doen van de proef vindt.

Om de mogelijk nog bestaande ongelijkheid van de calorimeters in rekening te brengen, kan men nu de proef omkeeren, en dan de gemiddelde uitkomst nemen. Ook deze verbetering schijnt echter niet volkomen naauwkeurig te zijn. De methode van LAVOISIER en LAPLACE is dan ook slechts in den eersten tijd na hare uitvinding gebruikt, maar weldra daarna geheel opgegeven.

---

#### Methode van de afkoeling.

Deze methode, het eerst door MAYER aangewend, later door DULONG en PETIT, NEUMANN en REGNAULT verbeterd, berust op het beginsel, uitgedrukt in de wet van NEWTON, dat bij kleine temperatuursverschillen, de toe- of afname van de temperatuur van een ligchaam evenredig is aan het temperatuursverschil tusschen het ligchaam en de omgeving. Stelt men nu de hoeveelheid warmte, door de eenheid van



oppervlakte in de tijdseenheid in normale rigting uitgestraald  $= q$ , en het temperatuursverschil  $= t$ , dan kan men stellen:

$$q = e t + e' t^2 + e'' t^3 + \dots$$

Voor verschillende lichamen zullen dan de constanten  $e$ ,  $e'$ ,  $e''$ , enz. verschillend zijn. Heeft het ligchaam de oppervlakte  $S$ , dan is de uitgestraalde warmte:

$$q' = S (e t + e' t^2 + \dots)$$

Neemt men nu  $t$  zeer klein, zoodat men de hoogere magten van  $t$  mag verwaarloozen, dan is:

$$q' = S e t.$$

$e$  is dan die hoeveelheid warmte, die de eenheid van oppervlakte van het ligchaam in normale rigting uitstraalt, als zijne temperatuur  $1^\circ$  hooger is dan die der omgeving. Men noemt  $e$  het uitstralingsvermogen in normale rigting.

In andere rigtingen zendt het ligchaam ook warmtestralen uit. MELLONI vond dat de hoeveelheid warmte, in verschillende rigtingen uitgestraald, evenredig is aan den cosinus van den hoek ( $\varphi$ ) dien zij met de normaal maken.

Dus is  $q'' = S e t \cos \varphi$  de hoeveelheid warmte naar eene rigting uitgezonden, en die naar alle rigtingen is:

$$\sum q'' = Q = \sum S e t \cos \varphi$$

$$\text{dus} \quad Q = S e t \sum \cos \varphi = S e t k = S E t.$$

Hier stelt  $E = k e$  de totale hoeveelheid warmte voor, door de vlakteenheid uitgestraald, als de temperatuur van het ligchaam  $1^\circ$  hooger is dan die van de omgeving.

$Q = SE t$  is dus de hoeveelheid warmte in de tijdseenheid uitgestraald.

Gedurende een kleinen tijd  $\Delta x$  kan men nu aannemen, dat de temperatuur  $t$  slechts zoo weinig ( $\Delta t$ ) zakt, dat de uitgestraalde warmte aan den tijd evenredig is.

Is dus  $P$  het gewigt van het ligchaam,  $c$  zijne sp. w., dan is  $SE t \cdot \Delta x = -P c \Delta t$ .

dus 
$$-\frac{\Delta t}{\Delta x} = \frac{SE}{Pc} t.$$

Is de aanvankelijke temperatuur  $= t_0$ , en na den tijd  $x = t$ , dan is de temperatuur van het ligchaam na den tijd  $\Delta x$ .

$$t_0 - \Delta t = t_0 - \frac{SE}{Pc} t_0 \cdot \Delta x = t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right).$$

Na het tweede oneindig kleine tijdsverloop  $\Delta x$  is de uitgestraalde hoeveelheid warmte:

$$\frac{SE}{Pc} t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right) \Delta x.$$

dus de temperatuur van het ligchaam

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right) - \frac{SE}{Pc} t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right) \Delta x.$$

$$\text{of } t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right)^2 \text{ en na den tijd } n \Delta x.$$

$$t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right)^n.$$

Stel nu  $n \Delta x = x$ ; dus

$$t = t_0 \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right)^n \text{ of } \log \frac{t}{t_0} = n \log \left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right).$$

Nemen we nu  $e$  als grondtal van het logaritmenstelsel aan, dan is:

$$\log\left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right) = -\left(\frac{SE}{Pc} \Delta x + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^2 \frac{\Delta x^2}{2} + \dots\right)$$

en dus, daar  $n \Delta x = x$  is:

$$n \log\left(1 - \frac{SE}{Pc} \Delta x\right) = -\left(\frac{SE}{Pc} x + \left(\frac{SE}{Pc}\right)^2 x \frac{\Delta x}{2} + \dots\right)$$

Daar nu  $\Delta x$  zeer klein, ja streng genomen oneindig klein is, heeft men:

$$\log \frac{t}{t_0} = -\frac{SE}{Pc} x.$$

$$\log t_0 - \log t = \frac{SE}{Pc} x.$$

Had men nu een ander ligchaam van hetzelfde uitstralingsvermogen en dezelfde oppervlakte, maar van verschillend gewigt en sp. w., dan zou men hebben:

$$\log t_0 - \log t = \frac{SE}{P'c'} x'$$

dus

$$\frac{Pc}{P'c'} = \frac{x}{x'}$$

Wanneer men dus zorg draagt, dat de lichamen dezelfde oppervlakte en hetzelfde uitstralend vermogen hebben, dan zijn de producten van de aangewende gewigten met de sp. w. van de lichamen, evenredig aan den tijd, dien zij noodig hebben om een zelfde aantal graden in temperatuur te dalen.

Om nu deze voorwaarde te vervullen, werden de lichamen door DULONG en PETIT steeds geplaatst in eenzelfde klein cilindervormig vat van geel koper of zilver, dat van buiten

goed gepolijst was, en waarin zij, als het vaste lichamen waren, vastgestampt werden, om hunne geleidbaarheid voor de warmte zoo goed mogelijk te maken. Midden in dat vat werd dan de bol van een fijn verdeelden thermometer geplaatst, waarvan de buis door een kleine opening in het deksel van den cylinder heen ging. Dit aldus ingerigte kleine vat werd, wanneer het op de behoorlijke temperatuur gebragt was, geplaatst in een koperen vat, dat steeds op de temp. van  $0^{\circ}$  werd gehouden, en waaruit de lucht werd weggepompt. REGNAULT droogde ook den toestel voordat hij zijne experimenten begon, door herhaaldelijk lucht uit te pompen en droge lucht in te laten; daar anders de vochtigheid invloed op het uitstralend vermogen zou uitoefenen.

Om nu de afkoelingstijden te kennen, neemt men nauwkeurig waar door middel van een chronometer, hoeveel tijd het ligchaam noodig heeft, om b. v. van  $15^{\circ}$  tot  $10^{\circ}$ , van  $10^{\circ}$  tot  $5^{\circ}$  te dalen; dit doet men ook voor een tweede ligchaam, en zoo kan men volgens de boven gegevene formule de verhouding van de sp. w. bepalen.

Men moet bij de afkoeling nog in rekening brengen het vat, het glas en het kwikzilver, die bij alle proeven hetzelfde blijven. \*

Stel de som van de producten van de gewigten dier lichamen met hunne respectieve sp. w. =  $K$ , dan is:

$$\frac{p' c' + K}{p c + K} = \frac{x'}{x}$$

Deze methode is echter, voor vaste stoffen vooral, niet aan te bevelen, daar hierbij stilzwijgend wordt aangenomen dat alle lichamen dezelfde geleidbaarheid voor de warmte hebben, eene veronderstelling, die zeer zeker onjuist is. Men

moet verder aannemen, dat de warmte altijd even gemakkelijk van de buitenste deeltjes van de zelfstandigheid, welke die ook zijn moge, op den wand van het vat overgaat, iets wat niet bewezen is, en wat door REGNAULT bepaald in twijfel getrokken wordt. Het uitstralingsvermogen van het kleine vat moet constant blijven gedurende de proeven, en het absorberend vermogen van den binnenwand van het groote vat moet steeds even groot zijn. DULONG en PETIT trachtten dit te bereiken door dien wand met roetzwart te bedekken. REGNAULT vond echter dat het roetzwart sterk waterdamp absorbeerde en dus fouten in de uitkomsten veroorzaakte. Hij voorzag er in, door droge lucht er in te laten, zooals reeds hierboven vermeld is.

REGNAULT heeft, volgens de methode van de afkoeling werkende, om de opgenoemde redenen, dan ook uitkomsten verkregen, die tamelijk afweken van die, welke de methode der mengsels, die wij nu gaan beschrijven, hem gaf.

---

#### Mengingsmethode.

BLACK schijnt het eerst volgens deze methode gewerkt te hebben, en in zijn voetspoor WILKE en CRAWFORD. Maar DULONG en PETIT, NEUMANN en vooral REGNAULT hebben haar die volmaaktheid gegeven, die zij thans bezit.

Het wezen van deze methode is het volgende. Men verwarmt een bepaald gewigt  $p$  van de stof, waarvan men de sp. w. wil bepalen, tot de temp.  $t^{\circ}$ ; en dompelt dit vervolgens in een vat met eene hoeveelheid  $P$  water van de

temp.  $\vartheta$ , dan zullen na eenigen tijd de stof en het water dezelfde temperatuur  $T$  aangenomen hebben, en nu is natuurlijk, als  $c$  de onbekende sp. w. van de stof is

$$p c (t - T) = P (T - \vartheta)$$

zoodat  $c$  kan bepaald worden.

Men ziet, het beginsel is weêr eenvoudig; niet zoo evenwel de uitvoering.

Behalve het water worden nog verwarmd het vat, benevens het glas en het kwikzilver van den thermometer.

De sp. w. van deze drie stoffen kunnen nu door drie proeven, die drie vergelijkingen met drie onbekenden geven, bepaald worden; men noemt de producten van de gewigten dier stoffen met hunne sp. w. hun aequivalent in water. Wanneer men de warmte, door deze stoffen geabsorbeerd in rekening gebragt heeft, komt een tweede bron van fouten, die gelegen is in de warmteuitstraling van het vat naar de buitenlucht. Om de uitstraling zoo klein mogelijk te maken, zorgt men gewoonlijk, dat er zooveel water in het vat aanwezig is, dat de temperatuur na de proef slechts weinig hooger dan die der buitenlucht is, want de uitstraling is des te geringer, naarmate het verschil in temperatuur kleiner is.

Men gaat bij deze methode ook te werk op de wijze door RUMFORD aangegeven. Men zorgt namelijk, dat het water voor de proef zooveel graden beneden de temperatuur der omgevende lucht is, als men weet, dat het naderhand er boven zal komen. Dan heeft gedurende de eerste helft natuurlijk opname, gedurende de tweede helft afstand van warmte plaats.

Waren nu de tijden gelijk, waarin het vat warmte opnam

en afgaf, dan zoude de uitgestraalde warmte gelijk zijn aan de opgenomene; want die hoeveelheden warmte zijn bij kleine temperatuursverschillen evenredig aan het verschil in temperatuur; in gelijke tijden zou dus de calorimeter evenveel warmte opnemen als afstaan. Maar de tijden zijn hier niet gelijk, want bij het indompelen van de verwarmde stof, wordt de calorimeter eerst veel spoediger warm, dan nadat hij reeds warmte heeft opgenomen; zoodat de tijd, gedurende welken de calorimeter kouder is dan de omgeving, veel korter is, dan de tijd, dat hij warmer is.

Hierin heeft REGNAULT voorzien. Ik zal echter hier verder zijne methode niet in bijzonderheden beschrijven. Men kan ze nagaan in zijne eigene verhandelingen <sup>1)</sup>. Tegen de methode van REGNAULT zijn niet lang geleden in 1863 bezwaren ingebracht door PAPE <sup>2)</sup>. REGNAULT gebruikte namelijk om de stof te verwarmen, damp van kokend water, waarmee hij het vat dat de stof bevatte omringde; nu wees de thermometer altijd een lagere temperatuur aan, dan de damp van kokend water bezitten moet; en dit moest volgens PAPE toegeschreven worden aan de luchtstromingen die in den toestel plaats grepen. PAPE wijst nog op een bron van fouten, die daardoor zou ontstaan zijn, dat REGNAULT geen acht geslagen had op de innerlijke geleidbaarheid van de stoffen. Ook maakt hij het REGNAULT tot een grief dat hij de stoffen dikwijls in glazen of metalen vaten deed, waardoor hij een nieuwe grootheid, en daardoor de mogelijkheid van nieuwe fouten invoerde. Door deze fouten verklaarde

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Ph. T. LXXIII, p. 229, en 3<sup>e</sup> Série T. 63.

<sup>2)</sup> POGGEND., Ann. Bd. CXX, p. 579.

PAPE de afwijkingen die de getallen van REGNAULT en NEUMANN vertoonden.

REGNAULT heeft daarop in 1864 op eene niet zeer zachte wijze geantwoord <sup>1)</sup> dat hij niet een van die fouten erkende. Hij verklaart de lagere temperatuur van de stof door de koude buitenlucht, die zich tegen de boven- en ondervlakte bevindt. Wat het niet in acht nemen der innerlijke geleidbaarheid betreft, hij betreurt het dat PAPE niet de overtuiging koestert, dat hij zich in zijne lange loopbaan, als waarnemer eenige oefening bij zulke proeven verworven heeft, en dat, wanneer hij er niet tegen opziet met metalen uit een enkel stuk te werken, de ervaring hem geleerd heeft, dat men bij dergelijke onderzoekingen de geleidbaarheid on-eindig kan stellen.

Hij tracht verder door eenige proeven het onjuiste van de tegenwerpingen van PAPE aan te toonen. PAPE hield evenwel zijne beweringen vol <sup>2)</sup> en heeft volgens de methode van NEUMANN eenige onderzoekingen gedaan, die echter niet op zulk een graad van nauwkeurigheid mogen bogen, dat zij zijn optreden als criticus goedmaken.

PERSON heeft om warmteverlies door uitstraling te voorkomen, zijn zoogenaamden compensatiecalorimeter uitgedacht <sup>3)</sup>.

Natuurlijk zou noch opslorping, noch afstand van warmte plaats vinden, wanneer de omgeving van den calorimeter steeds de temperatuur van den calorimeter had. Dit nu heeft

<sup>1)</sup> POGGEND., Ann. Bd. CXXII, p. 257.

<sup>2)</sup> POGGEND., Ann. Bd. CXXIII, p. 277.

<sup>3)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> Série T. 27, p. 276.



PERSON getracht te bewerkstelligen. De calorimeter bevindt zich in een blikken vat met dubbelen wand. Dit vat staat weêr in een ander dat met warm water gevuld is; dit tweede vat wordt nu hooger of lager gezet, dan zal daardoor de temperatuur om den calorimeter rijzen of dalen. Een lucht-differentiaal-thermometer heeft een van zijne bollen in den calorimeter, en den andere in het water tusschen de wanden. De differentiaal-thermometer moet niet juist op nul staan; daar de tusschenruimte iets hoogere temperatuur moet hebben, om de warmte door het deksel uitgestraald te compenseren. PERSON beweert door deze methode de uitgestraalde warmte nul gemaakt te hebben. Voor zoover ik weet heeft echter niemand buiten hem van deze inrigting gebruik gemaakt.

De uitkomsten, die hij op deze wijze verkreeg, wijken zeer weinig onder elkander af; maar de vraag is, of die methode ook misschien aan constante fouten onderhevig is.

## SPECIFIEKE WARMTE VAN VASTE LIGCHAMEN.

Onder de eersten, die zich met het bepalen van de specifieke warmte op den regten weg bevonden, treffen wij WILKE aan <sup>1)</sup>. Deze verwarmde een zeker gewigt van het ligchaam, waarvan hij de spec. w. wilde bepalen tot eene zekere temperatuur, dompelde het dan in een gelijk gewigt ijskoud water, en nam de verhooving in temperatuur van dat water waar.

RICHMANN had reeds een regel gevonden dien hij voorstelde door de formule  $T = \frac{m t + m' t'}{m + m'}$ ; waarin  $m$  en  $m'$  de te mengen gewigten van dezelfde stof,  $t$  en  $t'$  hunne temperaturen en  $T$  de eindtemperatuur van het mengsel voorstelde. Volgens die formule berekende nu WILKE hoeveel water van de temperatuur van het ingedompelde ligchaam noodig was, om dezelfde temperatuur te verkrijgen, als men na de indompeling van een zeker gewigt van het ligchaam in een gelijk

<sup>1)</sup> GEHLER's Phys. Wörterb. Bd. 10, 1 p. 668.

gewicht water, in het mengsel waarnam; naar de formule is dit  $m' = \frac{m(T-t)}{t'-T}$ . Dan was dus  $\frac{m'}{m}$  de verhouding tusschen de hoeveelheid water en de hoeveelheid van het ligchaam, noodig om de gevonden temperatuursverhooging te weeg te brengen; dit quotient stelde dus meteen de verhouding tusschen de spec. w. van het ligchaam en die van het water voor.

Bijna dezelfde methode gebruikten BLACK en IRVINE <sup>1)</sup> wier proeven eerst later door CRAWFORD bekend zijn gemaakt. Hunne wijze van handelen was echter korter.

Een zeker gewigt M van het ligchaam werd tot de temperatuur C verhit, daarna in een gewigt m water van de temperatuur c gedompeld, totdat alles de eindtemperatuur x had aangenomen. Stelt men nu de spec. w. van het ligchaam =  $\mu$ , die van het water =  $\nu$

dan was  $M\mu(C-x) = m\nu(x-c)$

dus  $\mu : \nu = m(x-c) : M(C-x)$

of bij gelijke gewigten  $\mu : \nu = x - c : C - x$ .

De boven vermelde onderzoekingen over spec. w. kunnen echter geen aanspraak maken op eenige naauwkeurigheid, daar twee belangrijke bronnen van fouten daarbij aanwezig waren, waarop niet is gelet, namelijk de opname en de uitstraling van warmte door het vat.

Tot toetsing van de naauwkeurigheid van de resultaten van WILKE e. s. kunnen dienen de uitkomsten door LAVOISIER EN LAPLACE verkregen, die zeker oncindig meer ver-

<sup>1)</sup> FISCHER, Geschichte der Physik. Bd. VII, p. 380.

trouwen verdienen. — Zoo vond WILKE voor Tin 0,06; CRAWFORD 0,0704 en LAVOISIER en LAPLACE 0,0475. Lood had volgens WILKE tot spec. w. 0,042, LAVOISIER en LAPLACE vonden 0,0282.

TOB. MAYER heeft volgens de door hem uitgevonden afkoelingsmethode de spec. w. van eenige goed gedroogde houtsoorten bepaald. Zijne getallen verdienen echter ook weinig vertrouwen; daar zijne methode nog veel te wenschen overliet.

Hetzelfde geldt van de proeven van DESPRETZ, die ook dezelfde methode heeft gevolgd <sup>1)</sup>. Hij ging daarbij op de volgende wijze te werk. Van de metalen waarvan hij de spec. w. wilde bepalen nam hij bollen van hetzelfde gewigt, die hij aan draden ophing; hij maakte daarin eene opening, waarin hij vijlsel van hetzelfde metaal plaatste, in welk vijlsel de bol van een thermometer stak. Tegen ongelijkheid in uitstraling bedekte hij de bollen met een laag vernis. Daarop verhitte hij ze door een warmen luchtstroom ongeveer 15° à 20° boven de temperatuur, waarbij hij wilde beginnen waar te nemen, en dan berekende hij de spec. w. als volgt.

Stel  $u$  het verschil in temperatuur van het ligchaam en de omgeving; de tijd van afkoeling van een zeker punt tot een ander punt, welke beide punten bij alle proeven dezelfde waren  $t$ ; de uitwendige geleidbaarheid  $h$ ; de spec. w.  $C$ ; het volumen van het ligchaam  $V$ ; de densiteit  $D$ ; de straal  $R$  en de oppervlakte  $s$ , dan is volgens de berekening van FOURIER:

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. VII, p. 184.

$$u = e^{-\frac{h t s}{C V D}}$$

en daar  $V = \frac{R s}{3}$  is:

$$u = e^{-\frac{3 h t}{C D R}}$$

Voor een anderen tijd  $t'$  is:

$$u' = e^{-\frac{3 h t'}{C D R}} \text{ en dus:}$$

$$\log u - \log u' = \frac{3 h (t - t') \log e}{C D R}$$

en  $C = \frac{3 h \log e (t - t')}{(\log u - \log u') D R}$

$u$  en  $u'$  zijn hetzelfde bij alle proeven; even als  $h$  en  $R$ ;

$\frac{3 h \log e}{(\log u - \log u') R}$  is dus een gemeene factor dien men kan

weglaten; men vindt dus  $C = \frac{t - t'}{D}$ .

Ik acht het overbodig deze wijze van handelen aan eene bijzondere kritiek te onderwerpen, aangezien de boven beschreven verbeterde afkoelingsmethode er van zelf de fouten van aanwijst.

---

Proeven van Dulong en Petit en van Neumann.

Gevondene wetten.

Naauwkeurige onderzoekingen en gewigtige resultaten op

het gebied der spec. warmte treft men eerst aan bij DULONG en PETIT. Nadat dezen in 1817 volgens de mengingsmethode de spec. w. van metalen bij verschillende temperatuur bepaald hadden <sup>1)</sup> en in strijd met hetgeen men tot nu toe gemeend had, gevonden hadden, dat de spec. w. met de temperatuur toenam, kwamen zij het volgende jaar voor den dag met hunne „Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur” <sup>2)</sup> waarin zij gewichtige feiten aan het licht bragten.

In het eerste gedeelte hunner verhandeling doen zij opmerken, dat indien men nog zoo weinig vaste resultaten omtrent de wetten, die de spec. w. beheerschen, verkregen heeft, dit te wijten is aan de grove onnaauwkeurigheid, die alle proeven, met uitzondering van die van LAPLACE en LAVOISIER, benevens die van LAROCHE en BÉRARD voor de gasen, aankleeft, zoodat men dikwijls getallen gevonden had, die het 3- of 4-voud waren van hetgeen zij moesten zijn.

DULONG en PETIT bedienden zich bij hunne proeven van de zeer verbeterde afkoelingsmethode; daar zij niet altijd zulke groote hoeveelheden van de stoffen hadden, dat zij van de methode der mengsels konden gebruik maken.

Volgens die methode hebben zij de spec. w. van Bi, Pb, Au, Pt, Sn, Zn, Cu, Ni, Fe, S, Ag, Te, Co, allen in vasten toestand bepaald, en gevonden, dat, wanneer zij van de 10 eerste de spec. w. met de respectieve atoomgewigten, en van de 3 laatste de spec. w. met de helft van de respectieve atoomgewigten vermenigvuldigden, zij voor die ver-

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. VII, p. 142.

<sup>2)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. X, p. 395.

schillende producten zeer weinig afwijkende getallen verkregen.

Zij vonden dus de wet, dat het product van de spec. w. met het atoomgewicht voor enkelvoudige lichamen constant is.

Onder een anderen vorm luidt deze wet:

De atomen van alle enkelvoudige lichamen hebben dezelfde warmtecapaciteit.

Kleine afwijkingen werden door hen aan de fouten van waarneming toegeschreven. Zij hadden ook proeven met zamengestelde lichamen genomen, en waren tot het resultaat gekomen, dat er altijd eene zeer eenvoudige verhouding bestond tusschen de spec. w. van de zamengestelde en die van de enkelvoudige atomen. Hiervan geven zij echter geen getallen.

We zullen in den loop van ons overzicht ruimschoots gelegenheid hebben, om over het meer of min rigoureuse van de wet van DULONG EN PETIT te oordeelen.

In 1831 verscheen eene reeks van onderzoekingen van NEUMANN over de spec. w. van verschillende mineralen, oxyden en sulphureta <sup>1)</sup>.

Zijn onderzoek, waarbij hij, ten einde zijne uitkomsten beter te kunnen controleren, twee methoden heeft aangewend, die der mengsels en die der afkoeling, heeft tot zeer merkwaardige gevolgtrekkingen geleid.

Van sommige mineralen in dimorphen toestand de spec. w. bepalande, vond hij, dat deze steeds dezelfde bleef, zooals blijkt o. a. uit:

|                  | Spec. w. |                   | Spec. w. |
|------------------|----------|-------------------|----------|
| Arragoniet . . . | 0,1966.  | Zwavelkies . . .  | 0,1323.  |
| Kalkspath . . .  | 0,2015.  | Speerkies . . . . | 0,1332.  |

<sup>1)</sup> FOGGEND., ANN. Bd. XXIII, p. 1.

Maar het merkwaardigste resultaat, dat hij kreeg, was de bekende wet van NEUMANN:

Bij chemisch gelijk zamengestelde stoffen is de spec. w. omgekeerd evenredig aan de stöchiometrische hoeveelheden; of: de stöchiometrische hoeveelheden bij chemisch gelijk zamengestelde stoffen hebben dezelfde warmtecapaciteit.

Bij analoge verbindingen zijn dus de producten van de atoomgewigten met de spec. w. ten naastenbij gelijk.

Wij zullen gelegenheid hebben om weldra ook op deze wet terug te komen.

Door de resultaten van DULONG en PETIT was een nieuw tijdperk voor het onderzoek over de spec. w. geopend, en vele waarnemers zetten er zich toe om de wet van DULONG en PETIT aan de ervaring te toetsen. Onder de eersten behoorde R. POTTER <sup>1)</sup>, die tot het besluit kwam, dat de wet zooals zij door DULONG en PETIT gegeven was, niet bestond. Voor goud, antimonium, bismuth en misschien ook koper ging zij niet door; voor zilver was zij slechts geldig als men de helft van het atoomgewicht nam. Hierbij dient echter opgemerkt te worden, wat JOHNSTON er tegen inbragt, dat POTTER namelijk goud gebruikt had, dat met een groot deel zilver en koper vermengd was, dat sommige andere stoffen misschien ook verre van zuiver waren, en dat de nauwkeurigheid zijner proeven verre van onbetwistbaar was. POTTER meende uit zijne proeven niet alleen te mogen besluiten

<sup>1)</sup> Edinburgh. Journ. of Sc. New. Ser. N<sup>o</sup>. IX, p. 75 en N<sup>o</sup>. XI p. 163. Zie GEHLER's Physik. Wörterb. 10, 1 p. 799 seqq.



tot dit onjuist zijn van de wet van DULONG en PETIT, hij meende er eene andere voor in de plaats te kunnen stellen namelijk dat de hoeveelheid warmte, die enkelvoudige lichamen afgeven, als zij van eene gegeven temperatuur tot eene lagere afdalen, of evenredig is aan het aantal atomen in hunne massa's begrepen, of daartoe in eene eenvoudige verhouding staat.

In 1833 werd door AVOGADRO openbaar gemaakt eene reeks van onderzoekingen over de spec. w. <sup>1)</sup>, waarbij hij, uitgaande van de als waarheid aangenomen wet van DULONG en PETIT, zich ten doel stelde de wet van NEUMANN te toetsen. De uitkomst van zijne proeven was, dat hoogst waarschijnlijk de wet, die hij voor de spec. w. van zamengestelde lichamen in gasvormigen toestand gevonden had ook toepasselijk was op vaste en vloeibare lichamen, dat namelijk de spec. w. van het atoom van een zamengesteld lichaam gelijk zou zijn aan den vierkantswortel uit het getal of uit een breuk van het getal, dat uitdrukt de atomen of deelen van atomen, die het atoom van het zamengestelde lichaam helpen vormen, zooals dit in vasten of vloeibaren toestand bestaat, waarbij men als eenheid moet aannemen de spec. w., die aan het atoom van een of ander enkelvoudig lichaam in denzelfden toestand toekomt.

Zeker munten de uitkomsten van AVOGADRO niet uit door eenvoudigheid, en als men het „simplex veri sigillum” mag gelooven, dan zou men aan de waarheid van zijne resultaten gaan twijfelen. Het blijkt dan ook ten duidelijkste dat zijne proeven op geen groote naauwkeurigheid aanspraak

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. [2] LV, p. 80 en [2] LVII, p. 113.

mogen maken, daar de getallen, die hij verkrijgt, dikwijls veel verschillen van die, door naauwkeurige waarnemers verkregen. Zoo vond AVOGADRO o. a. voor de spec. w. van ijs 0,92, terwijl het volgens latere onderzoekingen tot spec. w. heeft ongeveer 0,5.

DUMAS heeft in 1838 eene methode beschreven om de spec. w. van organische verbindingen te bepalen <sup>1)</sup>. Hij plaatste deze in een gesloten platinakroes, die dan verwarmd en in den calorimeter gebragt werd. Met inaehtneming van de methode van RUMFORD werd dan volgens de methode der mengsels de spec. w. bepaald. Deze methode levert op zich zelf niets bijzonders op.

Dat de wetten door AVOGADRO gevonden, te gecompliceerd waren, en de bepalingen waarop zij rustten te onzeker en ook te weinig talrijk, was ook de meening van de LA RIVE en MARCET. Dezen gingen zelf aan het werk, vooral met het plan om de wet van DULONG en PETIT te toetsen. Volgens de afkoelingsmethode bepaalden zij de sp. w. van cadmium, selenium, molybdeen en wolfram <sup>2)</sup>, en vonden dat deze bepaald de wet van DULONG en PETIT volgden. De koolstof echter waarvan zij de spec. w. een volgenden keer in vier toestanden bepaalden <sup>3)</sup>, volgde die wet geheel niet, zoodat zij het voor mogelijk hielden, dat het atoomgewicht daarvan niet juist bepaald was.

Uit hunne bepalingen van de spec. w. van verschillende zwavelmetalen kwamen zij tot het besluit, dat de spec. w.

<sup>1)</sup> Ann. der Ch. und Pharm. XXVIII, p. 151.

<sup>2)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. [2] T. 75, p. 113.

<sup>3)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. [3] T. 2, p. 121.

grooter was, dan de som der sp. w. van de deelen waaruit de verbinding bestond, zoodat daarbij geene wet gevonden werd.

In 1840 werd door SCHRÖDER eene verhandeling openbaar gemaakt <sup>1)</sup>, waarin de meening verdedigd werd, dat de sp. w. van eene verbinding de som is van de spec. w. van hare bestanddeelen in dien condensatietoestand, in welken zij in de verbinding zijn. Nadat REGNAULT, op wiens onderzoekingen wij weldra terugkomen, eenige resultaten had bekend gemaakt, verscheen van SCHRÖDER eene verhandeling <sup>2)</sup>, waarin hij aantoonde, dat enkelvoudige lichamen in verbindingen dikwijls eene andere spec. w. konden hebben dan in vrijen toestand.

Zoo had REGNAULT gevonden voor de spec. w. van de zwavelmetalen vermenigvuldigd met hun atoomgewicht 74,5.

$$\begin{array}{r} \text{atoomwarmte.} \\ \text{Dus } R S \quad 74,5 \\ \quad R \quad 40,3 \\ \quad S \quad 34,2 \text{ en in vrijen toestand } 40,8. \end{array}$$

Volgens SCHRÖDER moest S in  $R_2 S_3$  ook die waarde 34,2 hebben; REGNAULT had gevonden:

$$\begin{array}{r} \text{atoomwarmte.} \\ Sb_2 S_3 \quad 186,2 \\ Sb_2 \quad 81,8 = 2 \times 40,9 \\ S_3 \quad 104,4 \text{ dus } S = 34,8. \end{array}$$

Hij nam ook de proef met  $Fe S_2$

$$\begin{array}{r} \text{atoomwarmte.} \\ Fe S_2 \quad 96,5 \\ Fe \quad 38,6 \\ S_2 \quad 57,9 \text{ dus } S = 28,95. \end{array}$$

<sup>1)</sup> Pogg., Ann. Bd. 50, p. 557.

<sup>2)</sup> Pogg., Ann. Bd. 52, p. 269.

Hier is het atoom S tot  $\frac{1}{2}$  volumen gecondenseerd, en men krijgt voor de atoomwarmte  $\frac{3}{4}$  van het gewone product.

Zoo heeft SCHRÖDER ook berekeningen voor zuurstof in verbindingen gemaakt, en gevonden, dat als men het atoomvolumen van een ligchaam naar eenvoudige verhoudingen gecondenseerd denkt, ook de spec. w. van dit atoom naar eenvoudige vaste verhoudingen verandert.

SCHRÖDER had uit zijne volumentheorie de in zijne eerste verhandeling vermelde wet afgeleid, en toont in de tweede verhandeling aan, dat zij door de experimenten bewezen wordt, zoodat hij tot hare geldigheid besluit.

#### Proeven van Regnault.

Teregt zegt een hedendaagsch schrijver <sup>1)</sup> dat aan de verbetering van de methoden van experimenteren, die in de laatste tientallen van jaren ontstaan is, in Frankrijk steeds de naam van VICTOR REGNAULT zal verbonden blijven. Met eene naauwgezetheid en een takt, zooals slechts aan weinigen gegeven is, heeft hij de gebrekkige methode tot bepaling van de spec. w. verbeterd, en de methode van de mengsels, zooals wij ze boven kortelijk beschreven hebben, hebben wij ook aan hem te danken.

Om zijn werk niet uit het verband te rukken schijnt mij het beste toe, dat ik, zonder mij te bekommeren over hetgeen onderwijl door anderen werd verrigt, achtereenvolgens zijne proeven en resultaten mededeel.

<sup>1)</sup> E. SAIGY, La Physique Moderne, p. 99.

In 1840 kwam de eerste arbeid van REGNAULT over de spec. w. uit <sup>1)</sup>). Toen DULONG en PETIT hunne proeven deden, waren de atoomgewigten van vele ligchamen nog niet met zekerheid bekend; men had dikwijls voor hetzelfde element tusschen verschillende nagenoeg even waarschijnlijke getallen te kiezen, en het was niet meer dan natuurlijk dat DULONG en PETIT de voorkeur gaven aan die getallen, die het best met hunne wet overeenkwamen. Diezelfde onzekerheid bestond, toen REGNAULT zijne proeven begon, niet meer in die mate, zoodat hij beter in de gelegenheid was de waarheid van de wet te controleren.

De uitkomsten van REGNAULT liepen weinig uiteen met die van DULONG en PETIT, veel echter met die van AVOGADRO, zooals blijkt o. a. uit de spec. w. van Jodium en Phosphorus.

|            |          |          |
|------------|----------|----------|
|            |          | spec. w. |
| Jodium . . | REGNAULT | 0,05412. |
|            | AVOGADRO | 0,089.   |

|            |          |         |
|------------|----------|---------|
| Phosphorus | REGNAULT | 0,1887. |
|            | AVOGADRO | 0,385.  |

Om den graad van naauwkeurigheid, die REGNAULT bereikte te doen kennen, wil ik hier de meest uiteenlopende getallen geven:

|            |          |
|------------|----------|
|            | spec. w. |
| Arsenicum  | 0,08204  |
|            | 0,08082  |
| Zwavel . . | 0,20179  |
|            | 0,20446  |

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. [2] T 73, p. 1.

|            |          |                                |
|------------|----------|--------------------------------|
|            | spec. w. |                                |
| Uranium .  | 0,06239  | maar dit was onzuiver.         |
|            | 0,06140  |                                |
| Tellurium. | 0,05045  | } in water gedompeld.          |
|            | 0,05193  |                                |
|            | 0,05177  | } in terpentijnolie gedompeld. |
|            | 0,05205  |                                |

Voor 35 enkelvoudige stoffen heeft REGNAULT op de hem eigen naauwkeurige wijze de spec. w. bepaald en uit de door hem verkregen getallen besloten, dat de atoomwarmte varieert van 38 tot 42; maar daar de atoomgewigten verschillen van 200 tot 1400, kan men de ongelijkheden aan kleine waarnemingsfouten wijten. Volgens REGNAULT moet dus de wet van DULONG en PETIT voor waar, ten minste de waarheid nabij komende, worden aangenomen.

Aan de volgende oorzaken, kan worden toegeschreven, dat de wet niet volkomen juist is:

1°. De lichamen die week worden voor zij smelten, bevatten reeds voor dat zij vloeibaar worden, een deel van hunne smeltingswarmte, die bij de spec. w. komt.

2°. Een deel warmte wordt gebruikt tot uitzetten van de lichamen; dat is ook onder de spec. w. begrepen.

3°. De spec. w. van eene zelfde zelfstandigheid kan met de digtheid veranderen.

De laatste oorzaak blijkt bij sommige lichamen bepaald te bestaan. REGNAULT heeft althans de spec. w. van verscheiden metalen bij verschillende digheden bepaald, en dan verschillende uitkomsten gevonden. Volgens die proeven zou de spec. w. afnemen met de densiteit.

Zoo vond hij o. a. voor

|           |                         |
|-----------|-------------------------|
|           | <small>spec. w.</small> |
| Roodkoper | 0,09501                 |
|           | 0,09455                 |

en nadat het gehamerd was:

|  |          |
|--|----------|
|  | 0,09360  |
|  | 0,09332. |

Uit zijne proeven vond REGNAULT aanleiding om het atoomgewicht van Ag te halveren, hij nam daarvoor 675,08 in plaats van het getal 1351,61 van BERZELIUS; voor dat van Bi nam hij  $\frac{2}{3}$  van 1330 dus 887.

Evenwel berustte dit ook op chemische beschouwingen. BERZELIUS nam b. v. voor zilveroxyd aan de formule Ag O. Maar zilversulphuur moet beschouwd worden als isomorph met Cu<sub>2</sub> S, dus Ag<sub>2</sub> S, dus ook Ag<sub>2</sub> O. Dergelijke beschouwingen gelden ook voor andere enkelv. lichamen.

Nadat REGNAULT de wet van DULONG EN PETIT geverifieerd had, heeft hij die van NEUMANN aan de uitkomsten zijner onderzoekingen getoetst. Hij vond de waarnemingen van NEUMANN te weinig talrijk, te veel uiteenwijkende en te veel betrekking hebbende op stoffen, waarvan de chemische zamenstelling te weinig bekend is; en besloot daarom zelf eene reeks van proeven te nemen <sup>1)</sup>. Vijf groepen van stoffen maakten het onderwerp van zijne onderzoekingen uit: de metaallegeringen, oxyden, sulfureta, chloor- jood- en broom-verbindingen en zouten, gevormd door oxyden met de zuurstofzuren. De legeringen splitste hij in twee afdeelingen: die, welke bij 100° nog ver van hun smeltpunt zijn, en die, welke onder 100° smelten, of

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. [3] 1, p. 129.

bij 100° digt bij hun smeltpunt zijn. Voor de eerste afdeeling vond hij, dat de spec. w. juist het gemiddelde was van de spec. w. van de metalen, waaruit de legeringen zijn zamengesteld. Voor de tweede afdeeling vond hij deze wet niet; wijl de metalen, die daartoe behooren reeds latente warmte bevatten, noodig tot smelten.

Bij zijne proeven met de vijfde groep, bepaalde REGNAULT de spec. w. van koolzure kalk in 5 verschillende vormen, en kreeg steeds dezelfde spec. w.; maar hij zorgde zooveel mogelijk hunne physische eigenschappen gelijk te maken.

In het algemeen vond REGNAULT de wet van NEUMANN bevestigd, zoodat hij dan ook zelf de wet aldus formuleert:

Bij alle zamengestelde ligchamen, die eene gelijke atomistische en chemische samenstelling toonen, zijn de spec. w. in omgekeerde reden van de atoomgewigten.

Als bijzonder geval hiervan kan men de wet van DULONG en PETIT beschouwen.

De reden waarom de wet niet volkomen doorgaat, ligt daarin, dat de waargenomen sp. w. eigenlijk uit twee deelen bestaat: de eigenlijke spec. w. en de latente warmte, tot uitzetting gebruikt. Verder weet men niet, bij welke temperatuur men verschillende ligchamen moet nemen om hunne spec. w. te vergelijken; want dit zal zeer zeker eene verschillende zijn; men zou die temperatuur moeten hebben, waarbij de ligchamen de grootste overeenkomst in hunne physische en chemische eigenschappen, het meest volmaakte isomorphisme vertoonen.

Op het laatst van zijne verhandeling geeft REGNAULT eene bepaling van koolstof in 7 verschillende vormen, en vindt daarvoor uitkomsten, die met de digtheid der stof variëren.



Hoe digter de stof, hoe kleiner de spec. w. Evenals hij vroeger gevonden had, bleef ook nu de koolstof buiten de wet van DULONG EN PETIT.

De volgende onderzoekingen van REGNAULT betroffen de spec. w. van de lichamen in verschillende toestanden <sup>1)</sup>. Hij bepaalde de spec. w. van glas en van verschillende metalen bij verschillende digtheden, en vond, zooals reeds vroeger is gemeld, dat de spec. w. met de digtheid afneemt. Voor zwavel bepaalde hij de spec. w. in verschillende toestanden, en vond uiteenlopende getallen. Ja, zelfs voor gesmolten zwavel vond hij verschillende spec. w. naar gelang zij korter of langer gelegen had.

|                             | spec. w. |
|-----------------------------|----------|
| Pas gesmolten zwavel        | 0,1844.  |
| Twee maanden na het smelten | 0,1803.  |
| Twee jaren na het smelten   | 0,1764.  |

Nadat REGNAULT nu door zijne proeven reeds zooveel belangrijke feiten had aan het licht gebragt, ging hij aan het onderzoeken, in hoeverre de stoffen, die men tot dus verre beschouwd had als uitzonderingen op de wet van DULONG EN PETIT, daaraan konden voldoen <sup>2)</sup>.

Uranium toonde eene groote afwijking van de wet, maar niet lang geleden had PELIGOT gevonden, dat wat men tot nog toe voor Uranium gehouden had, niets anders was dan een oxyde van Uranium, zoodat door deze ontdekking het Uranium bevonden werd ook aan de wet te gehoorzamen. Zilver volgde de wet niet, dan wanneer men het atoomge-

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. 9, p. 322.

<sup>2)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. 26, p. 261.

wigt aan de helft van het gewoonlijk aangenomen atoomgewicht gelijk stelde. Dit kon men evenwel op goede gronden doen, want zilversulfuur was onbetwistbaar isomorph met kopersulfuur, dat tot formule had  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; verder was zilverchloruur analoog met koperchloruur  $\text{Cu}_2\text{Cl}$ , en nooit had men nog een zilverzout aangetroffen, dat isomorph was met een zout gevormd met een oxyde  $\text{RO}$ . Om alle deze redenen moest zilveroxyde beschouwd worden als  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Koolstof is zeer moeilijk onder de wet te brengen; want in verschillende toestanden geeft het verschillende getallen voor de spec. w. REGNAULT zegt, dat het niet meer dan natuurlijk is, dat men het atoomgewicht van koolstof neemt in zijn minst digten toestand, zeker omdat ze zoo in verbindingen voorkomt; doet men dit, dan krijgt men 150, dus het dubbel van 75, dat men steeds aannam. Daardoor zou ook verklaard worden, waarom men in alle bekende koolstofverbindingen, het aantal atomen koolstof even vond; het zou dan door twee gedeeld moeten worden.

Kalium en natrium voldeden ook niet aan de wet van DULONG EN PETIT als men het atoomgewicht van BERZELIUS nam; wel als men dit halveerde. REGNAULT nam dan ook dit halve atoomgewicht aan, op grond dat men geen alkali-zouten kende, isomorph met een zout gevormd met een oxyde  $\text{RO}$ , en dat sulphas argenti volgens MITSCHERLICH denzelfden kristalvorm toonde als watervrij sulphas natricus.

REGNAULT schreef dus  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  even als  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Hij wilde nu zien, of kalium dan aan de wet voldeed. Maar het was niet gemakkelijk de spec. w. van kalium te bepalen; het oxydeert snel aan de lucht, en boven  $0^\circ$  begint het reeds zacht te worden, zoodat dan de latente smelt-

warmte in het spel komt. Toch heeft REGNAULT de spec. w. op eene eigenaardige wijze bepaald. Hij koelde het kalium af in vast koolzuur, en nam de afkoeling waar, die het teweegbragt in eene zekere hoeveelheid naphtha, in een kleinen calorimeter bevat. Dit deed hij ook met lood, en berekende dan de verhouding. Hij bevond, dat kalium, als hij het halve atoomgewicht nam, de wet volgde.

Voor kwikzilver bepaalde REGNAULT de spec. w. in vasten toestand <sup>1)</sup> daar hij a priori meende, dat deze wel weinig van die in vloeibaren toestand zou afwijken; omdat het kwikzilver in dien toestand de wet van DULONG en PETIT volgt. Hij vond dan ook voor de spec. w. van kwikzilver in vasten toestand 0,03192, in vloeibaren was zij 0,03332.

De spec. w. van rooden phosphorus bepalende, vond REGNAULT dat zij bij lagere temperatuur weinig afweek van die voor gewonen phosphorus gevonden <sup>2)</sup>.

In zijne twee volgende verhandelingen <sup>3)</sup> heeft REGNAULT de spec. w. gegeven van verscheiden enkelvoudige lichamen, waarvan sommige minder algemeen voorkomen, en bevonden, dat ook deze de wet volgden. Voor Natrium de sp. w. bepalende, vond hij dat het atoomgewicht gehalveerd moest worden, even als bij kalium. Zoo ook heeft hij gevonden <sup>4)</sup> dat het atoomgewicht van Thallium moest gehalveerd worden, en dat Thalliumoxyde dus was  $\text{Th}_2\text{O}$ , even als de alkaliën. De spec. w. van Selenium bepalende, vond REGNAULT dat

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 26, p. 268.

<sup>2)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 38, p. 129.

<sup>3)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 46, p. 257 en T. 63, p. 5.

<sup>4)</sup> Comptes Rendus, Tome 55, p. 887.

deze dezelfde was in glasachtigen en in metaalachtigen toestand. Bij hoogere temperatuur kreeg hij echter voor de spec. w. van metaalachtig Se 0,07616 en van glasachtig Se 0,1031.

De oorzaak daarvan is waarschijnlijk, dat het glasachtig Se dan zacht begon te worden, en dus reeds eene tamelijke hoeveelheid latente smeltwarmte bevatte.

REGNAULT bepaalde ook de spec. w. van Si, en bevond, dat geen van de atoomgewigten, die daarvoor werden aangenomen met de spec. w. vermenigvuldigd, het constante getal van DULONG en PETIT opleverde. Wanneer hij als formule voor kiezelzuur nam  $\text{Si}_2\text{O}_5$ , dan voldeed Si aan de wet. Hiertegen verzetten zich evenwel de uitkomsten verkregen door de analyse van verschillende met Si zamengestelde lichamen. We zullen naderhand gelegenheid hebben om op de spec. w. van het Si terug te komen.

We zullen nu eenigen tijd dienen terug te gaan, om te zien, wat door anderen op het gebied van de spec. w. verrigt werd, terwijl REGNAULT zijne onderzoekingen bewerkstelligde.

Wij treffen het eerst aan DESAINS, die in 1845 volgens de methode der mengsels de spec. w. van ijs bepaalde <sup>1)</sup>, door het ijs te laten smelten en de latente smeltwarmte in rekening te brengen. Hij vond daarvoor het getal 0,513, dus nagenoeg de helft van de spec. w. van het water.

In eene volgende verhandeling <sup>2)</sup> gaf hij zijne resultaten verkregen bij het bepalen van de spec. w. van phosphorus

<sup>1)</sup> Compt. Rend. T. 20 p. 1345.

<sup>2)</sup> Ann. de Ch. et Phys. T. 22 p. 432.

in vasten en vloeibaren toestand. Hij liet den phosphorus, nadat hij dien eerst vloeibaar gemaakt had, afkoelen, en nam in vloeibaren toestand den afkoelingstijd tusschen bepaalde graden (30 en 22) van den thermometer waar. Wanneer nu de phosphorus vast werd, had er door ontwikkeling van de latente smeltwarmte, eene groote warmteontwikkeling plaats; maar na eenigen tijd begon de vaste phosphorus af te koelen, en nu nam DESAINS den afkoelingstijd tusschen dezelfde graden van den thermometer als bij den vloeibaren phosphorus waar, en vond die tijden bijna volkomen gelijk, zoodat hij besloot, dat de phosphorus in beide toestanden dezelfde spec. w. had.

Tusschen  $39^{\circ}$  en  $32^{\circ}$  vond DESAINS echter die gelijkheid niet meer. Hij observeerde dat de vaste phosphorus om van  $39^{\circ},18$  tot  $38^{\circ},16$  te dalen noodig had 54 secunden, en van  $38^{\circ},16$  tot  $37^{\circ},15$  46 secunden, juist het omgekeerde van hetgeen moest gebeuren; want hoe minder verschil in temperatuur tusschen het ligchaam en de omgeving, hoe langzamer de afkoeling. — De reden hiervoor is te zoeken in het smeltpunt van den phosphorus, dat bij  $44^{\circ},2$  ligt, zoodat bij  $38^{\circ}$  en  $37^{\circ}$  de phosphorus nog niet volmaakt vast was, en er altijd nog latente smeltwarmte ontwikkeld werd, die de temperatuur verhoogde.

Uit zijne proeven besloot DESAINS even als REGNAULT, dat ook de phosphorus de wet van DULONG en PETIT volgt.

In 1848 verscheen eene kleine verhandeling van WOESTIJN <sup>1)</sup>, die eigenlijk geen nieuwe resultaten leverde, maar gevonden resultaten in eene formule voorstelde.

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. [3] T. 23 p. 295.

Hij stelt voorop, dat de ervaring bewezen heeft, dat de hoeveelheid warmte, noodig om de temperatuur van het atoom van een zamengesteld ligchaam  $1^\circ$  te verhoogen, gelijk is aan de som van de hoeveelheden warmte, die noodig zijn om de temperatuur van de atomen en deelen van atomen, die het zamengestelde ligchaam vormen,  $1^\circ$  te verhoogen; en hij drukt dit uit door de volgende formule, waarvan de beteekenis duidelijk is:

$$AC = n_1 a_1 c_1 + n_2 a_2 c_2 + n_3 a_3 c_3 + \dots$$

Verder geeft hij de redenen op, die kunnen verhinderen dat deze wet waar bevonden wordt, redenen, die echter niet uitblinken door nieuwhed of oorspronkelijkheid.

1<sup>o</sup>. Men weet niet, in welken toestand men de enkelvoudige en zamengestelde lichamen juist kan vergelijken.

2<sup>o</sup>. Het eene ligchaam is beter geleider voor de warmte dan het andere.

3<sup>o</sup>. Sommige lichamen kunnen niet goed gedroogd worden, andere zijn vlugtig.

WOESTIJN heeft AC door middel van de formule bepaald voor zwavelverbindingen van de formule  $RS_1, R_2S_3, R_2S$  en voor legeringen en jodverbindingen.

Hij zegt, dat, wanneer de lichamen in enkelvoudigen toestand van de wet van DULONG en PETIT afwijken, zij die afwijking ook meëbrengen in hunne verbindingen, zooals dit b. v. plaats grijpt voor bismuth, welks atoomwarmte grooter is dan die van de andere enkelvoudige lichamen.

PERSON heeft ook het zijne er toe bijgedragen om onze kennis omtrent de spec. w. te vermeerderen, maar het vinden van de spec. w. stond bij hem niet op den voorgrond;

zij werd te gelijker tijd met de smeltwarmte bepaald. Wij zullen bij de afdeeling van de spec. w. van vloeibare lichamen gelegenheid hebben op de proeven van PERSON terug te komen, we willen hier echter even aanstippen, dat REGNAULT vroeger het vermoeden geuit had, dat die legeringen, waar de spec. w. niet het gemiddelde was van die der zamenstellende deelen, waarschijnlijk deze eigenschap wel zouden bezitten, als men hare spec. w. meer beneden haar smeltpunt bepaalde. PERSON nu heeft daaromtrent proeven genomen <sup>1)</sup>, die op de schitterendste wijze de meening van REGNAULT bevestigd hebben. Hij heeft zich ook bezig gehouden met het bepalen van de spec. w. van ijs, en van waterhoudende zouten, waaromtrent hij bevond dat hunne spec. w. kon berekend worden uit de spec. w. van het water-vrije zout, en die van het in het waterhoudend zout bevatte water, dit in den toestand van ijs genomen <sup>2)</sup>.

#### Wet van Garnier.

In 1852 kwam GARNIER voor den dag met eene verhandeling, die niet van belang ontbloot is, over de verhouding tusschen het gemiddeld atoomgewicht der enkelvoudige lichamen en hunne specifieke warmte <sup>3)</sup>.

Het atoomgewicht van O = 100 stellende, krijgt men voor

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> serie T. 24. p. 129.

<sup>2)</sup> Comptes Rend. T. 20 p. 1457.

<sup>3)</sup> Compt. Rend. T. 35 p. 278.

$H_2$  12,5 en dus voor  $H_2O$  112,5; dit nu deelende door het aantal atomen, dus hier door 3, krijgt men  $\frac{112,5}{3} = 37,5$ .

Aan dit atoomgewicht gedeeld door het aantal atomen gaf GARNIER den naam van gemiddeld atoomgewicht. Het gemiddeld atoomgewicht van het water vergelijkende met het atoomgewicht van de enkelvoudige lichamen, ontdekte hij eene merkwaardige verhouding tusschen die gewigten en de spec. w.

Het atoomgewicht van koper is 395; deelt men dit door het gemiddelde atoomgewicht van het water, dan vindt men  $\frac{395}{37,5} = 10,5$ . De spec. w. van koper is 0,0951; die van het water is dus  $\frac{10000}{951} = 10,5$  maal grooter dan die van het koper. Dus de spec. w. van water en koper zijn in omgekeerde reden van hunne atoomgewigten; zoodat de producten van hunne atoomgewigten met hunne respectieve spec. w. gelijk zijn en wel = 37,5.

Dezelfde verhouding moet nu natuurlijk voor alle andere enkelvoudige stoffen bestaan, daar deze allen volgens de wet van DULONG en PETIT eene spec. w. hebben die tot de spec. w. van het koper staat in omgekeerde reden van hunne atoomgewigten. — Men kan dus direct de spec. w. van de enkelvoudige lichamen berekenen door middel van hun atoomgewicht. Daartoe heeft men slechts het gemiddeld atoomgewicht van het water te deelen door het atoomgewicht van het enkelvoudig ligchaam.

Op deze wijze nu berekent GARNIER de spec. w. van onderscheiden enkelvoudige lichamen, en vergelijkt ze met



die door REGNAULT en door DULONG en PETIT gevonden. Ze komen natuurlijk niet precies overeen, omdat de producten door die physici gevonden fluctueren tusschen zekere grenzen.

Daar GARNIER nu gevonden had dat de samenstellende deelen van het water hunne spec. w. in de verbinding behielden, was het natuurlijk te onderstellen dat dit bij andere verbindingen ook het geval zou zijn.

Hij berekende daarop de spec. w. van verscheidene oxyden, zwavelverbindingen, chloorverbindingen enz., door 37,5 te deelen door het gemiddelde atoomgewicht. Hij vond daarbij de meening van REGNAULT bevestigd, dat de atoomgewigten van K en Na gehalveerd moesten worden. Toen hij echter de berekende spec. w. met de door proeven gevondene vergeleek, merkte hij op, dat ze soms nog al veel uiteen liepen. Bij de zuurstofzuren vooral vond hij afwijkingen.

Bij eene nadere beschouwing van de wet van GARNIER, bemerkt men spoedig dat hij het getal dat voorstelt het product van de spec. w. van enkelvoudige stoffen met hun atoomgewicht, en dat volgens de proeven over spec. w. fluctueerde tusschen 35,54 en 40,12 heeft vastgesteld, zoodat, wanneer het juiste getal is 37,5, door middel daarvan de juiste spec. w. kan berekend worden, en dus de grootte der fouten kan worden bepaald, die de door proeven gevonden spec. w. aankleven.

Uit dit oogpunt beschouwd, schijnt het mij toe, dat men op deze verhandeling veel te weinig acht heeft geslagen.

In een volgende verhandeling komt GARNIER op de zaak terug <sup>1)</sup> en zegt dat de door hem gevonden betrekking weêr een steun is voor de hypothese van AVOGADRO, dat gelijke vo-

<sup>1)</sup> Compt. Rend. T. 37 p. 130.

lumina gas, bij dezelfde temperatuur en onder denzelfden druk, een zelfde aantal atomen bevatten. — Stelde men toch volgens de oude theorie water = HO in plaats H<sub>2</sub>O, evenals Ba Cl in plaats Ba Cl<sub>2</sub>, dan zou men hoegenaamd niets van de door hem gevonden verhouding bespeuren.

---

SCHEERER heeft in 1863 eene bijdrage geleverd tot de atomische zamenstelling van kiezelzuur, afgeleid uit de spec. w. van het Silicium <sup>1)</sup>).

Vroeger had REGNAULT de spec. w. van Si bepaald en daarvoor getallen gevonden gelegen tusschen 0,1557 en 0,1787. — Uitgaande van de meening, dat de hoogere getallen meer vertrouwen verdienden, had hij het cijfer 0,1760 aangenomen en bevonden dat, wanneer men het atoomgewicht van Si zoodanig aannam, dat kiezelzuur tot formule Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> had, het dan de wet van DULONG EN PETIT volgde. Het is echter zeker dat kiezelzuur niet door de formule Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kan worden voorgesteld. Maar SCHEERER zegt geen vertrouwen te hebben in de uitkomsten door REGNAULT verkregen, wijl Si dikwijls met eene niet onbelangrijke hoeveelheid aluminium verontreinigd is. Nu is de spec. w. van aluminium volgens REGNAULT zelven 0,2143, dus nog al wat grooter dan die van Si. — SCHEERER meent dus niet onredelijk te handelen door voor de spec. w. van Si aan te nemen 0,1557, de kleinste waarde door REGNAULT gevonden. Als men dan het atoomgewicht neemt volgens de formule SiO<sub>3</sub> voor kiezelzuur, dan is het product voor de spec. w.

---

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. Bd. 28. p 182.

met het atoomgewicht van Si 41,52, zoodat Si dan aan de wet voldoet. Te meer meent SCHEERER dat de formule van kiezelzuur is  $\text{Si O}_3$ , omdat de atoomvolumina van vele enkelvoudige en zamengestelde stoffen veelvoudigen zijn van dat van diamant = 21,13. Neemt men nu  $\text{Si O}_3$  dan is het atoomvolumen van Silicium =  $105,42 = 5 \times 21,13$  ongeveer, en voor andere formules geeft dit geen veelvoud.

Uit zijne beschouwingen meent SCHEERER het bijna als bewezen te mogen beschouwen, dat de formule van kiezelzuur niet anders kan zijn dan  $\text{Si O}_3$ .

Tot de onderzoekingen van den laatsten tijd behooren ook die van PAPE, die in 1863 proeven over de spec. w. van watervrije en waterhoudende zwavelzure zouten openbaar heeft gemaakt <sup>1)</sup>. De vloeistof in den calorimeter was terpentijnolie; de watervrije zouten en die met 1 aequiv.  $\text{H}_2\text{O}$  werden in damp van kokend water verhit. Die met meer aequiv. water beginnen echter bij die temperatuur reeds te smelten; zoodat hij met deze een anderen weg heeft moeten inslaan. Hij bragt verhit koper in de terpentijnolie, waarin men eerst het zout geplaatst had, en berekende nu uit de verhooging van temperatuur van het mengsel en uit de bekende spec. w. van terpentijnolie en koper de spec. w. van het zout. — Deze wijze van handelen heeft echter dit na-deelige, dat de geheele fout van het experiment zich op de spec. w. van het zout concentreert.

Aldus te werk gaande, heeft PAPE de volgende uitkomsten gevonden:

1<sup>o</sup>. Voor watervrije en voor waterhoudende zwavelzure

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. Bd. 120 p. 337.

zouten van analoge formule zijn de producten van spec. w. en atoomgewicht ten naastenbij gelijk.

Wanneer wij echter zijne uitkomsten naauwkeurig nagaan dan zien we, dat *naastenbij* door hem in een zeer rek-baren zin genomen is. — Zoo vond hij voor  $MgO, SO_3$  voor het product 168 en voor  $NiO, SO_3$  209,5, en zoo enkele afwijkingen meer.

2<sup>o</sup>. Bij zwavelzure zouten met ongelijke aequivalenten water, stijgt het product met het watergehalte, en wel zoo, dat met eene vermeerdering van 1 aequiv. water, eene constante gelijke vermeerdering van het product overeenkomt.

3<sup>o</sup>. Die vermeerdering is niet hetzelfde voor gekristalliseerde en voor ongekristalliseerde zouten; zoodat het water zich denkelijk anders verhoudt in den kristalvorm, dan in ongekristalliseerden toestand.

In eene tweede verhandeling <sup>1)</sup> heeft PAPE de resultaten van zijne onderzoekingen omtrent de spec. w. van eenige onderzwaveligzure zouten gegeven.

Wij zullen hier zijne meest uiteenloopende uitkomsten mededeelen.

|                   |          | Spec. w. |
|-------------------|----------|----------|
| Onderzwaveligzure | Natron   | 0,204    |
|                   |          | 0,233    |
| „                 | Kali     | 0,192    |
|                   |          | 0,203    |
| „                 | Loodoxyd | 0,080    |
|                   |          | 0,097    |
| „                 | Baryt    | 0,1625   |
|                   |          | 0,1642   |

<sup>1)</sup> Poggend. Ann. Bd. 122 p. 408.

De producten van de spec. w. met het atoomgewicht, die hij verkrijgt, zijn de volgende :

|                   |          | Product. |
|-------------------|----------|----------|
| Onderzwaveligzure | Natron   | 218,6    |
| "                 | Kali     | 234,5    |
| "                 | Baryt    | 253,8    |
| "                 | Loodoxyd | 183,5    |

Pape zegt: deze getallen stemmen niet zeer goed overeen; maar hij wijt dit aan de niet te vertrouwen uitkomsten die hij voor de Baryt- en Loodzouten gekregen had. — Wanneer wij nu de getallen nagaan, die Pape verkregen heeft, dan zien wij dat die van de onderzwaveligzure natron ongeveer 14% en die van het loodzout ongeveer 20% uiteenloopen, zoodat zijne onderzoekingen niet op een hoogen graad van naauwkeurigheid kunnen aanspraak maken.

Niet lang geleden, in 1865, heeft Kopp zijne uitgebreide onderzoekingen over de spec. w. bekend gemaakt <sup>1)</sup>. Hij heeft zich van de methode der mengsels bediend, maar is niet met zulk eene naauwgezetheid te werk gegaan als Regnault. — Het was Kopp niet zoozeer om zeer naauwkeurige getallen te doen, als wel om de wetten, die men meende bij de spec. w. gevonden hebben, aan eene kritiek te onderwerpen. Hij liet dan ook veel correcties na, door Regnault aangewend, en geeft deze onnaauwkeurigheden in zijne verhandeling zelf aan. Hij won hiermede veel tijd en de getallen, die hij verkreeg, waren naar zijne meening voor zijn doel naauwkeurig genoeg. Dat zijne getallen soms

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. und Pharm. III Supplementband 1864 en 1865 pag. 1.

nog al uiteen liepen, blijkt o. a. uit de spec. w. voor zwavel, waarvoor hij vond 0,168 en 0,153 dus ongeveer 10% verschil.

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| Voor Amorph Silicium vond hij | 0,251 |
|                               | 0,208 |
|                               | 0,221 |
|                               | 0,177 |

dus 30% verschil ongeveer; maar hier wijt KOPP deze uiteenlopende uitkomsten aan de kleine hoeveelheid Si, waarmee hij experimenteerde.

Van ongeveer 150 stoffen in vasten toestand heeft KOPP volgens de vermelde methode de spec. w. bepaald, en daarna gaat hij de betrekkingen tusschen de atoomwarmte en het atoomgewicht en de zamenstelling na. Hij stelt eerst de vraag, of de atoomwarmte voor een gegeven vast ligchaam eene wezenlijk constante grootheid is, dan of zij varieert met den physischen toestand van het ligchaam. De spec. w., zegt hij, verandert met de temperatuur, maar zoolang deze niet zoo hoog stijgt, dat het vaste ligchaam week begint te worden, is de verandering zeer gering.

Beschouwt men de waarde door REGNAULT voor Lood, door DULONG en PETIT, door BÈDE en BYSTRÖM voor meerdere metalen bij verschillende temperatuur voor de spec. w. gevonden, dan overtuigt men zich, dat de veranderingen in spec. w. naauwelijks in aanmerking komen, als men de verschillen ziet, die door verschillende waarnemers voor een zelfde metaal bij dezelfde temperatuur gevonden zijn.

Evenmin komen in aanmerking de kleine veranderingen in spec. w. door REGNAULT voor eenige metalen bij verschil-

lende digtheid gevonden. Verder besluit KOPP, dat aan dimorphe modificaties van dezelfde stof dezelfde spec. w. toekomt, en dat dezelfde stof in amorphen en gekristalliseerden toestand eene even groote warmtecapaciteit heeft.

Wat de wet van DULONG EN PETIT betreft, zoo weet men dat er verschillen tusschen de atoomwarmte bestaan. Volgens REGNAULT ontstaan die verschillen uit onze onbekendheid met de temperatuur en de digtheid waarbij de stoffen vergelijkbaar zijn en uit de omstandigheid, dat de getallen voor de spec. w. ook nog de uitzettingswarmte bevatten. Maar, zegt KOPP, het is niet bewezen, dat de producten van het atoomgewicht met de spec. w. bij constant volumen beter constant zijn, dan de nu gevondene; het is slechts een vermoeden, en bij enkele lichamen schijnt het tegendeel niet onmogelijk.

Verder bestaan er eenige elementen, zooals borium, koolstof en silicium, wier atoomwarmte veel van die van de anderen verschilt. KOPP is van meening dat de atoomgewichten van deze drie stoffen niet zoodanig mogen aangenomen worden, dat ze aan de wet van DULONG EN PETIT voldoen, maar dat deze stoffen werkelijk eene uitzondering op de wet maken.

Wat de wet van GARNIER betreft, deze gaat slechts door voor die lichamen die zamengesteld zijn uit elementen, waarvan de atoomwarmte aan de wet van DULONG EN PETIT gehoorzaamt, het product is kleiner voor de verbindingen waarin elementen voorkómen, die eene kleinere atoom warmte hebben.

Uit zijn eigene waarnemingen is volgens KOPP weêr gebleken, dat verbindingen van analoge atomistische zamen-

stelling nagenoeg dezelfde atoomwarmte hebben. Men ziet deze wet echter dan alleen bewaarheid, wanneer men de formule voor de verschillende stoffen volgens de nieuwere in den laatsten tijd aangenomen atoomgewigten schrijft.

De atoomwarmte hangt verder alleen af van de atomistische zamenstelling, niet van de rationele. Verbindingen van analoge atomistische zamenstelling geven zelfs bij geheel verschillend chemisch karakter dezelfde atoomwarmte.

Wat de wet van NEUMANN betreft, REGNAULT had door zijne onderzoekingen <sup>1)</sup> reeds aangetoond, dat zij niet in alle strengheid doorgaat; maar de reden daarvan zoekt hij in dergelijke zaken als die voor de afwijkingen van de wet van DULONG EN PETIT. KOPP neemt verder aan, dat elk element in de verbindingen dezelfde specifieke warmte heeft als in vrijen toestand. Men zou dus op deze wijze uit de spec. w. van eene verbinding, die der daarin voorkomende elementen, die men niet in vasten toestand kent, voor dien vasten toestand kunnen berekenen. De getallen, die men dan verkrijgt, kunnen echter dikwijls zeer onnaauwkeurig zijn, dewijl de geheele fout van de proef zich op de berekende sp. w. van het eene element concentreert. Gebruikt men bij het onderzoek verschillende verbindingen van hetzelfde element, dan kan men uitkomsten verkrijgen die meer vertrouwen verdienen.

De elementen, waarvan men aldus de spec. w. in vasten toestand berekend heeft en die aan de wet van DULONG EN PETIT gehoorzamen, zijn Cl, N, Ba, Ca, Sr, Rb, Cr, Ti, Zr.

Kleiner atoomwarmte dan volgens de wet van DULONG EN

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 1 p. 196.



PETIT hebben S, P, Si, B, C, en van de stoffen waarvan men de atoomwarmte uit die hunner verbindingen berekend heeft, H, O en F.

Het uit het voorgaande getrokken besluit, dat de wet van DELONG en PETIT niet algemeen geldig is, geeft KOPP tot de volgende gevolgtrekkingen over den aard der zoogenaamde chemische elementen aanleiding.

Vooreerst zegt hij, dat het denkbeeld van onontleedbaarheid zeer relatief is; dat men in den eenen tijd voor enkelvoudig hield, wat naderhand bleek zamengesteld te zijn, zoodat men van de tegenwoordige elementen slechts kan zeggen, dat zij factisch onontleedbaar zijn, zonder te kunnen beweren, dat zij dit ook theoretisch zijn.

Verder zoude volgens KOPP, die zich daarbij op het breede veld der bespiegelingen waagt, de atoomwarmte, bij eene groote menigte waarnemingen, den maatstaf voor de complicatie der samenstelling aangeven. Dit geldt ook voor zulke verbindingen, die, volgens hare chemische eigenschappen beschouwd, met onontleedbare lichamen vergelijkbaar zijn, zooals b. v. Ammonium en Cyan. Waren deze lichamen nog niet ontleed of ontleedbaar, dan zouden toch de grootere atoomwarmten, die aan de verbindingen van deze lichamen toekomen, vergeleken met die van de analoge kalium- of chloorverbindingen de zamengestelde natuur van die zoogenaamde zamengestelde radicalen aanwijzen. Het schijnt dus niet ongerijmd, de gevolgtrekking te maken, dat de atoomwarmte eene maat is voor de meer of minder eenvoudige samenstelling van de zoogenaamde elementen.

Zoo zouden dan b. v. waterstof en koolstof, zoo ze zelf geen elementen zijn, toch eenvoudiger verbindingen van on-

bekende elementen zijn, dan silicium en zuurstof; en deze weêr eenvoudiger dan die elementen, die de wet van DELONG en PETIT volgen.

KOPP zegt echter zelf, dat hetgeen hij geeft geen theorie is, maar slechts eenige losse opmerkingen, naar aanleiding van de op het gebied der sp. w. gevonden resultaten.

Niet lang geleden is door WÜLLNER de spec. w. van verschillende stoffen volgens de methode van KOPP bepaald <sup>1)</sup>. WÜLLNER heeft er op gewezen, hoe gemakkelijk die methode is, waardoor het mogelijk wordt in korten tijd een groot aantal proeven te doen, en toch, als men de noodige voorzorgen neemt, werkelijk nauwkeurige uitkomsten te krijgen. Hij is van meening, dat de uitkomst, door KOPP verkregen ten aanzien van verschillende allotrope modificaties van een zelfde element, als zouden deze allen dezelfde spec. w. hebben, bepaald aan fouten bij zijne proeven is toe te schrijven, althans zijne eigen proeven over de spec. w. van twee modificaties van het arsenicum leidden hem tot een tegenovergesteld resultaat.

Om de bereikbare nauwkeurigheid van de methode van KOPP te kennen, heeft WÜLLNER daarmede de spec. w. van water tussehen 15° en 60° bepaald. Drie proeven met verschillende hoeveelheden water gedaan, leverden de getallen 1,001, 1,015, 1,001, die dus geen 1½% verschillen.

<sup>1)</sup> Verhandelingen van „die niederrheinische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.“ Zie Kölnische Zeitung van 14 Mei 1867.

### SPECIFIEKE WARMTE VAN VLOEIBARE LIGCHAMEN.

---

De bepalingen van de spec. w. van vloeibare lichamen zijn, vooral wegens de meer gelijkmatige geleidbaarheid, niet aan zooveel fouten onderhevig als die der vaste lichamen.

BLACK, IRVINE, WILKE en CRAWFORD zijn de eerste geweest, die de spec. w. ook der vloeibare lichamen hebben getracht te bepalen, en wel volgens dezelfde methoden, die zij voor de vaste lichamen hebben aangewend. LAVOISIER en LAPLACE hebben ook eenige bepalingen gedaan met hun ijscalorimeter; zij hebben o. a. de spec. w. van salpeterzuur, zwavelzuur en olijfolie bepaald. MAYER heeft volgens zijne afkoelingsmethode met lijnolie en azijn geëxperimenteerd, terwijl LESLIE en DALTON, van zijne methode gebruik makende, de spec. w. van eenige andere vloeibare lichamen gaven. DALTON inzonderheid heeft geëxperimenteerd met zuren, zoutoplossingen, suikeroplossing, alcohol, aether, enz. <sup>1)</sup> RUMFORD heeft de spec. w. van verschillende oliën en ver-

---

<sup>1)</sup> GEHLER's Wörterb. 10, 1 p. 765.

scheidene andere vloeistoffen bepaald <sup>1)</sup>; URE alleen die van salpeterzuur <sup>2)</sup>).

Al deze tot nog toe vermelde bepalingen lieten, wat naauwkeurigheid betreft, veel te wenschen over. REGNAULT was weêr de eerste, die met groote naauwgezetheid ook de spec. w. van vloeistoffen bepaalde, en wel van eenige isomere vloeistoffen <sup>3)</sup>. Hij bediende zich daarbij van de methode der afkoeling, en wel op de volgende wijze. Een glazen vat, ingerigt als het zoogenaamde fleschje van REGNAULT werd met de vloeistof gevuld; de thermometer met zijn reservoir kon juist door den hals van het fleschje, zoodat altijd dezelfde ruimte van het vat met de vloeistof gevuld was. Het fleschje werd nu, nadat de inhoud de verlangde temperatuur had aangenomen, in een vat geplaatst, dat luchtledig gemaakt werd, en dan de afkoelingstijd waargenomen. Deze wijze van experimenteren had echter dit gebrek, dat een deel van de vloeistof nog tusschen de buis van den thermometer en den hals van het fleschje bleef zitten, terwijl bij de proef werd aangenomen dat dit niet zoo was.

REGNAULT heeft overigens nog meer proeven omtrent de spec. w. van vloeistoffen genomen. Wij zullen er naderhand op terugkomen.

Volgens de afkoelingsmethode hebben ook DE LA RIVE en MARGET de spec. warmte van eenige vloeistoffen, zooals alkohol, aether, zwavelzuur en zwavelkoolstof bepaald <sup>4)</sup>; zij

<sup>1)</sup> GILBERT'S ANN. 45 p. 317.

<sup>2)</sup> ANNALS OF PHILOS. T. 10 p. 273.

<sup>3)</sup> ANN. DE CH. ET DE PHYS. T. 9 p. 322.

<sup>4)</sup> ANN. DE CH. ET DE PHYS [2] T. 75, p. 113.

geven echter slechts het gemiddelde hunner uitkomsten, en niet de getallen bij de verschillende proeven verkregen, zoodat men over den graad van naauwkeurigheid niet kan oordeelen.

KOPP heeft volgens de mengingsmethode de spec. w. van eenige vloeistoffen bepaald, die hij voor andere onderzoekingen noodig had <sup>1)</sup>; zijne resultaten munten niet uit door groote overeenstemming.

ANDREWS bepaalde de spec. w. van broom, dat bij de gewone temperatuur vloeibaar is <sup>2)</sup>; hij vond daarvoor 0,1071 en besloot daaruit, dat het toen in Engeland aangenomen atoomgewicht van broom 999,5 moest gehalveerd worden; dan kreeg hij voor het vaste product  $500 \times 0,1071 = 53,55$ ; dit getal was nu nog te groot om aan de wet van DULONG en PETIT te voldoen; maar dit schreef hij aan den vloeibaren staat van het broom toe; hij meende dat broom in vasten toestand wel kleiner spec. w. zou hebben. Werkelijk vond hij later <sup>3)</sup>, nadat hij broom door middel van koolzuur vast gemaakt had, voor de spec. w. 0,08432; zoodat dit ligchaam ook de wet van DULONG en PETIT volgde.

PERSON heeft eene menigte waarnemingen over de spec. w. gepubliceerd, meestal in verband staande met zijne proeven over smeltwarmte. In zijne „Recherches sur la chaleur latente de fusion” <sup>4)</sup>, zegt hij er toe gebragt te zijn, om aan te nemen dat de latente smeltwarmte gelijk is aan het

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. I, Bd. 75 p. 98.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. I, Bd. 75 p. 335.

<sup>3)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 26 p. 268.

<sup>4)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. [3] T. 21 p. 295.

verschil van de spec. w. in vasten en vloeibaren toestand, genomen zooveelmaal als er graden zijn van het smeltpunt af tot  $n^\circ$  onder nul;

$$\text{dus} \quad l = (n + t) \delta$$

waarin  $l$  de latente warmte,

"  $n$  het constante getal graden onder nul,

"  $t$  de smeltemperatuur,

"  $\delta$  het verschil in spec. w. in vloeibaren en vasten toestand.

Volgens de mengingsmethode heeft hij nu de spec. w. van vele lichamen bepaald.

Zoo vond hij voor de spec. w. van ijs 0,504 en voor de latente warmte 79,25, en hiermede berekent hij  $n$  uit bovenstaande formule:

$$(n + 0) (1 - 0,504) = 79,25$$

$$0,496 n = 79,25$$

$$n = 159,8 \text{ dus ongeveer } 160^\circ$$

Nu is de vraag of deze formule voor andere stoffen doorgaat.

Hij bepaalde de spec. w. van phosphorus in vasten toestand, en vond deze 0,1788, in vloeibaren 0,2045. Stellende  $A =$  de afgegeven warmte door de eenheid van gewigt van de temperatuur  $t$  even boven het smeltpunt  $\tau$  af tot  $t'$  digt bij  $0^\circ$  dan is  $l = A - C(t - \tau) - c(\tau - t')$  als  $C$  de spec. w. in vloeibaren,  $c$  die in vasten toestand voorstelt.

Volgens deze formule  $l$  berekenende vond PERSON 5,034, terwijl de formule  $(160 + t) \delta = l$  hem gaf 5,243.

Zoo vond hij voor zwavel uit de waarnemingen berekend  $l = 9,368$  volgens de formule 9,350.

Voor nitras natrius vond hij 62,975 en berekend 63,4. Voor nitras calicus 47,371 en berekend 46,462.

Uit deze resultaten, die zeer weinig van elkander afwijken kwam hij tot de conclusie dat de formule, waarin  $n = 160$  gesteld is, juist was.

Stelt men nu  $c$  de spec. w. in vasten toestand,  $C$  de spec. w. in vloeibaren toestand, dan zal  $(160 + t)c$  het aantal calorïën zijn in de eenheid van gewigt bevat van  $-160^\circ$  af tot  $t^\circ$ , wanneer het ligchaam vast is. Voeg hierbij de latente warmte  $l$ , dan krijgt men de warmte, in de vloeistof tusschen die zelfde grenzen aanwezig. Dus:

$$(160 + t)c + l = (160 + t)C.$$

Daar  $C - c = \delta$  is komt dit met de vermelde formule overeen.

De warmte, die men aan eene vloeibare massa moet ontnemen, om ze  $160^\circ$  onder nul te verkoelen, kan dus volgens deze formule berekend worden, alsof de massa vloeibaar bleef, en zonder dat men zich met de veranderingen in toestand en in spec. w. te bekommeren hebbe.

In eene volgende verhandeling <sup>1)</sup> geeft PERSON de resultaten bij het bepalen van de specifieke en latente warmte van metalen verkregen.

De spec. warmte in vloeibaren toestand was grooter dan in vasten; maar toch waren de verschillen zeer klein. PERSON meent dat de oorzaak daarvan is, dat de metalen slechts

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 24 p. 129.

onvolkomen vloeistoffen zijn, wanneer zij vloeibaar gemaakt worden. Van daar dat de formule  $(160 + t) \delta = t$  daarbij ook niet doorgaat; want  $\delta$  zou bijna nul zijn. PERSON bepaalde ook de spec. w. van verschillende zouten in vasten en vloeibaren toestand <sup>1)</sup>.

Hij vond voor  $\text{Ca Cl} + 6 \text{H}_2 \text{O}$  in vasten toestand 0,345  
in vloeibaren toestand 0,555.

Voor phosphas natricus vond hij de spec. w. in vasten toestand 0,4077, in vloeibaren 0,67.

Nu heeft dit zout 24 aequiv.  $\text{H}_2 \text{O}$ ; en REGNAULT had voor het watervrije zout in vasten toestand gevonden de spec. w. 0,22833; neemt men nu de spec. w. van ijs = 0,504, en berekent men daarmede de spec. w. van het waterhoudend zout dan vindt men 0,4014, hetgeen dus weinig van het door PERSON gevonden getal 0,4077 verschilt.

Tot  $36^\circ$  kan dit water in de verbinding bestaan, zonder te smelten, maar dan smelt het geheel, en smeltende absorbeert het nu eene grootere hoeveelheid warmte dan ijs. Daardoor kan men verklaren de koude bij oplossing van phosphas of sulphas natricus in zoutzuur of zwavelzuur ontstaande. Eveneens dacht PERSON, dat phosphas natricus met  $\text{K Cl}$  gemengd groote koude moest geven, even als ijs met  $\text{K Cl}$  gemengd; en werkelijk verkreeg hij ook bij menging van 100 gram phosph. natrie. met 80 gram  $\text{K Cl}$  eene temperatuur van  $-29^\circ$ . Sulphas natricus gaf eene eenigzins mindere afkoeling.

Uit zijne bepalingen van de spec. w. van zouten in vas-

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 27 p. 250.



ten en vloeibaren toestand kwam PERSON tot het besluit, dat ook daar de formule  $l = (160 + l) \delta$  doorgaat.

Eindelijk zijn nog te vermelden de uitkomsten zeer kort geleden door BUSSY en BUIGNET bij het mengen van verschillende vloeistoffen verkregen <sup>1)</sup>. Zij bepaalden eerst de spec. w. van verschillende vloeistoffen afzonderlijk, en daarna die van mengsels dier vloeistoffen, en kregen daarbij de navolgende uitkomsten.

| Mengsel van  | Gevonden spec. w. | Theoretische gemiddelde spec. w. | Gevonden spec. w. de gemiddelde spec. w. gelijk 100 gesteld. |
|--|-------------------|----------------------------------|--|
| 46,00 alkohol . . . . . }<br>54,00 water . . . . . }   | 0,9047            | 0,8063                           | 112,20   |
| 46,00 alkohol . . . . . }<br>55,5 water . . . . . }    | 0,5642            | 0,5540                           | 101,84   |
| 76,00 zwavelkoolstof. . }<br>46,00 alkohol . . . . . } | 0,3903            | 0,3666                           | 106,46   |
| 37,00 aether . . . . . }<br>57,00 zwavelkoolstof. . }  | 0,3673            | 0,3543                           | 103,67   |
| 119,5 zwavelkoolstof. . }<br>119,5 chloroform. . . . } | 0,2266            | 0,2315                           | 97,88  |
| 119,5 chloroform. . . . }<br>59,57 aether . . . . . }  | 0,3610            | 0,3278                           | 110,12   |
| 47,8 chloroform. . . . }<br>46,00 alkohol . . . . . }  | 0,2740            | 0,2561                           | 106,98   |
| 119,5 chloroform. . . . }<br>77,48 alkohol . . . . . } | 0,3890            | 0,3642                           | "  |
| 27,00 Acid. hydrocyan. }<br>27,00 water . . . . . }    | 0,8317            | 0,7940                           | 104,74   |

<sup>1)</sup> Compt. Rend. 1867, T. 64 p. 330.

De spec. w. van het mengsel is dus, met uitzondering van één enkel, bij allen grooter dan de gemiddelde spec. w. van die der samenstellende deelen.

BUSSY en BUIGNET hadden gedacht, door middel van deze bepalingen voor een deel de koude of warmte te kunnen verklaren, die bij menging van verschillende vloeistoffen ontstond. Maar nu zagen zij, dat water en alkohol, aether en chloroform grooter spec. w. gaven, terwijl zij bij menging warmte ontwikkelen, en dat juist chloroform en zwavelkoolstof, die bij menging koude geven, eene vermindering in spec. w. vertoonden. Zij besluiten uit hunne proeven, dat, als men in rekening brengt het verlies in warmte, dat door volumenverandering of door andere oorzaken kan plaats grijpen, er nog eene andere oorzaak buiten de overige bestaat, die zelve eene opslorping van warmte te weeg brengt, welke soms gelijk aan of grooter dan de warmte kan zijn, die ontwikkeld wordt bij de menging van verschillende vloeistoffen.

---

#### Specifieke warmte van zoutoplossingen.

DALTON is de eerste geweest, die zich met het bepalen van de spec. w. van zoutoplossingen heeft bezig gehouden <sup>1)</sup>. Hij heeft echter slechts van een paar zoutoplossingen de spec. w. be-

---

<sup>1)</sup> GHELER's Phys. Wörterb. 10, 1. p. 765.

paald, en even als zijne overige bepalingen, zijn ook deze zeer onnaauwkeurig.

BISCHOF bepaalde de spec. w. van oplossingen van keukenzout <sup>1)</sup>, die hij voor andere onderzoekingen noodig had. Ook zijne uitkomsten verdienen geen vertrouwen, daar hij bij zijne proeven niet eens de uitstraling van den calorimeter schijnt in rekening gebragt te hebben.

RUDBERG heeft in eene mededeeling van BERZELIUS <sup>2)</sup> de wijze vermeld, waarop hij te werk ging om te gelijk de spec. w. en de oplossingswarmte van zouten te bepalen.

Stel  $M$  en  $T$ . de hoeveelheid en temperatuur van het water, waarin een zout wordt opgelost;  $m$ ,  $t$ ,  $c$  de hoeveelheid, temperatuur en spec. w. van het zout;  $\tau$  de temp. der vloeistof na de oplossing en  $\lambda$  de bij oplossing van de gewigtseenheid van het zout gebonden of vrij geworden warmte. Deze  $\lambda$  bestaat uit de warmte, die 1<sup>o</sup>. bij oplossing van het zout latent wordt; 2<sup>o</sup>. ontwikkeld wordt door verandering van volumen; 3<sup>o</sup>. ontstaat door chemische verbinding, wanneer die plaats heeft. Zonder ons er mede in te laten, hoe die verschillende hoeveelheden warmte op zich zelf gevonden worden, is het hier voldoende, dat de som er van (positief of negatief), noodwendig vooreerst evenredig is aan de zoutmassa, en ten tweede dezelfde blijft als de verhouding van het zout tot het water maar niet verandert. Als dus twee proeven gedaan worden, waarbij deze verhouding constant, maar de temperatuur van het zout ongelijk is — de

<sup>1)</sup> GILBERT'S ANN. Bd. 35 pag. 350.

<sup>2)</sup> BERZELIUS, Jahresbericht van 1834 N<sup>o</sup>. 15 en Pogg. Ann. 35 p. 474.

temperatuur van het water mag overigens in beide proeven gelijk zijn of niet —, dan heeft men volgens RUBBERG:

bij de eerste proef  $M'(T' - \tau') + m'c(t' - \tau') = m'\lambda$

of stellende

$$M' = \mu m'$$

$$\mu(T' - \tau') + c(t' - \tau') = \lambda$$

en bij de tweede proef  $\mu(T'' - \tau) + c(t'' - \tau'') = \lambda$

Elimineert men nu  $\lambda$  dan krijgt men  $c$ ; dit gaat natuurlijk ook door voor zouten, die zich scheikundig met water verbinden, wijl daar de verbindingswarmte in  $\lambda$  begrepen is.

Zoo handelende vond RUBBERG voor de spec. w. van keukenzout 0,1743, voor zwavelzure magnesia 0,1011, en voor zwavelzure magnesia met kristalwater 0,2906. Deze uitkomsten zijn echter bepaald onjuist; want vooreerst ging RUBBERG van de veronderstelling uit, dat zout in vasten toestand dezelfde spec. w. had als het in water opgeloste vloeibare zout, wat onwaar is, en ten tweede zette hij voorop, dat water en zout in oplossing ieder nog hun eigen spec. w. behielden, hetgeen ook onjuist is, wat o. a. uit zijne hierna volgende onderzoekingen blijkt. Bovendien is het zeer moeilijk om het zout, zonder op eene of andere wijze de vloeistof te verwarmen, geheel opgelost te verkrijgen. Uit deze opmerkingen blijkt dus, dat de onderzoekingen van RUBBERG omtrent de spec. w. van zouten geen waarde hebben.

De eerste, die met naauwkeurigheid de spec. w. van zoutoplossingen bepaalde was ANDREWS <sup>1)</sup>. Hij experimen-

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. 14, pag. 92.

teerde volgens de mengingsmethode. In plaats echter van een metaal te verhitten en de vloeistof te laten afkoelen, ging hij, omdat de temperatuur van het metaal zoo moeilijk met juistheid te bepalen is, op eene andere wijze te werk. Hij nam een thermometer met grooten bol, waarvan de kwik pas in de buis steeg, als zij gebragt werd op eene temperatuur digt bij het kookpunt van water.

Bij het punt, dat overeenkwam met 201° F. werd eene streep gemaakt. Het instrument werd nu verhit, totdat de kwik boven de streep stond, vervolgens werd gewacht, tot dat zij gekomen was juist tot de streep, en dan het instrument in de oplossing gedompeld. Natuurlijk was vooraf van glas en kwik het equivalent in water bepaald. ANDREWS ging nu op de gewone wijze te werk, door de eindtemperatuur van de vloeistof te bepalen, en dan uit de gegevens op de gewone wijze de spec. w. van de zoutoplossing te berekenen. Zoo vond hij:

|                  |                                    | spec. w. |
|------------------|------------------------------------|----------|
| Sulphas kalicus  | (100 deel opl. bevatten 2,18 zout) | 0,973    |
| Nitras kalicus   | ( " " " " 2,35 " )                 | 0,975    |
| Chloret. kalicum | ( " " " " 1,86 " )                 | 0,971    |
| Acetas kalicus   | ( " " " " 2,55 " )                 | 0,971.   |

Eindelijk zijn nog te vermelden de resultaten door PERSON verkregen bij zijne onderzoekingen over spec. w. van zoutoplossingen, die hij noodig had om de oplossingswarmte dier zouten te bepalen <sup>1)</sup>. Met zijn vroeger vermelden compensatie-calorimeter heeft hij voor 6 zoutoplossingen bij verschillenden

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. 3<sup>e</sup> série T. 33, p. 437.

graad van concentratie de spec. warmte bepaald, en uit zijne resultaten de volgende conclusies getrokken:

1<sup>o</sup>. De spec. w. van zoutoplossingen is altijd minder dan de som van de spec. w. der samenstellende deelen, als men namelijk de spec. w. van het zout in vloeibaren toestand neemt.

2<sup>o</sup>. De vermindering in spec. warmte is niet evenredig aan de affiniteit; zij is b. v. niet grooter bij Ca Cl dan bij eene andere stof.

3<sup>o</sup>. De vermindering in spec. w. staat ook niet in verhouding tot de vermindering in volumen, die bij de oplossing plaats grijpt; zij kan kleiner zijn, als de contractie grooter is en omgekeerd.

Tevens meent PERSON te mogen besluiten, dat de spec. w. van eene zoutoplossing bij verschillende temperatuur weinig verschillend is.

VERANDERING VAN DE SPECIFIEKE WARMTE  
MET DE TEMPERATUUR.

---

DE LUC was de eerste, die op het denkbeeld kwam dat de spec. w. niet dezelfde zou zijn bij alle temperaturen. Hij deed proeven, waaruit hij meende te mogen besluiten, dat de spec. w. van water daalde met de temperatuur; tot welke conclusie ook FLAUGERGUES kwam <sup>1)</sup> terwijl DALTON meende, echter ook op weinig vaste gronden, dat met het stijgen van de temperatuur ook de spec. w. toenam.

NEUMANN is eigenlijk de eerste, die bepaald aangetoond heeft dat de spec. w. van water met de temperatuur steeg. Hij vond de sp. w. bij de kooktemperatuur 1,0127, als hij die bij 22° R. gelijk 1 stelde <sup>2)</sup>. Hij erkende echter zelf, dat er nog verdere proeven noodig waren, om de grootte van de vermeerdering der spec. w. te bepalen. Hij meende reeds a priori, dat met de temperatuur ook de spec. w. bij water moest toenemen, daar anders het tegenovergestelde zou plaats hebben van hetgeen door DULONG en PETIT voor vaste lig-

---

<sup>1)</sup> Journal de Physique T. 77, p. 283.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. Bd. 23, p. 40.

chamen gevonden was. Deze nl. vonden bij hünne proeven met ijzer, koper, zink, zilver, antimonium, platina en glas, dat de spec. w. van al deze stoffen steeg met de temperatuur <sup>1)</sup>. Eveneens vond REGNAULT voor de spec. w. van lood tusschen  $-77^{\circ}$  en  $+10^{\circ}$  0,03065 en tusschen  $+10^{\circ}$  en  $100^{\circ}$  0,03140 <sup>2)</sup>.

Bij zijne reeds vroeger vermelde proeven <sup>3)</sup> bepaalde REGNAULT ook de spec. w. van verscheidene vloeistoffen bij verschillende temperatuur en vond steeds dat de spec. w. bij hoogere temperatuur aanzienlijker was dan bij lagere.

POUILLET bepaalde de spec. w. van platina van  $100^{\circ}$  tot  $1600^{\circ}$  <sup>4)</sup>, en vond bij  $100^{\circ}$  0,03350 en bij  $1600^{\circ}$  0,03980.

Eene belangrijke verhandeling over de verandering van de spec. w. met de temperatuur is door BÉDE geleverd <sup>5)</sup>. Verhit men een ligchaam van  $0^{\circ}$  tot  $t^{\circ}$ , en is  $Q = ct$  de hoeveelheid warmte noodig om de gewigtseenheid zooveel graden te verwarmen, dan stelt  $\gamma = \frac{dQ}{dt}$  de verhouding voor van de vermeerdering in warmte tot de vermindering in temperatuur voor een bepaald punt van de thermometerschaal. Voor een temperatuurverschil van  $0^{\circ}$  tot  $t^{\circ}$  heeft men:

$$Q = ct = \int_0^t \gamma dt; \text{ dus: } c = \frac{\int_0^t \gamma dt}{t}.$$

<sup>1)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. 7, 142.

<sup>2)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. 73, p. 1.

<sup>3)</sup> Ann. de Ch. et de Phys. T. 9, p. 322.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. Bd. 39, p. 567.

<sup>5)</sup> Mém. couron. de l'Ac. de Bruxelles T. 27 en Fortschr. der Phys. im J. 1855



BÈDE heeft nu eene formule gegeven, die de berekening van  $Q$  (de elementaire spec. w.) voor alle temperaturen toelaat. Hij heeft eerst de spec. w. van verscheiden metalen bij verschillende temperaturen bepaald, en besluit uit zijne resultaten, dat

$$\frac{c_i' - c_i}{t' - t} = \frac{c_i'' - c_i}{t'' - t} = \dots = a \text{ is,}$$

waarin  $c_i$ ,  $c_i'$ ,  $c_i''$  de gemiddelde spec. w. voor de temperatuursverschillen van  $0^\circ$  tot  $t^\circ$ ,  $t'^\circ$ ,  $t''^\circ$  enz. en  $a$  eene voor verschillende metalen verschillende constante voorstelt.

Daaruit volgt verder:

$$c_i' = c_i + a(t' - t) \text{ of } \frac{\int_0^{t'} \gamma dt}{t'} = \frac{\int_0^t \gamma dt}{t} + a(t' - t)$$

en voor  $t=0$   $c_i' = \gamma_0 + a t'$  of algemeen  $\gamma_0 = c_T - a T$ .

Verder leidt men er uit af:

$$\gamma_T = \gamma_0 = 2 a T.$$

Met behulp van de laatste vergelijking kan men de elementaire spec. w. van een bepaald metaal voor eene willekeurige temperatuur berekenen, als  $a$  en  $\gamma_0$  daarvoor uit bepalingen van de gemiddelde spec. w. zijn afgeleid. Uit de proeven van BÈDE volgt:

|                 | $\gamma_0$ | $a$      |
|-----------------|------------|----------|
| IJzer . . . . . | 0,1053     | 0,000071 |
| Koper . . . . . | 0,0910     | 0,000023 |
| Tin . . . . .   | 0,0500     | 0,000044 |
| Zink . . . . .  | 0,0865     | 0,000044 |

|                   | $\gamma^o$ | $a$      |
|-------------------|------------|----------|
| Lood . . . . .    | 0,0286     | 0,000019 |
| Antimonium . . .  | 0,0466     | 0,000020 |
| Bismuth . . . . . | 0,0269     | 0,000020 |

Gebruikt men deze voor de verschillende metalen gevonden waarden van  $\gamma_o$  om de atoomwarmte te berekenen dan krijgt men getallen, die meer met de wet van DULONG en PETIT overeenkomen, dan wanneer men de gemiddelde spec. w. gebruikt.

REGNAULT had reeds de opmerking gemaakt dat de spec. w. van verschillende stoffen niet bij dezelfde temperatuur vergelijkbaar zijn. Deze opmerking beamende, stelt BÈDE, gebruik makende van zijne formule tot berekening van de elementaire spec. w. bij elke temperatuur, de volgende vergelijking op, tot het bepalen van die temperatuur, bij welke de warmtecapaciteiten der atomen van alle door hem onderzochte metalen gelijk worden:

$$m(\gamma_o + 2 a T) = m'(\gamma_o' + 2 a T') = m''(\gamma_o'' + 2 a T'') = \text{enz.}$$

waarin  $m, m', m'' \dots$  de atoomgewigten der stoffen voorstellen.

Daar het aantal onbekenden  $T, T' \dots$  één grooter is dan dat der vergelijkingen, blijft ééne er van onbepaald. Neemt men bijv.  $T$  voor Antimonium  $= o$ , dan vindt men de volgende waarden voor de temperaturen, bij welke de elementaire warmtecapaciteiten van de atomen der opgenoemde lichamen dezelfde zijn:

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| Voor Antimonium . . . | $T = 0^o$ |
| „ Lood . . . . .      | 11,6°     |
| „ IJzer . . . . .     | 12,2°     |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| Voor Bismuth . . . . . | 34,4° |
| „ Zink . . . . .       | 67,9° |
| „ Koper. . . . .       | 87,4° |

Deze getallen van BÈDE zouden werkelijk de ware zijn, wanneer alleen het verschil in physischen toestand bij verschillende temperatuur het verschil in atoomwarmte teweegbragt. Men moet echter wel in het oog houden, dat bij al deze beschouwingen de door proeven bepaalde getallen voor de spec. w. ten grondslag liggen, en dat aan deze proeven onvermijdelijk fouten kleven; bovendien is het mogelijk dat er andere oorzaken bestaan, (eene daarvan is b. v. de uitzetting, waarvoor bij alle lichamen warmte verbruikt wordt) waardoor de atoomwarmte niet juist gelijk gevonden wordt.

Eene kleine bijdrage leverde ook BYSTRÖM, door de spec. w. van ijzer, staal, zilver en platina tot bij 300° te bepalen en voor hoogere temperaturen te berekenen <sup>1)</sup>.

Zeer naauwkeurige bepalingen over de verandering van de sp. w. van water met de temperatuur zijn wij aan REGNAULT verschuldigd <sup>2)</sup>. Hij gebruikte daartoe een ketel waarin hij het water tot temperaturen boven 100° tot 190° toe verhitte. Die ketel was voorzien van een buis, die met een kraan kon gesloten worden, en aan het uiteinde verscheiden openingen had, waardoor het warme water, na opening van de kraan, in den calorimeter stroomde, totdat het water daarin tot eene bepaalde hoogte gestegen was die men kon aflezen. Uit de verhooging van temperatuur van het water in den

<sup>1)</sup> Jahresbericht ü. d. Fortschr. der Ph. für 1860. p. 369.

<sup>2)</sup> Mém. de l'Acad. Roy. des Sc. T. 21. p. 729.

calorimeter en uit de hoeveelheid en de temperatuur van het ingestroomde water, kon nu de gemiddelde spec. w. van het water berekend worden.

Door middel van de gegevens van zijne proeven, zoekt REGNAULT nu eene interpolatie-formule gevende het aantal warmte-eenheden  $Q$ , die een kilogram water, tot eene temperatuur  $T$  verhit, afgeeft, wanneer het afkoelt tot  $0^\circ$ ; voor warmte-eenheid neemt hij aan de hoeveelheid warmte, die een kilogram water noodig heeft om van  $0^\circ$  tot  $1^\circ$  te stijgen.

De formule is deze:

$$Q = T + A T^2 + B T^3.$$

Volgens zijne proeven is de gemiddelde spec. w. van het water, tusschen  $0^\circ$  en  $100^\circ = 1,005$ , en tusschen  $0^\circ$  en  $200^\circ = 1,016$ .

Een kilogram water geeft dus af:

Van  $100^\circ$  tot  $0^\circ$  100,5 warmte-eenheden.

„  $200^\circ$  tot  $0^\circ$  203,2 „

Door middel van die twee waarden voor  $Q$  kan men de 2 constanten  $A$  en  $B$  berekenen en vindt men:

$$Q = T + 0,00002 T^2 + 0,0000003 T^3.$$

Door nu beide leden van de vergelijking te differentiëren, krijgt men voor de hoeveelheid warmte, die een kilogram water van de temperatuur  $T^\circ$  opneemt om  $1^\circ$  te stijgen:

$$\frac{d \cdot Q}{d \cdot T} = 1 + 0,00004 T + 0,0000009 T^2.$$

Door middel van deze twee formules heeft REGNAULT eene tabel berekend, die van  $10^\circ$  tot  $10^\circ$  de hoeveelheden warmte  $Q$  geeft, die een kilogram water, tot een temperatuur van  $T^\circ$  ver-

hit, afgeeft als het daalt tot  $0^\circ$ , en de hoeveelheden warmte die een kilogram water van  $T^\circ$  opneemt, als zijne temperatuur wordt  $(T + dT)^\circ$ .

Eindelijk rest ons nog de proeven van REGNAULT te beschrijven over de spec. w. van verschillende vloeistoffen bij verschillende temperatuur <sup>1)</sup>. REGNAULT wilde eene interpolatie-formule hebben, waarmee hij de spec. w. van eene vloeistof tusschen verschillende temperaturen, en dus ook de elementaire spec. w. bij eene bepaalde temperatuur kon bepalen.

Hij stelde  $Q = A T + B T^2 + C T^3$ .

Om de constanten te vinden, bepaalde hij de hoeveelheid warmte, die de vloeistof afgeeft of opneemt, als zij komt van de temp. der omgeving

1<sup>o</sup> op eene veel lagere temperatuur,

2<sup>o</sup> op eene hoogere temp., maar veel lager dan het kookpunt,

3<sup>o</sup> op eene temp., zeer dicht bij het kookpunt.

Deze 3 waarden combinerende berekende hij de constanten. Om de vloeistof op eene bepaalde temperatuur te brengen, bezigde REGNAULT een cilindervormig vat, in het midden waarvan zich een kleiner cilindervormig vat bevond, bestemd om de vloeistof op te nemen; de ruimte van het groote vat om het kleinere was met water gevuld, dat verhit en door roeren overal op gelijke temperatuur gebragt werd. — De kleine cylinder had aan zijn onderste einde eene zijopening, waardoor eene buis ging, die door een kraan, waaraan eene lange stang bevestigd was, kon gesloten worden. — Het water in het groote vat werd nu

<sup>1)</sup> Mém. de l'Ac. des Sc. T. 26. p. 262.

gelijkmatig verwarmd, en men kon de vloeistof in den kleinen cylinder op de temperatuur brengen, die men verkoos. Wanneer zij de gewenschte temp. verkregen had, opende men de kraan, en liet de vloeistof in den calorimeter loopen.

Had REGNAULT met vloeistoffen te doen, waarvan het kookpunt niet zeer hoog was, dan nam hij  $Q = AT + AT^2$  en deed slechts twee proeven; eene tot ver onder de temperatuur der omgeving en eene tot bij het kookpunt.

Zij nu  $Q'$  de hoeveelheid warmte gevonden tusschen  $-\vartheta^\circ$  en  $\vartheta^\circ$

$$\text{dan is van } -\vartheta^\circ \text{ tot } 0^\circ q = -A\vartheta + B\vartheta^2 - C\vartheta^3$$

$$\text{van } 0^\circ \text{ tot } \vartheta^\circ q' = A\vartheta' + B\vartheta'^2 + C\vartheta'^3$$

$$\text{dus } q + q' = Q' = A(\vartheta' - \vartheta) + B(\vartheta'^2 - \vartheta^2) + C(\vartheta'^3 - \vartheta^3).$$

Zij  $Q''$  de hoeveelheid warmte, afgegeven van  $\vartheta''^\circ$  tot  $\vartheta_1''^\circ$ ;

$$\text{dan is } q'' = A\vartheta'' + B\vartheta''^2 + C\vartheta''^3$$

$$\text{en } q_1'' = A\vartheta_1'' + B\vartheta_1''^2 + C\vartheta_1''^3$$

$$\text{dus } q'' - q_1'' = Q'' = A(\vartheta'' - \vartheta_1'') + B(\vartheta''^2 - \vartheta_1''^2) + C(\vartheta''^3 - \vartheta_1''^3).$$

Zij  $Q'''$  de hoeveelheid warmte, die de vloeistof afgeeft, dalende van  $\vartheta'''^\circ$  tot  $\vartheta_1'''^\circ$ ; dan is:

$$Q''' = A(\vartheta''' - \vartheta_1''') + B(\vartheta'''^2 - \vartheta_1'''^2) + C(\vartheta'''^3 - \vartheta_1'''^3).$$

Met behulp van deze 3 vergelijkingen bepaalde REGNAULT de constanten A, B en C voor de verschillende vloeistoffen.

De elementaire spec. w. van de vloeistof voor eene willekeurige temperatuur T, d. i. de hoeveelheid warmte, die noodig is om de gewigtseenheid van de vloeistof van  $T^\circ$  op  $(T + dT)^\circ$  te brengen, wordt gegeven door de formule

$$\frac{dQ}{dT} = A + 2BT + 3CT^2.$$

Volgens deze formule berekende REGNAULT de spec. w. van verschillende vloeistoffen, bij verschillende temperatuur, en vond bij sommigen eene sterke toename met de temp. Bijvoorbeeld vond hij voor:

|             | Temp. | Spec. w.  |
|-------------|-------|-----------|
| Alkohol bij | — 20° | 0,505315  |
|             | 0°    | 0,547541  |
|             | 20°   | 0,595062  |
|             | 40°   | 0,647877  |
|             | 60°   | 0,705987  |
|             | 80°   | 0,769381. |

Voor andere vloeistoffen was de toename niet zoo sterk; maar bij allen steeg toch met de temp. ook de spec. w. REGNAULT heeft vervolgens vergeleken de uitzettingcoëfficiënten en de spec. w., en bevonden dat voor sommige vloeistoffen de elementaire spec. w. sneller toenam dan het volumen; bij anderen het omgekeerde; zoodat daarin geen regelmaat te bespeuren was.

A priori zou men reeds kunnen zeggen, als men let op de groote veranderlijkheid van de spec. w. met de temp. en op de weinige regelmaat, die er tusschen spec. w. en verandering in volumen bestaat, dat er weinig hoop is bij vloeistoffen eene dergelijke wet te vinden voor het product van spec. w. en atoomgewicht, als men bij de lichamen in vasten toestand gevonden heeft.

De uitkomst heeft dan ook geleerd dat eene dergelijke wet niet bestond.

Evenwel vond REGNAULT voor het product bij

H<sub>2</sub>O bij 0° 112,5  
en bij C S<sub>2</sub> bij 0° 111,7

en bij het kookpunt van beiden voor

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| H <sub>2</sub> O        | 113,9  |
| en voor CS <sub>2</sub> | 115,4. |

Ook voor isomorpe lichamen liepen de producten niet zoo erg uiteen; maar toch veel meer dan bij analoge vaste lichamen. REGNAULT's slotsom was, dat behalve de oorzaken, zooals dilatatie, die zeker de spec. w. van eene vloeistof met de temperatuur doen veranderen, er nog andere bestaan, die tot nog toe niet bekend zijn.



### EIGEN ONDERZOEKINGEN.

---

Het werktuig, bij mijne proeven gebruikt, is geweest de calorimeter van FAVRE en SILBERMANN, en daar hiermede zeer moeilijk door één persoon kan gewerkt worden, is mij van onmisbare hulp geweest de welwillendheid van Dr. L. ARONSTEIN, assistent aan het physisch laboratorium te Leiden, die mij gedurende geheel den tijd, dat ik met mijne proeven bezig was, steeds bereidvaardig ter zijde heeft gestaan, en aan wiens opmerkingen ik overigens bij de voorbereidende werkzaamheden voor mijn proefschrift zeer veel verschuldigd ben.

De calorimeter, door mij aangewend, is dezelfde, waarmede door Dr. H. VAN DE STADT proeven over verbindingswarmte genomen zijn <sup>1)</sup>. De door dezen in de eerste bladzijden van het hoofdstuk, dat zijn eigen proeven bevat, beschreven moeilijkheden had ik gelukkig niet te overwinnen, zoodat ik na vulling van den calorimeter met kwik,

---

<sup>1)</sup> H. VAN DE STADT. Proefschr. „Over warmteontwikkeling bij scheikundige verbindingen.”

kon overgaan tot het calibreren van de verdeelde buis van den calorimeter. Twee calibraties met kwikzuilen van ongelijke lengte volbragt, gaven mij nagenoeg dezelfde uitkomsten, als vroeger door den heer v. D. STADT met drie calibraties verkregen waren, zoodat ik de waarden, door hem gevonden, ook bij mijne proeven heb gebruikt. Voor de waarde der schaaldeelen in warmteëenheden heb ik gevonden :

2,085

2,072

2,062

Midden 2,073

terwijl de heer v. D. STADT op dezelfde wijze te werk gaande, gevonden had 2,060.

Ik besloot dus deze laatste waarde over te nemen.

Nadat deze voorloopige werkzaamheden afgevoerd waren, heb ik mij eerst gedurende geruimen tijd bezig gehouden met het bepalen van de hoeveelheden warmte, ontwikkeld bij verbindingen naar vaste verhoudingen, en ofschoon dit eigenlijk in een proefschrift over specifieke warmte niet thuis behoort, wil ik toch de uitkomsten vermelden, door mij verkregen voor de verbindingswarmte van zwavelzuur natrium, waarvoor FAYRE en SILBERMANN het gemiddelde 520,1 gevonden hadden, terwijl Dr. v. D. STADT de daarvan tamelijk afwijkende uitkomst 468,2 verkregen heeft.

In plaats van de hoeveelheid natrium, die in werking trad, door titreren te bepalen, zooals door den heer v. D. STADT is gedaan, heb ik de balans gebruikt, omdat deze wijze van handelen veel naauwkeuriger het gewigt aangeeft. In de eene buis werd eene zekere hoeveelheid natriumhydraat gegoten, en in de andere zwavelzuur in overmaat, en

nadat beide buizen een poos in de moffels van den calorimeter hadden doorgebracht om gelijke temperatuur aan te nemen, werd het zwavelzuur in de buis met natriumhydraat gebragt, en dan de verplaatsing van het kwik aan de schaal waargenomen.

Volgens proeven, door FAVRE en SILBERMANN genomen, worden in zeer verdunde oplossingen geen zure zouten gevormd, maar ontstaan deze eerst, op het oogenblik dat ze uit de oplossing kristalliseren. Dit nu als bewezen aannemende, kan de overmaat van zwavelzuur natuurlijk geen verandering brengen in de ontwikkelde warmte bij verbinding van zwavelzuur en natrium. Nadat de proef geëindigd was, werd de buis met zwavelz. natr. uit den moffel genomen, en de inhoud zorgvuldig in een platinakroes overgebracht, en daarin verwarmd, om het water te verdampen, vervolgens gegloeid om door uitjaging van het overtollige zwavelzuur van het zure een neutraal zout te maken; dan werd de hoeveelheid zout gewogen, en berekend, hoeveel calorïen de verbinding van 1 gram NaO gegeven had.

Op deze wijze handelende verkreeg ik de navolgende uitkomsten:

| Voortgang van het kwik in millimeters. | Cal. op 1 gram Na O.         |
|--|------------------------------|
| 145,0                                  | 488,9                        |
| 138,8                                  | 486,4                        |
| 130,6                                  | 494,0                        |
| 132,1                                  | 496,5                        |
|  | Midden $\overline{491,45}$ . |

Op eene naderhand te beschrijven wijze heb ik de waarde van de strepen der schaal in calorïen nader bepaald, en toen gevonden voor het midden 2,218 in plaats van het tot nog toe aangenomen getal 2,060. Berekent men met dit getal

het aantal caloriën, dat men verkrijgt bij verbinding van 1 gram Na O met zwavelzuur, dan heeft men:

$$\frac{2,218}{2,06} \times 491,45 = 529,14 \text{ caloriën.}$$

Uit deze uitkomst blijkt, dat ik, de fouten in aanmerking nemende, die aan den calorimeter eigen zijn, geheel overeenstem met FAVRE en SILBERMANN, die 520,1 voor het gemiddelde vonden, welk getal slechts ongeveer 1,73% van het mijne afwijkt. Het groote verschil tusschen de getallen van FAVRE en SILBERMANN en die van den heer v. D. STADT, kan voor een deel verklaard worden, wanneer men aanneemt dat laatstgenoemde, de waarde voor de strepen der schaal in caloriën te klein heeft aangenomen; de afwijking is echter te groot om het verschil hieraan alleen toe te schrijven. Het is mij niet gelukt eene andere oorzaak te vinden. De methode door v. D. STADT in zijn proefschrift p. 166 et sqq. aangegeven, om de proef op de som te nemen, heb ik niet kunnen toepassen, dewijl mij daartoe de tijd ontbroken heeft.

Na deze afdwaling op het gebied der verbindingswarmte kom ik tot mijn eigenlijk onderwerp terug.

In de eerste bladzijden van dit proefschrift heb ik de drie verschillende methodes beschreven, volgens welke tot nog toe de specifieke warmte van vaste en vloeibare lichamen bepaald werd. De methode, door mij gevolgd bij het bepalen van de spec. w. van vloeistoffen kan als eene vierde beschouwd worden. Zooals reeds boven door mij is vermeld, heb ik geëxperimenteerd met den calorimeter, die door FAVRE en SILBERMANN voor het bepalen van de verbindings-

warmte gebruikt werd. De methode komt in beginsel hierop neêr. De vloeistof waarvan de spec. w. moest bepaald worden, wordt in een nader te beschrijven toestel tot eene bepaalde temperatuur verhit en vervolgens voor een deel in de in een der moffels zich bevindende buis gelaten; de kwikkolom in de verdeelde buis van den calorimeter ging daar door natuurlijk vooruit, en zoodra zij stilstond, werd de eindtemperatuur van de vloeistof in de buis waargenomen en men bepaalde vervolgens het gewigt van de in de buis voorhandene vloeistof en had nu de noodige gegevens om de spec. w. dier vloeistof te berekenen.

Stel dat men had gevonden voor het gewigt van de vloeistof in grammen  $a$ , voor de temperatuur na verwarming  $T$ , na afkoeling  $t$ , en voor het aantal caloriën, dat door de uitzetting van de kwik werd aangewezen  $n$ ; dan was de spec. w. van de vloeistof

$$S = \frac{n}{a(T-t)}$$

De toestel, waarin de vloeistof verwarmd, en door middel waarvan ook de waarde der schaaldeelen in caloriën bepaald werd, was in beginsel dezelfde, als die, waarvan REGNAULT zich bij zijne proeven over de spec. w. van vloeistoffen bij verschillende temperatuur bediende. In een tamelijk groot cylindervormig koperen vat, was in het midden een dergelijk kleiner vat gesoldeerd, hetwelk aan het benedengedeelte voorzien was van een horizontale buis, die door den wand van het buitenste vat heenging, en daar buiten eenigzins naar beneden gebogen was. Deze buis was van een kraan voorzien, die door middel van een stang kon omgedraaid

worden. De binnenste cylinder werd nu, terwijl de kraan gesloten was, tot op zekere hoogte met de vloeistof gevuld; vervolgens werd daarin een thermometer gestoken, welks buis door een caoutchouc kruk heen ging, die zoo groot was, dat zij juist de opening van het cilindervormige kleine vat sloot. Het groote vat werd daarop met water gevuld en dan het geheel door eene onder den toestel geplaatste lamp verwarmd. Om de geheele massa van het water dezelfde temperatuur te doen aannemen, werd het onophoudelijk in beweging gehouden. Nadat nu de vloeistof de verlangde temperatuur verkregen had, werd de toestel, die op rollen kon voortbewogen worden, en van een dubbel bordpapier scherm voorzien was, om uitstraling van warmte naar den calorimeter te vermijden, tot den calorimeter genaderd, en wanneer het omgebogen gedeelte van de buis zich juist voor de in den moffel stekende glazen buis bevond, werd de kraan geopend, en zooveel vloeistof als men verkoos, in de buis gelaten, waarna de kraan gesloten en de toestel verwijderd werd.

Het spreekt van zelf dat men met dezen zelfden toestel op dezelfde wijs met zuiver gedestilleerd water werkende, de waarde van de schaaldeelen in caloriën kan bepalen.

Noemt men weër het aantal grammen water  $a$ , de temperatuur na verwarming  $T$ , na afkoeling  $t$ , het aantal schaaldeelen, dat de kwik is vooruitgegaan  $b$ , dan is

$$x = \frac{a(T - t)}{b}$$

het aantal caloriën, dat door den vooruitgang van ééne streep wordt aangewezen.

Zoo handelende vond ik voor de waarde van  $x$

2,224

2,223

2,206

Midden 2,218.

Dit getal heb ik nu voortaan als het juiste aangenomen, in plaats van 2,060 van v. d. STADT, dat verkregen was volgens de methode van FAVRE en SILBERMANN door middel van koking van het water in pipetten, die van eene zoodanige gedaante waren, dat men door omdraaijing daarvan het water in de buis kon laten loopen. Bij deze wijze van handelen kan het zeer ligt gebeuren, dat het water niet juist bij de temperatuur van het kookpunt in de buis komt, of wel door dampontwikkeling te groote verwarming te weeg brengt, al hetgeen grooten invloed op de uitkomst kan uitoefenen.

Op de hierboven beschreven wijze heb ik de spec. w. bepaald van suikeroplossing en van verscheidene zoutoplossingen bij verschillenden graad van concentratie. Voor ik de uitkomsten geef, zal ik door een voorbeeld de berekening ophelderen.

Eene suikeroplossing van 1 deel suiker in 4,4 deelen water, gaf de volgende getallen:

|                                    | Aflezing in strepen. | Waarde in strepen volgens calibratie. |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Stand der kwikzuil na de proef . . | 327,2                | 322,1                                 |
| ” ” ” voor de proef .              | 19,5                 | 19,5                                  |
| Voortgang van de kwik in strepen   | 302,6.               |                                       |

Dus  $302,6 \times 2,218 = 671,1668$  caloriën.

Temp. na verhitting  $68^{\circ},6$ . Verbet. v. h. nulpunt  $0,16 = 68^{\circ},44$   
 Temp. na afkoeling  $8^{\circ},2$ . " " "  $0,08 = 8^{\circ},12$   
 Afgegeven  $60^{\circ},32$ .

Gewigt van buis, bekersglas en oplossing  $57,236$  gram.  
 " " buis en bekersglas  $45,747$  "  
 Gewigt der oplossing  $11,489$  "

Dus  $\frac{671,1668}{60,32 \times 11,489} = 0,9685$  was de spec. w. der suikeroplossing.

Vervolgens heb ik verondersteld, dat water en zout (hier suiker) met hunne eigene spec. w. in de oplossing voorkwamen, en op deze wijze, de spec. w. van water natuurlijk gelijk 1 stellende, de spec. w. van het zout berekend, op de wijze zooals uit onderstaand voorbeeld voor dezelfde suikeroplossing als hier boven blijkt.

$\frac{11,489}{5,4} = 2,128$  gram was de hoeveelheid suiker in oplossing;

$11,489 - 2,128 = 9,361$  gram water was dus aanwezig. Deze  $60^{\circ},32$  verwarmd geven  $9,361 \times 60,32 = 564,656$  caloriën. Er blijven dus voor eene verwarming van  $60^{\circ},32$  van  $2,128$  gram suiker  $671,167 - 564,656 = 106,511$  caloriën

dus  $\frac{106,511}{2,128 \times 60,32} = 0,8298$

zou dan de spec. w. van de suiker zijn, als water en suiker met hunne eigene spec. w. in oplossing traden. Op de boven verklaarde wijze zijn nu de tabellen zamengesteld, die ik hier achter laat volgen.



I. OPLOSSING VAN RIETSUIKER  $C_{12}H_{22}O_{11}$  <sup>1)</sup>.

| Deelen water<br>op 1 deel<br>zout (suiker). | Temperat.<br>na<br>verwarming. | Temperat.<br>na<br>afkoeling. | Spec. w. der<br>oplossing. | Gemiddeld. | Berekende<br>sp. w. van het<br>zout (suiker). | Gemiddeld. |
|---|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------|---|------------|
| 4,400                                       | 68°,44                         | 8°,12                         | 0,9685                     | 0,9641     | 0,8298  | 0,8063     |
|   | 72,04                          | 8,52                          | 0,9598                     |            | 0,7828  |            |
| 2,527                                       | 66,84                          | 7,82                          | 0,8985                     | 0,8993     | 0,6420  | 0,6449     |
|   | 72,24                          | 8,12                          | 0,9001                     |            | 0,6479  |            |
| 1,756                                       | 47,14                          | 5,52                          | 0,8361                     | 0,8309     | 0,5484  | 0,5340     |
|   | 70,64                          | 5,72                          | 0,8257                     |            | 0,5196  |            |
| 0,7496                                      | 64,34                          | 12,92                         | 0,7084                     | 0,7082     | 0,4900  | 0,4858     |
|   | 59,04                          | 12,92                         | 0,7157                     |            | 0,5027  |            |
|   | 59,34                          | 13,32                         | 0,7003                     |            | 0,4667  |            |
|   | 89,44                          | 14,22                         | 0,6993                     |            | 0,4639  |            |
|   | 82,14                          | 14,32                         | 0,7174                     |            | 0,5056  |            |
| 0,4046                                      | 67,44                          | 11,72                         | 0,6188                     | 0,6177     | 0,4645  | 0,4630     |
|   | 76,42                          | 12,32                         | 0,6146                     |            | 0,4587  |            |
|   | 88,44                          | 12,42                         | 0,6196                     |            | 0,4657  |            |

## II. OPLOSSING VAN CHLOORNATRIUM Na Cl.

|       |       |       |        |        |            |        |
|-------|-------|-------|--------|--------|------------|--------|
| 14,77 | 56,07 | 15,02 | 0,9464 | 0,9411 | 0,1547     | 0,1426 |
|       | 54,07 | 15,37 | 0,9358 |        | -0,0121    |        |
| 10    | 52,77 | 17,19 | 0,9069 | 0,9079 | ongeveer 0 |        |
|       | 52,57 | 17,59 | 0,9089 |        |            |        |
| 7,28  | 56,77 | 14,47 | 0,8935 | 0,8896 | 0,1185     | 0,0861 |
|       | 55,07 | 14,72 | 0,8857 |        | 0,0537     |        |
| 5     | 53,27 | 15,62 | 0,8356 | 0,8415 | 0,0138     | 0,0738 |
|       | 50,67 | 11,92 | 0,8383 |        | 0,0299     |        |
|       | 52,67 | 12,37 | 0,8506 |        | 0,1039     |        |
| 3,64  | 54,57 | 15,62 | 0,8115 | 0,8171 | 0,1254     | 0,1515 |
|       | 56,07 | 15,72 | 0,8227 |        | 0,1777     |        |

<sup>1)</sup> De cijfers, verkregen voor de meer geconcentreerde suikeroplossingen

## III. OPLOSSING VAN CHLOORKALIUM K Cl.

| Deelen water op 1 deel zout. | Temperat. na verwarming. | Temperat. na afkoeling. | Spec. w. der oplossing. | Gemiddeld. | Berekende spec. w. van het zout. | Gemiddeld. |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|----------------------------------|------------|
| 13,55                        | 66°,94                   | 12°,12                  | 0,9654                  | 0,9662     | 0,4959                           | 0,5081     |
|                              | 67,14                    | 12,52                   | 0,9670                  |            | 0,5203                           |            |
| 10                           | 69,14                    | 12,32                   | 0,9137                  | 0,9129     | 0,0511                           | 0,0428     |
|                              | 63,94                    | 13,12                   | 0,9122                  |            | 0,0344                           |            |
| 7,5                          | 67,14                    | 13,32                   | 0,8704                  | 0,8668     | -0,1017                          | -0,1322    |
|                              | 66,54                    | 13,27                   | 0,8632                  |            | -0,1627                          |            |

IV. OPLOSSING VAN CHLOORBARYUM  $Ba Cl_2 + 2 H_2 O$ .

|     |       |       |        |        |         |         |
|-----|-------|-------|--------|--------|---------|---------|
| 10  | 67,87 | 17,72 | 0,9264 | 0,9287 | 0,1902  | 0,2159  |
|     | 69,97 | 17,42 | 0,9310 |        | 0,2416  |         |
| 7,5 | 69,77 | 18,07 | 0,8787 | 0,8754 | -0,0308 | -0,0591 |
|     | 68,17 | 18,32 | 0,8721 |        | -0,0875 |         |
| 5   | 68,17 | 18,82 | 0,8318 | 0,8276 | -0,0090 | -0,0340 |
|     | 65,57 | 19,12 | 0,8235 |        | -0,0590 |         |
| 2,5 | 65,67 | 19,02 | 0,7146 | 0,7128 | -0,0013 | -0,0061 |
|     | 64,57 | 19,32 | 0,7111 |        | -0,0110 |         |

V. OPLOSSING VAN SULPHAS NATRICUS  $Na_2 S O_4 + 10 H_2 O$ .

|     |       |       |        |        |        |        |
|-----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 10  | 68,67 | 13,12 | 0,9894 | 0,9837 | 0,8836 | 0,8208 |
|     | 67,27 | 13,47 | 0,9797 |        | 0,7765 |        |
|     | 66,97 | 14,07 | 0,9820 |        | 0,8022 |        |
| 7,5 | 70,77 | 14,07 | 0,9633 | 0,9582 | 0,6878 | 0,6449 |
|     | 69,77 | 14,47 | 0,9532 |        | 0,6020 |        |
| 5   | 68,57 | 15,07 | 0,9283 | 0,9281 | 0,5696 | 0,5685 |
|     | 63,67 | 15,37 | 0,9279 |        | 0,5673 |        |

zijn niet geheel te vertrouwen; omdat deze oplossingen niet zeer snel door de omgebogen buis vloeiden, en daardoor niet juist bij de op den thermometer afgelezen temperatuur in den moffel kwamen.

VI. OPLOSSING VAN SULPHAS KALICUS  $K_2SO_4$ .

| Deelen water<br>op 1 deel<br>zout. | Temperat.<br>na<br>verwarming. | Temperat.<br>na<br>afkoeling. | Spec. w. der<br>oplossing. | Gemiddeld. | Berekende<br>spec. w. van<br>het zout. | Gemiddeld. |
|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------|--|------------|
| 20                                 | 52°,27                         | 14°,27                        | 0,9574                     | 0,9571     | 0,1058                                 | 0,0993     |
|                                    | 59,07                          | 14,57                         | 0,9568                     |            | 0,0928                                 |            |
| 15                                 | 54,37                          | 14,92                         | 0,9311                     | 0,9301     | -0,1027                                | -0,1181    |
|                                    | 54,57                          | 15,27                         | 0,9292                     |            | -0,1325                                |            |
| 10                                 | 53,47                          | 15,57                         | 0,9090                     | 0,9021     | ongeveer 0                             | 0,0759     |
|                                    | 51,07                          | 15,87                         | 0,8953                     |            | 0,1519                                 |            |

VII. OPLOSSING VAN SULPHAS MAGNESII  $MgSO_4 + 7H_2O$ .

|     |       |       |        |        |        |        |
|-----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 10  | 69,84 | 12,52 | 0,9572 | 0,9663 | 0,5228 | 0,6297 |
|     | 55,44 | 12,72 | 0,9755 |        | 0,7367 |        |
| 5   | 68,04 | 11,32 | 0,9317 | 0,9262 | 0,5902 | 0,5572 |
|     | 60,74 | 11,62 | 0,9207 |        | 0,5242 |        |
| 3   | 69,54 | 12,22 | 0,8954 | 0,8918 | 0,5816 | 0,5672 |
|     | 62,84 | 12,52 | 0,8882 |        | 0,5529 |        |
| 1,5 | 71,54 | 13,42 | 0,8170 | 0,8134 | 0,5425 | 0,5337 |
|     | 66,04 | 13,72 | 0,8099 |        | 0,5247 |        |

VIII. OPLOSSING VAN SULPHAS ALUMINICUS  $Al_2(SO_4)_3$ .

|    |       |       |        |        |        |        |
|----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 20 | 52,77 | 19,52 | 0,9911 | 0,9904 | 0,8159 | 0,7995 |
|    | 53,67 | 19,72 | 0,9897 |        | 0,7831 |        |
| 10 | 55,17 | 17,89 | 0,9538 | 0,9562 | 0,4913 | 0,5186 |
|    | 56,87 | 18,19 | 0,9586 |        | 0,5459 |        |
| 5  | 54,07 | 18,74 | 0,9355 | 0,9314 | 0,6133 | 0,5885 |
|    | 56,07 | 19,39 | 0,9273 |        | 0,5637 |        |

IX. OPLOSSING VAN SULPHAS CUPRI  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

| Deelen water<br>op 1 deel<br>zout. | Temperat.<br>na<br>verwarming. | Temperat.<br>na<br>afkoeling. | Spec. w. der<br>oplossing, | Gemiddeld. | Berekende<br>spec. w. van<br>het zout. | Gemiddeld. |
|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------|--|------------|
| 20                                 | 53°,07                         | 11°,22                        | 0,9761                     | 0,9685     | 0,4986                                 | 0,3385     |
|                                    | 49,87                          | 11,52                         | 9,9609                     |            | 0,1784                                 |            |
| 10                                 | 52,37                          | 12,17                         | 0,9387                     | 0,9423     | 0,3255                                 | 0,3686     |
|                                    | 49,77                          | 12,52                         | 0,9452                     |            | 0,3951                                 |            |
|                                    | 50,07                          | 12,72                         | 0,9431                     |            | 0,3852                                 |            |
| 5                                  | 52,57                          | 13,42                         | 0,9029                     | 0,8967     | 0,4177                                 | 0,3805     |
|                                    | 52,07                          | 13,72                         | 0,8905                     |            | 0,3432                                 |            |
| 3                                  | 51,27                          | 14,57                         | 0,8493                     | 0,8503     | 0,3971                                 | 0,4011     |
|                                    | 51,67                          | 14,92                         | 0,8458                     |            | 0,3830                                 |            |
|                                    | 50,87                          | 13,52                         | 0,8559                     |            | 0,4232                                 |            |

X. OPLOSSING VAN SULPHAS ZINCI  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

|    |       |       |        |        |        |        |
|----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 10 | 64,07 | 19,49 | 0,9563 | 0,9560 | 0,5192 | 0,5166 |
|    | 61,07 | 19,49 | 0,9558 |        | 0,5140 |        |
| 6  | 61,17 | 18,99 | 0,9362 | 0,9311 | 0,4912 | 0,4868 |
|    | 59,87 | 19,14 | 0,9261 |        | 0,4825 |        |
| 5  | 50,67 | 18,54 | 0,9056 | 0,9102 | 0,4336 | 0,4615 |
|    | 55,57 | 18,74 | 0,9149 |        | 0,4894 |        |
| 3  | 55,47 | 18,79 | 0,8529 | 0,8554 | 0,4118 | 0,4216 |
|    | 60,97 | 19,09 | 0,8579 |        | 0,4314 |        |

XI. OPLOSSING VAN NITRAS NATRICUS  $\text{NaNO}_3$ .

|    |       |       |        |        |        |        |
|----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 10 | 66,64 | 11,92 | 0,9369 | 0,9422 | 0,3057 | 0,3693 |
|    | 67,14 | 12,17 | 0,9414 |        | 0,3559 |        |
|    | 63,44 | 11,52 | 0,9482 |        | 0,4463 |        |

XII. OPLOSSING VAN NITRAS KALICUS  $\text{KNO}_3$ .

| Deelen water<br>op 1 deel<br>zout. | Temperat.<br>na<br>verwarming. | Temperat.<br>na<br>af koeling. | Spec. w. der<br>oplossing. | Gemiddeld. | Berekende<br>spec. w. van<br>het zout. | Gemiddeld. |
|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------|--|------------|
| 20                                 | 60°,57                         | 11°,52                         | 0,9511                     | 0,9472     | -0,0275                                | -0,1102    |
|                                    | 63,57                          | 11,92                          | 0,9432                     |            | -0,1929                                |            |
| 10                                 | 62,07                          | 10,82                          | 0,9172                     | 0,9143     | 0,0892                                 | 0,0457     |
|                                    | 64,47                          | 11,12                          | 0,9113                     |            | 0,0022                                 |            |
| 5                                  | 67,47                          | 12,52                          | 0,8687                     | 0,8685     | 0,2120                                 | 0,2144     |
|                                    | 63,87                          | 12,82                          | 0,8684                     |            | 0,2169                                 |            |

## XIII. OPLOSSING VAN ACETAS NATRICUS.

|    |       |       |        |        |        |        |
|----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 20 | 56,97 | 19,37 | 0,9738 | 0,9736 | 0,5546 | 0,4462 |
|    | 51,87 | 19,52 | 0,9684 |        | 0,3377 |        |
| 10 | 54,47 | 17,17 | 0,9552 | 0,9540 | 0,5075 | 0,5168 |
|    | 53,07 | 18,57 | 0,9528 |        | 0,5261 |        |
| 5  | 56,97 | 18,92 | 0,9269 | 0,9224 | 0,5616 | 0,5787 |
|    | 54,87 | 19,27 | 0,9180 |        | 0,5958 |        |

## XIV. OPLOSSING VAN ACETAS PLUMBI.

|       |       |       |        |        |        |        |
|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 20    | 53,67 | 12,12 | 0,9659 | 0,9631 | 0,2842 | 0,2259 |
|       | 53,47 | 12,12 | 0,9604 |        | 0,1677 |        |
| 10    | 55,77 | 11,32 | 0,9287 | 0,9285 | 0,2156 | 0,2130 |
|       | 51,87 | 11,27 | 0,9282 |        | 0,2105 |        |
| 7,372 | 50,97 | 10,27 | 0,9046 | 0,8991 | 0,2015 | 0,1548 |
|       | 48,67 | 10,47 | 0,8935 |        | 0,1080 |        |
| 5     | 53,97 | 10,67 | 0,8807 | 0,8773 | 0,2844 | 0,2637 |
|       | 52,07 | 10,92 | 0,8855 |        | 0,3129 |        |
|       | 49,57 | 11,27 | 0,8657 |        | 0,1939 |        |

Uit de bovenstaande getallen blijkt, dat de spec. w. van eene zoutoplossing afneemt als de graad van concentratie toeneemt; iets wat wel te verwachten was, daar het zout steeds eene kleinere spec. w. dan het water heeft, en dus naar alle waarschijnlijkheid de oplossing eener kleinere spec. w. moest hebben, naarmate er meer zout in aanwezig was. Tevens blijkt echter, dat er geene bepaalde verhouding schijnt te bestaan tusschen de vermindering in spec. w. en de vermeerdering van de hoeveelheid zout in de oplossing. A priori dacht ik, dat, wanneer men b. v. het gemiddelde nam van de sp. w. van eene oplossing van 10 deelen water op 1 deel zout en van eene van 5 deelen water op 1 deel zout; men de spec. w. van eene oplossing van 7,5 deel water op 1 deel zout zou krijgen. Zoo als men uit de tabellen zien kan, komt dit voor sommige oplossingen vrij wel uit; voor andere niet. Wanneer men dit dus niet aan fouten van het experiment of van de methode wil toeschrijven, moet men het er voor houden, dat deze regelmaat bij sommige zoutoplossingen voorkomende eene toevallige is, en dat er geene bepaalde verhouding tusschen de vermindering in spec. w. en de vermeerdering van het zout bestaat. Wat de getallen betreft, gevonden voor de spec. w. van het zout in de oplossing, berekend op de boven verklaarde wijze; wel verre van ongeveer hetzelfde getal te vinden bij oplossingen van verschillenden graad van concentratie, loopen deze getallen sterk uiteen. Ik kom dus hieruit tot de conclusie, dat men niet kan zeggen, dat het zout en water qua tales met eene eigen spec. w. in oplossing zijn; maar dat er zoodanige werkingen tusschen deze twee stoffen plaats grijpen, dat de spec. w. verandert met den graad van concentratie. Uit de tabel-

len bemerkt men ook, dat de getallen, gevonden voor de op boven vermelde wijze berekende spec. w. van het zout voor eene zoutoplossing van denzelfden concentratiegraad dikwijls zeer verschillend zijn; terwijl het toch evident is, dat zij werkelijk dezelfde moeten zijn. De reden hiervan ligt voor de hand. Wanneer men de wijze nagaat, waarop die getallen verkregen zijn, zal men zien, dat daarbij de waarde van de spec. w. van het water zuiver gelijk 1 is aangenomen; zoodat de geheele font der waarneming zich concentreert op het aantal calorïën, dat men op dergelijke wijze vindt voor het zout, dat slechts een klein gedeelte der oplossing uitmaakt; waardoor men natuurlijk soms voor de spec. w. van dat zout zeer uiteenlopende getallen moet verkrijgen; daar de getallen voor de spec. w. der oplossing gevonden, dikwijls nog al uiteenloopen; a fortiori dus ook de getallen, waarover wij spreken; daar deze uit de andere berekend worden.

Terwijl ik nog bezig was met het bepalen van de spec. w. van verschillende zoutoplossingen, had ik het plan opgevat, om te trachten door middel van de specifieke warmte tot de al of niet geldigheid van de wet van BERTHOLLET te concluderen. — Deze geleerde was namelijk zoo als bekend is, de meening toegedaan, dat, wanneer bij menging van twee neutrale zouten geen neêrslag ontstaat, dan alle vier de mogelijke zouten in oplossing gevormd worden. — Deze stelling, vooral door de proeven van VON THAN zeer waarschijnlijk gemaakt, is echter nog verre van algemeen aangenomen te zijn, en heeft zelfs niet lang geleden nog ernstige tegenspraak ondervonden.

Ik ging van de veronderstelling uit, dat er mogelijkheid bestond, wanneer twee oplossingen van zouten, die niet

chemisch op elkaâr kunnen werken, dus waarbij zuur of basis dezelfde zijn, gemengd worden, de spec. w. van het mengsel het gemiddelde was van die der beide bestanddeelen. — Werd dit gevonden, dan had ik natuurlijk ook het middel om te weten te komen, of de stelling van BERTHOLLET waar was; want wanneer ik dan van verschillende zouten, die wel op elkaâr konden werken de spec. w. afzonderlijk bepaald had, kon ik de spec. w. van een mengsel van die zouten bepalende, zien, of deze al dan niet het gemiddelde van die der samenstellende deelen was. — Was het eerste het geval, dan waren er slechts twee zouten in oplossing; toonde de uitkomst het laatste, dan was de wet van BERTHOLLET juist.

Toen ik echter eenigzins verder gevorderd was met het bepalen van de sp. w. van verschillende zoutoplossingen, kon ik a priori zeggen dat ik mijn doel niet zou bereiken. Wanneer ik toch voor hetzelfde zout gelijke deelen van eene oplossing van 10 deel water op 1 deel zout en van eene van 5 deel water op 1 deel zout bij elkander voegende voor de spec. w. der daaruit ontstane oplossing van 7,5 deel water op 1 deel zout niet het gemiddelde vond van de spec. w. der samenstellende deelen, was het hoogst onwaarschijnlijk, dat ik bij menging van twee verschillende zouten, de wet zou vinden, wier mogelijkheid ik bij mijne redenering had vooropgesteld.

Toen ik dan ook proeven met zoutmengsels nam, bleek het, dat de onderstelde betrekking niet bestond, zoo als men kan nagaan uit de volgende door mij gevonden getallen, waarbij ik steeds gelijke deelen van elke oplossing gebruikt heb.



## Zoutmengsel van:

A. 10 deel water op 1 deel  $K_2SO_4$  en 10 deel water op  
1 deel  $Na_2SO_4 + 10H_2O$ .

| Temp. bij het<br>begin. | Temp. bij het<br>einde. | Spec. w. van het<br>mengsel. | Midden.   |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------|
| 56°,67                  | 18°,84                  | 0,9343                       | } 0,9304. |
| 57°,07                  | 19°,09                  | 0,9266                       |           |

Spec. w. van  $K_2SO_4$  0,9021 }  
" "  $Na_2SO_4 + 10H_2O$  0,9837 } 0,9429.

B. 10 deel water op 1 deel  $K_2SO_4$  en 7,5 deel water op  
1 deel  $Na_2SO_4 + 10H_2O$ .

| Temp. bij het<br>begin. | Temp. bij het<br>einde. | Spec. w. van het<br>mengsel. | Midden.   |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------|
| 52°,27                  | 18°,54                  | 0,9159                       | } 0,9095. |
| 53°,87                  | 18°,89                  | 0,9030                       |           |

Spec. w. van  $K_2SO_4$  0,9021 }  
" "  $Na_2SO_4 + 10H_2O$  0,9582 } 0,9301.

C. 10 deel water op 1 deel  $KCl$  en 10 deel water op  
1 deel  $NaCl$ .

| Temp. bij het<br>begin. | Temp. bij het<br>einde. | Spec. w. van het<br>mengsel. | Midden.   |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------|
| 55°,17                  | 17°,44                  | 0,8977                       | } 0,9006. |
| 53°,97                  | 17°,84                  | 0,9036                       |           |

Spec. w. van  $KCl$  0,9129 }  
" "  $NaCl$  0,9079 } 0,9104.

D. 7,5 deel water op 1 deel  $KCl$  en 14,77 deel water op  
1 deel  $NaCl$ .

| Temp. bij het<br>begin. | Temp. bij het<br>einde. | Spec. w. van het<br>mengsel. | Midden.   |
|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------|
| 52°,77                  | 17°,54                  | 0,8917                       | } 0,8957. |
| 50°,87                  | 17°,94                  | 0,8997                       |           |

Spec. w. van  $KCl$  0,8668 }  
" "  $NaCl$  0,9411 } 0,9040.

E. 10 deel water op 1 deel  $K_2SO_4$  en 10 deel water op 1 deel  $KCl$ .

| Temp. bij het begin.   | Temp. bij het einde. | Spec. w. van het mengsel. | Midden.   |
|------------------------|----------------------|---------------------------|-----------|
| 53°,37                 | 17°,59               | 0,8939                    | } 0,8921. |
| 59°,27                 | 17°,99               | 0,8904                    |           |
| Spec. w. van $K_2SO_4$ |                      | 0,9021                    | } 0,9075. |
| „                      | „ $KCl$              | 0,9129                    |           |

F. 15 deel water op 1 deel  $K_2SO_4$  en 7,5 deel water op 1 deel  $KCl$ .

| Temp. bij het begin.   | Temp. bij het einde. | Spec. w. van het mengsel. | Midden.   |
|------------------------|----------------------|---------------------------|-----------|
| 52°,27                 | 18°,49               | 0,8784                    | } 0,8806. |
| 52°,97                 | 18°,79               | 0,8776                    |           |
| 54°,27                 | 18°,89               | 0,8859                    |           |
| Spec. w. van $K_2SO_4$ |                      | 0,9301                    | } 0,8985. |
| „                      | „ $KCl$              | 0,8668                    |           |

G. 10 deel water op 1 deel  $K_2SO_4$  en 10 deel water op 1 deel  $NaCl$ .

| Temp. bij het begin.   | Temp. bij het einde. | Spec. w. van het mengsel. | Midden.   |
|------------------------|----------------------|---------------------------|-----------|
| 53°,27                 | 17°,99               | 0,8924                    | } 0,8922. |
| 52°,77                 | 18°,34               | 0,8920                    |           |
| Spec. w. van $K_2SO_4$ |                      | 0,9029                    | } 0,9054. |
| „                      | „ $NaCl$             | 0,9079                    |           |

H. 10 deel water op 1 deel  $K_2SO_4$  en 5 deel water op 1 deel  $NaCl$ .

| Temp. bij het begin.   | Temp. bij het einde. | Spec. w. van het mengsel. | Midden.   |
|------------------------|----------------------|---------------------------|-----------|
| 55°,47                 | 18°,39               | 0,8653                    | } 0,8660. |
| 52°,67                 | 18°,79               | 0,8667                    |           |
| Spec. w. van $K_2SO_4$ |                      | 0,9021                    | } 0,8718. |
| „                      | „ $NaCl$             | 0,8415                    |           |

Uit de gevonden getallen blijkt, dat de spec. w. van een mengsel van verschillende zoutoplossingen kleiner is dan de gemiddelde spec. w. van de samenstellende deelen; zoodra daarbij krachten, van welken aard dan ook, in het spel komen, waardoor de verschillende oplossingen op elkaar werken. Merkwaardig is het dat voor mengsels van andere vloeistoffen, zoo als water, alkohol, aether, zwavelkoolstof, enz., door BUSSY en BUIGNET juist het tegenovergestelde gevonden is. Het resultaat hunner proeven met mengsels van deze verschillende stoffen, was, dat de spec. w. van het mengsel op ééne enkele uitzondering na, altijd grooter is dan het gemiddelde van de spec. w. der samenstellende deelen.

Tot hiertoe hebben zich mijne proeven uitgestrekt. Gaarne had ik er meer bij gevoegd, en ook sommige overgedaan, waarvan ik de uitkomsten niet geheel vertrouwde; maar de tijd daartoe heeft mij ten eenen male ontbroken. Onder de zoutoplossingen, waarmede door mij is geëxperimenteerd, bevinden zich enkele, waarvan ook PERSON de spec. w. bepaald heeft, en wel de navolgende:

OPLOSSING VAN NITRAS NATRICUS  $\text{NaNO}_3$ .

| Deelen water op<br>1 deel zout. | Sp. w. volgens<br>PERSON. |           | Sp. w. volgens mijne<br>onderzoekingen. |           |
|---------------------------------|---------------------------|-----------|---|-----------|
|                                 |                           | Midden.   |   | Midden.   |
| 10                              | 0,9184                    | } 0,9214. | 0,9369                                  | } 0,9422. |
|                                 | 0,9243                    |           | 0,9414                                  |           |
|                                 |                           |           | 0,9482                                  |           |

OPLOSSING VAN NITRAS KALICUS  $\text{KNO}_3$ .

|    |        |           |        |           |
|----|--------|-----------|--------|-----------|
| 20 | 0,9520 | } 0,9530. | 0,9511 | } 0,9472. |
|    | 0,9541 |           | 0,9432 |           |
|    |        |           |        |           |

| Deelen water op<br>1 deel zout. | Sp. w. volgens<br>PERSON. | Midden.   | Sp. w. volgens mijne<br>onderzoekingen. | Midden.   |
|---------------------------------|---------------------------|-----------|---|-----------|
| 10                              | 0,9152<br>0,9192          | } 0,9172. | 0,9172<br>0,9113                        | } 0,9143. |
| 5                               | 0,8542                    |           | 0,8687<br>0,8684                        |           |

OPLOSSING VAN CHLOORNATRIUM Na Cl.

|       |                  |           |                  |                  |
|-------|------------------|-----------|------------------|------------------|
| 14,77 | 0,9286<br>0,9291 | } 0,9288. | 0,9464<br>0,9358 | } 0,9411.        |
| 7,20  | 0,8715<br>0,8738 |           | } 0,8727.        |                  |
| 3,64  | 0,8032<br>0,7996 | } 0,8014. |                  | 0,8115<br>0,8227 |

Wanneer men aanneemt, dat de waarden door PERSON volgens zijne compensatie-methode, vroeger vermeld, gevonden, juist zijn, dan is mijne grootste afwijking ruim 2%, en dit wel bij Na N O<sub>3</sub>, eene stof, waarmede ik reeds kort na den aanvang mijner proeven geëxperimenteerd heb, toen ik nog weinig oefening had verkregen. Als men nu rekent, dat de uitkomsten voor eene zelfde oplossing bij mijne proeven gemiddeld 1% uiteenloopen, dan is het verschil met PERSON niet zeer groot. Ik ben door mijne proeven tot het besluit gekomen, dat mijne methode, wat gemakkelijkerheid betreft, verre de voorkeur verdient boven de andere, terwijl ze echter in naauwkeurigheid voor de beide andere onderdoet. Evenwel voor onderzoekingen, waar slechts een zekere graad van naauwkeurigheid noodig is, is zij zeker aan te bevelen. Zij is echter niet geheel van fouten vrij te pleiten. Het omgebogen eind der buis, dat buiten den vroe-

ger beschreven toestel uitsteekt, zal zeker niet volmaakt dezelfde temperatuur hebben als de vloeistof; deze zal dus, door dat gedeelte der buis heenvloeiende, eenigzins in temperatuur verlaagd worden, en de kwik in den calorimeter zal dus minder verwarmd en uitgezet worden, dan het geval moest zijn. Verder werd de eindtemperatuur van de vloeistof bepaald, door den thermometer in den tweeden moffel te plaatsen; en de vraag was, of men mogt aannemen dat deze dezelfde temperatuur als de vloeistof had; eenige proeven hebben echter aangetoond, dat het verschil zeer gering was. In de derde plaats moet er goed gezorgd worden, dat het kwik in den calorimeter voor de proef dezelfde temperatuur heeft als de omgevende buitenlucht; dewijl anders de kwikzuil bij het begin der proef voor- of achteruitgaat; waardoor niet het juiste aantal strepen wordt aangegeven, dat aan eene bepaalde verwarming beantwoordt. Eindelijk heeft men te doen met een bedekten calorimeter, en ofschoon het verlies in warmte zeker niet groot is, blijft het echter de vraag, in hoeverre dit kan verwaarloosd worden; daar men het niet even als bij een naakten calorimeter in rekening kan brengen.

De tijd heeft mij ontbroken om na te gaan, of ook aan een of meer dezer gebreken op de eene of andere wijze kon worden te gemoet gekomen.

Ik wil hier ten slotte nog even doen opmerken, dat ik met den toestel van FAVRE en SILBERMANN, uitkomsten verkregen heb, die gemiddeld slechts 1% uiteenloopen; eene nauwkeurigheid, voor zoover ik weet met dat werktuig tot nog toe niet bereikt.

---



STELLINGEN.

STELLINGEN.

I. De aard van de verhouding van de massa's en de warmte die zij ontwikkelen.

II.

De verhouding van de specifieke warmte van vaste lig-  
chamen te de methode der metingen te verkrijgen boven die  
van de vloeistoffen.

III.

De methode van de warmte berekening, middel voor de  
bepaling van de warmte.

STELLINGMA



## STELLINGEN.

---

### I.

In eene zoutoplossing zijn zout en water niet qua tales aanwezig.

### II.

Bij het bepalen van de specifieke warmte van vaste lichamen is de methode der mengsels te verkiezen boven die der afkoeling.

### III.

Het kookpunt is geen juist herkenningmiddel voor de zuiverheid eener stof.

## IV.

De specifieke warmte kan ons welligt antwoord geven op de vraag, of de tot nog toe als enkelvoudig beschouwde lichamen werkelijk elementen zijn.

## V.

De theorie van DUFOR over het springen van stoomketels is waarschijnlijk juist.

## VI.

De theorie van den aardstroom bij de electriche telegraphen is gevallen.

## VII.

Electriciteit kan geen gewone trillende beweging zijn.

## VIII.

Ten onregte beweert SAIGBY (*La physique moderne*, page 16) dat inertie en zwaartekracht met elkander in strijd zijn.

## IX.

Het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen pleit voor de theorie van AVOGADRO en omgekeerd.

## X.

De verklaring van de steenkolen-formatie, als uit algen ontstaan, heeft meer waarschijnlijkheid, dan de oudere theorie.

## XI.

Aan het begrip van gelijkheid ligt de ervaring ten grondslag.

## XII.

De wet der moduli is niet voldoende aangetoond.

## XIII.

De formule voor Kiezelzuur is  $\text{Si O}_2$ .

## XIV.

Aan de samenstelling van den grond wordt dikwijls te veel invloed op den groei der planten toegeschreven.

## XV.

De levenskracht heeft evenveel recht van bestaan als alle andere krachten.

## XVI.

De proeven van MAGNUS, door WÜLLNER een ondubbelzinnig

nig bewijs voor de geleidbaarheid van de gassen voor de warmte genoemd, (WÜLLNER. Experimentalphysik. Bd. II. S. 427) bewijzen deze eigenschap niet.

## XVII.

Ten onregte schrijft AGASSIZ het aanwezig zijn van bolletjes water in ijs toe aan het smelten van het ijs door de warmte van de in de bolletjes bevatte lucht.

## XVIII.

Ten onregte beschuldigt men de theorie van DARWIN van materialisme.

## XIX.

Our ideas are very crude as to the precise nature of the change which the motion of heat must undergo, in order to appear as electricity; — in fact, we know, as yet, nothing about it. (TYNDALL.)

## XX.

Bij het onderwijs in de Mechanica is het wenschelijk, Statica en Dynamica niet streng te scheiden.

## XXI.

De bepaling der Regte opklimming van hemellichten met

den Meridiaankijker, en die van hunne Afwijking met den Verticaalcirkel verdient de voorkeur boven de gelijktijdige bepaling dezer grootheden met den Meridiaancirkel.

## XXII.

Eene astronomische opleiding is voor den physicus van belang.

## XXIII.

Toute idée à priori, toute hypothèse n'est bonne, qu'autant qu'on l'accepte à la condition fermement arrêtée de l'abandonner aussitôt que les faits ne seront plus explicables par elle. (POUCHET.)

## XXIV.

De verdeeling van het Hooger, Middelbaar en Lager Onderwijs, zooals die hier te lande bestaat, is de meest rationele.

---

den Meridiaankijl, en die van hante Afwijking met den  
-) verticaalkiel vordient de voorteen boven de reghthoekige  
opaling dezelv gvoeluden met den Meridiaankiel.

XXIII.

Eene autonoomde opleiding is voor den phisicus van  
belang, om zekere red zekere fterke, welke met  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van

Deze afwijking van den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van

XXIV.

De verhouding van den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van

De verhouding van den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van

De verhouding van den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van  
dezelv op den phisicus van den phisicus van

