

DE ELEKTROLYTISCHE DISSOCIATIE

VAN

WATER.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. D. J. KORTEWEG,

Hoogleeraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

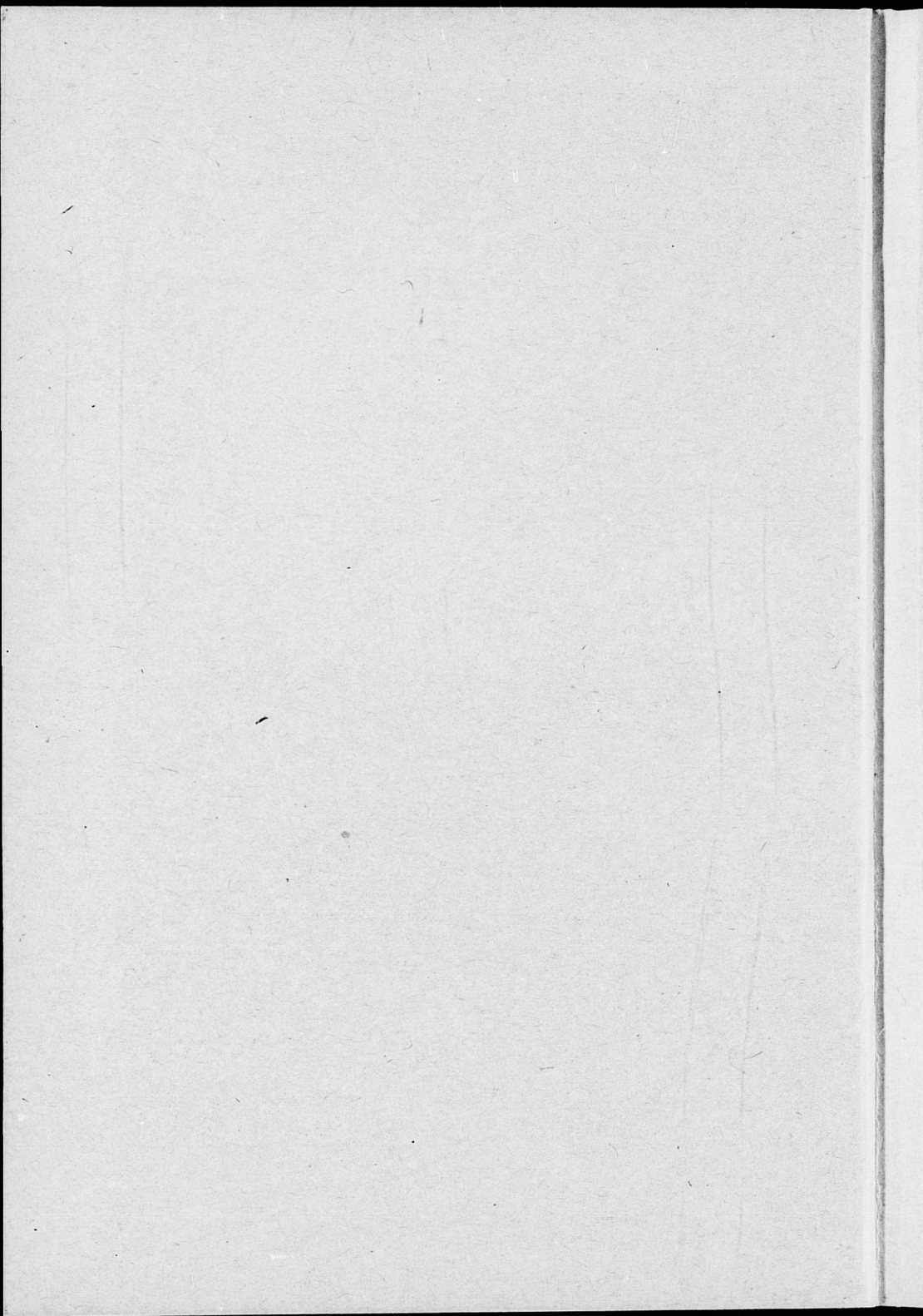
op Zaterdag 25 November 1893, 's namiddags ten 3 $\frac{1}{2}$ uur,

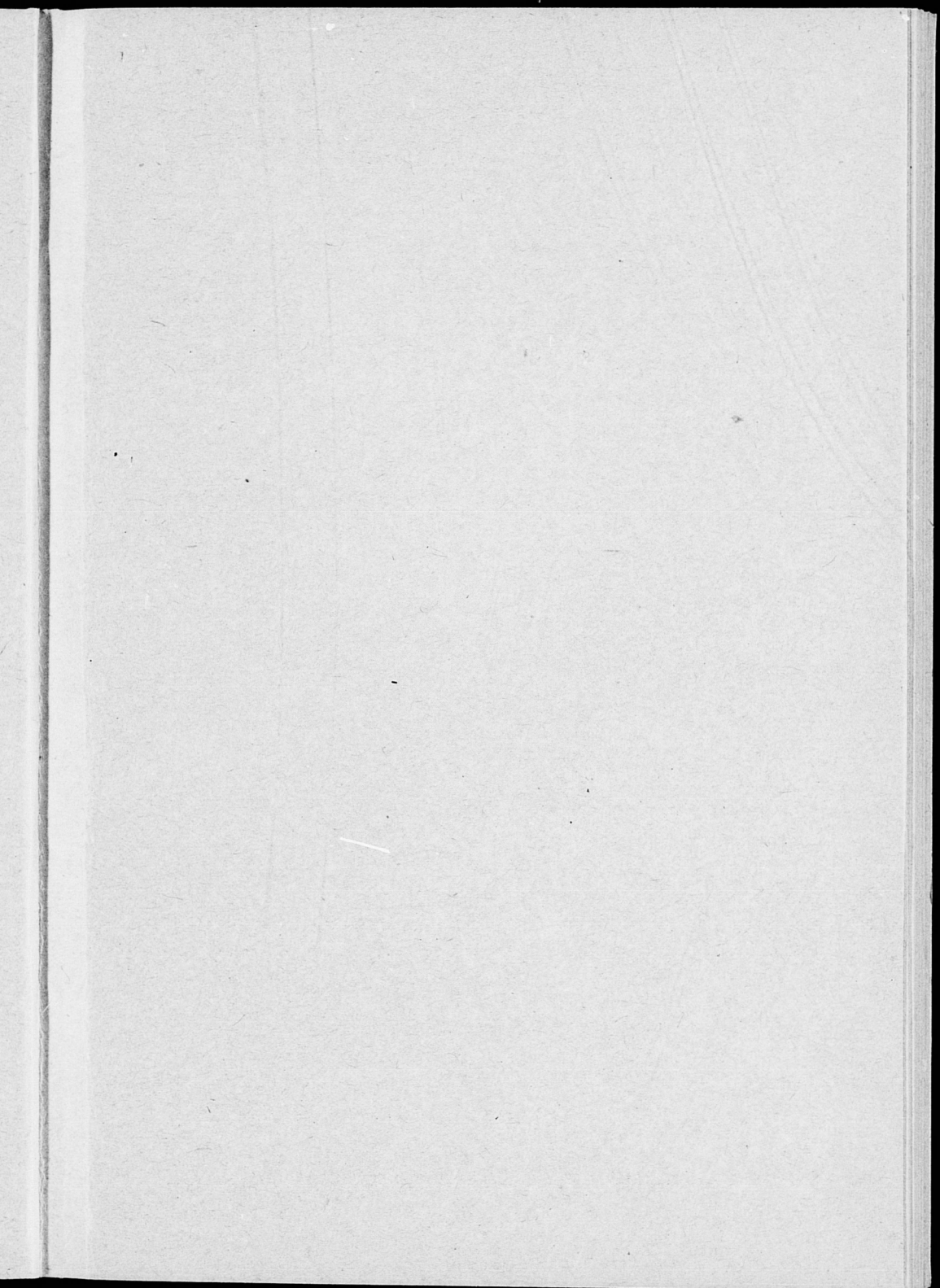
in de Aula van het Universiteitsgebouw,

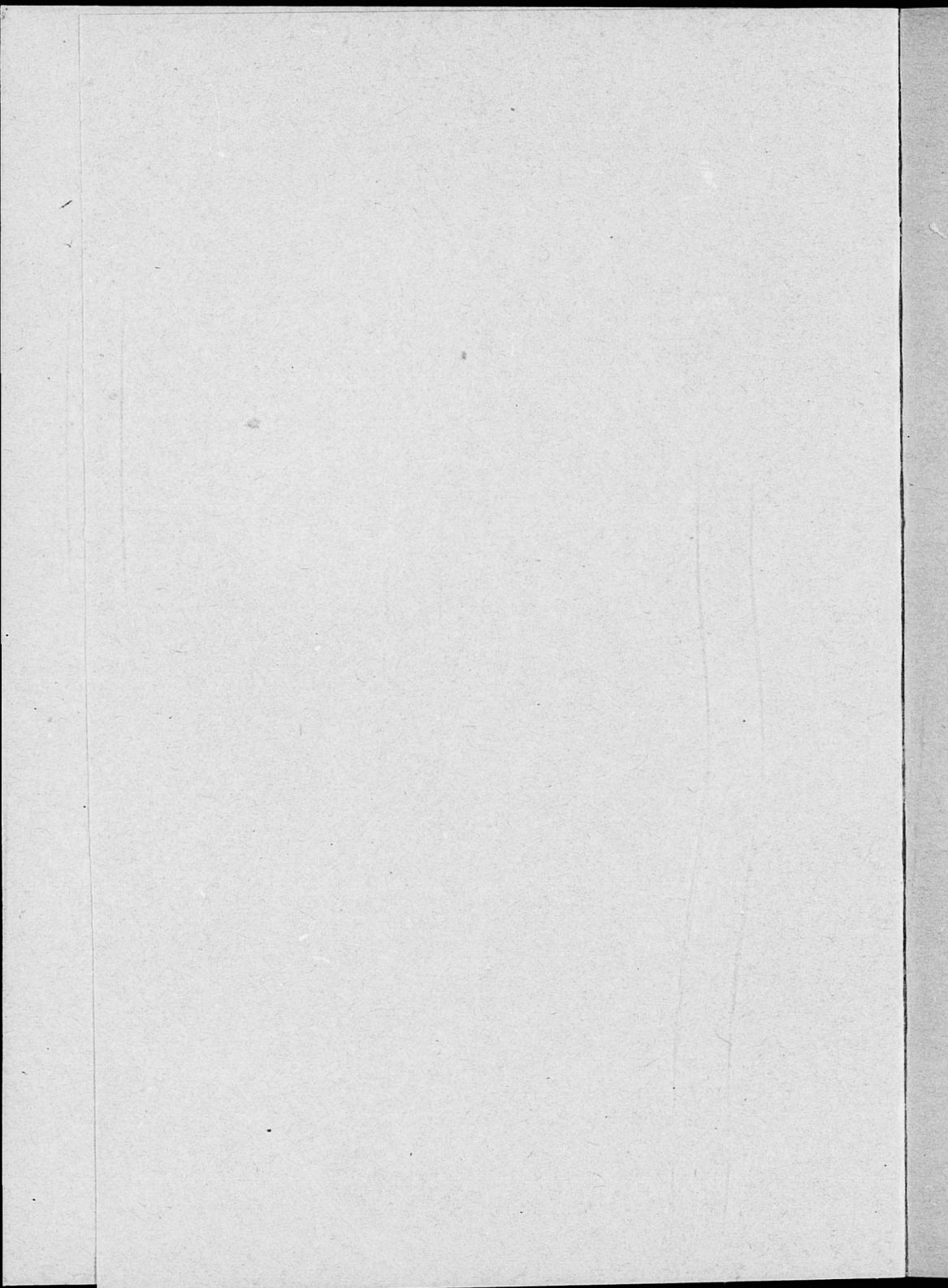
DOOR

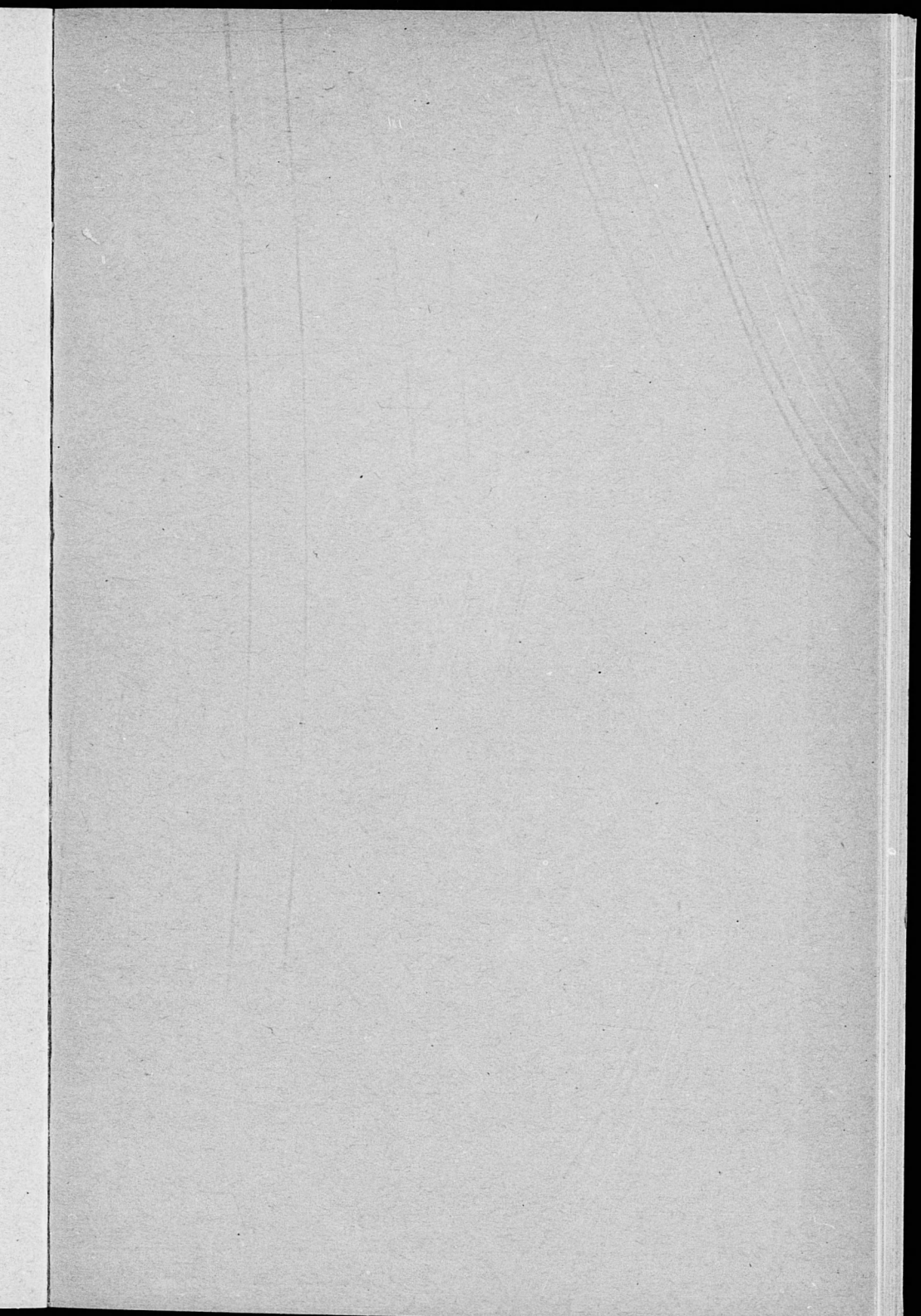
G.U.

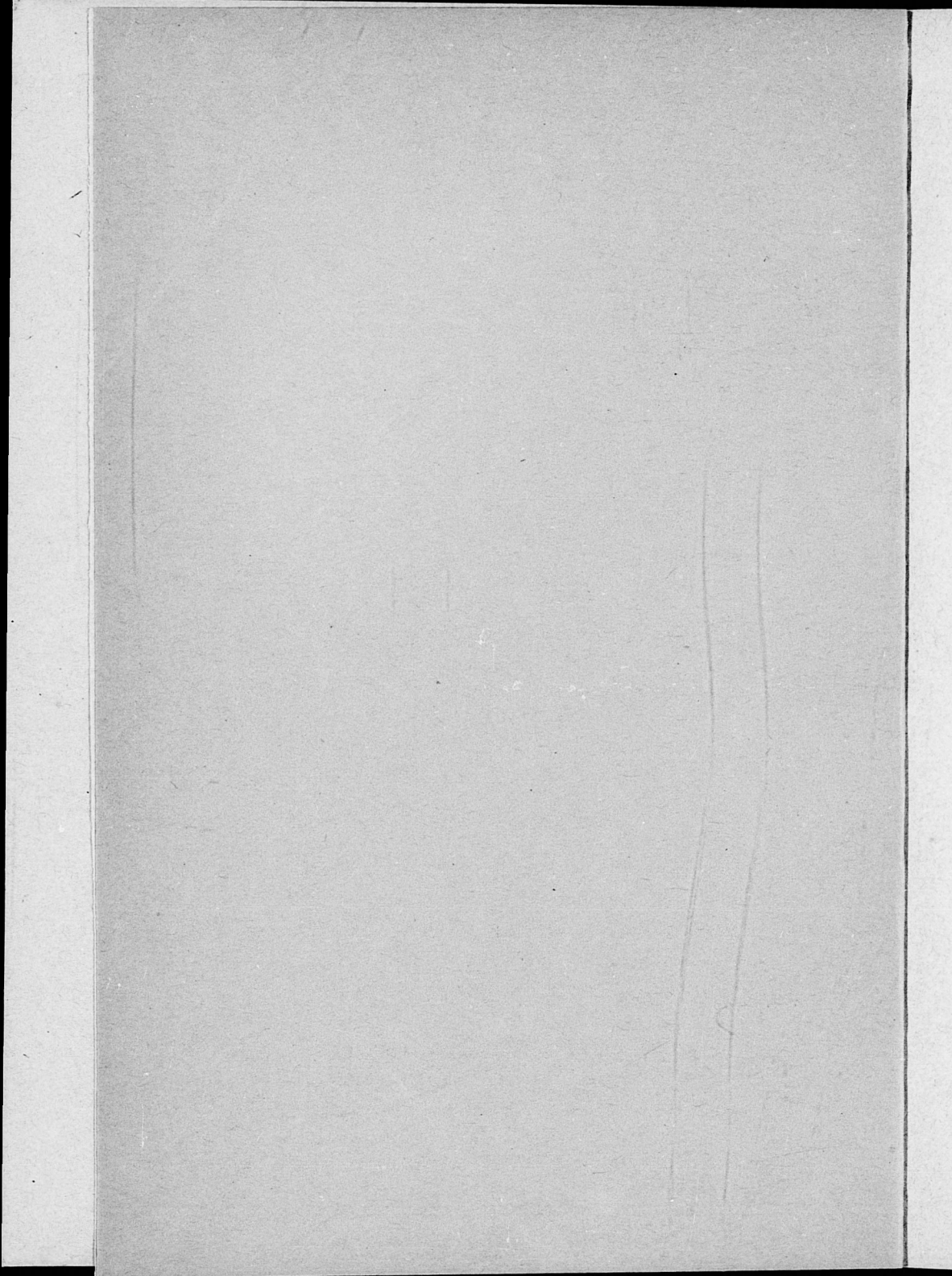
5











J. J. A. WIJS.

DE

ELEKTROLYTISCHE DISSOCIATIE

VAN

WATER.

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



0523 3188

Diss. G. 4.

DE ELEKTROLYTISCHE DISSOCIATIE

VAN

WATER.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. D. J. KORTEWEG,

Hoogleraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

op Zaterdag 25 November 1893, 's namiddags ten 3½ uur,

in de Aula van het Universiteitsgebouw,

DOOR

JACOB JAN ALEXANDER WIJS,

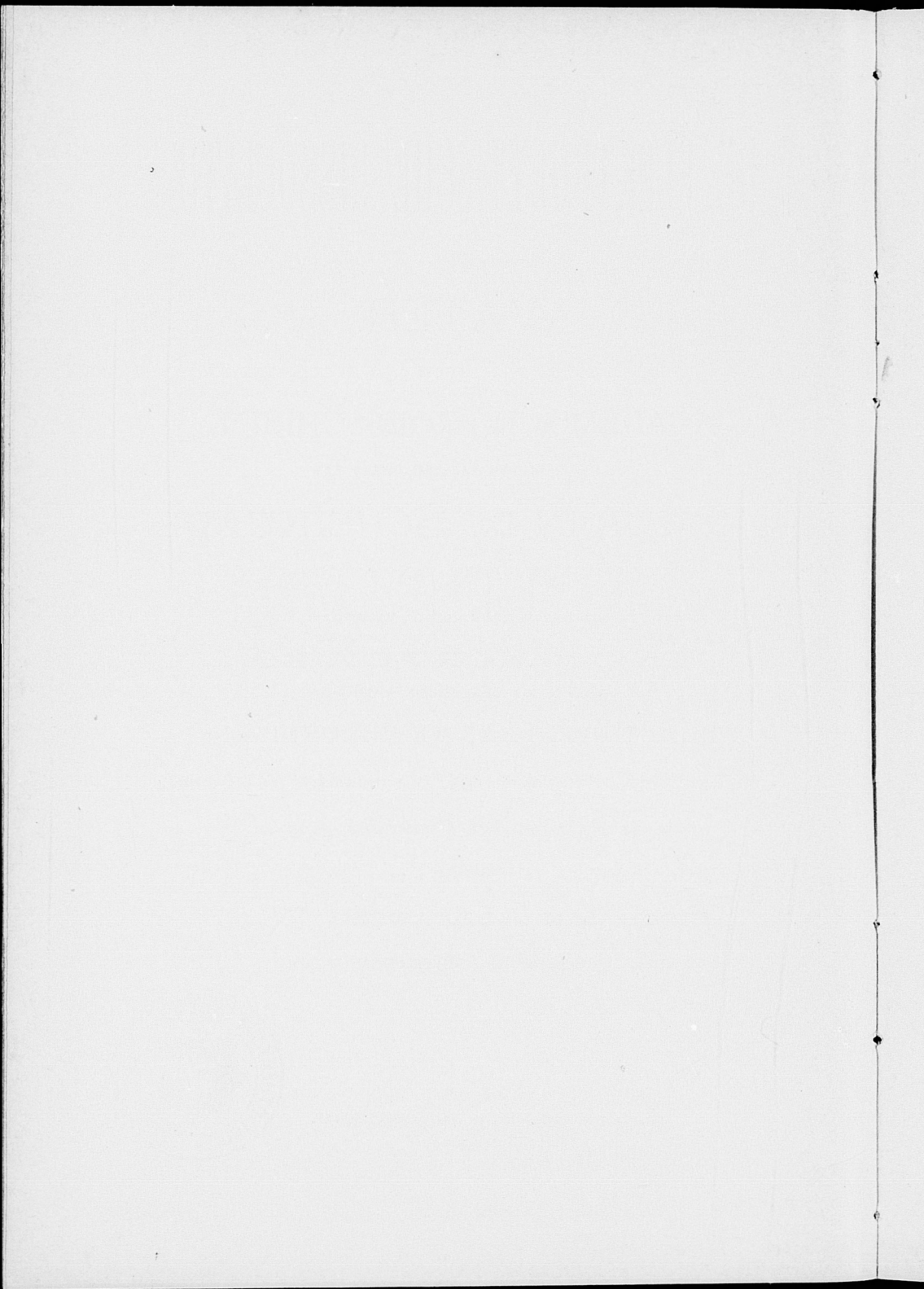
GEBOREN TE AMSTERDAM.

DELFT.

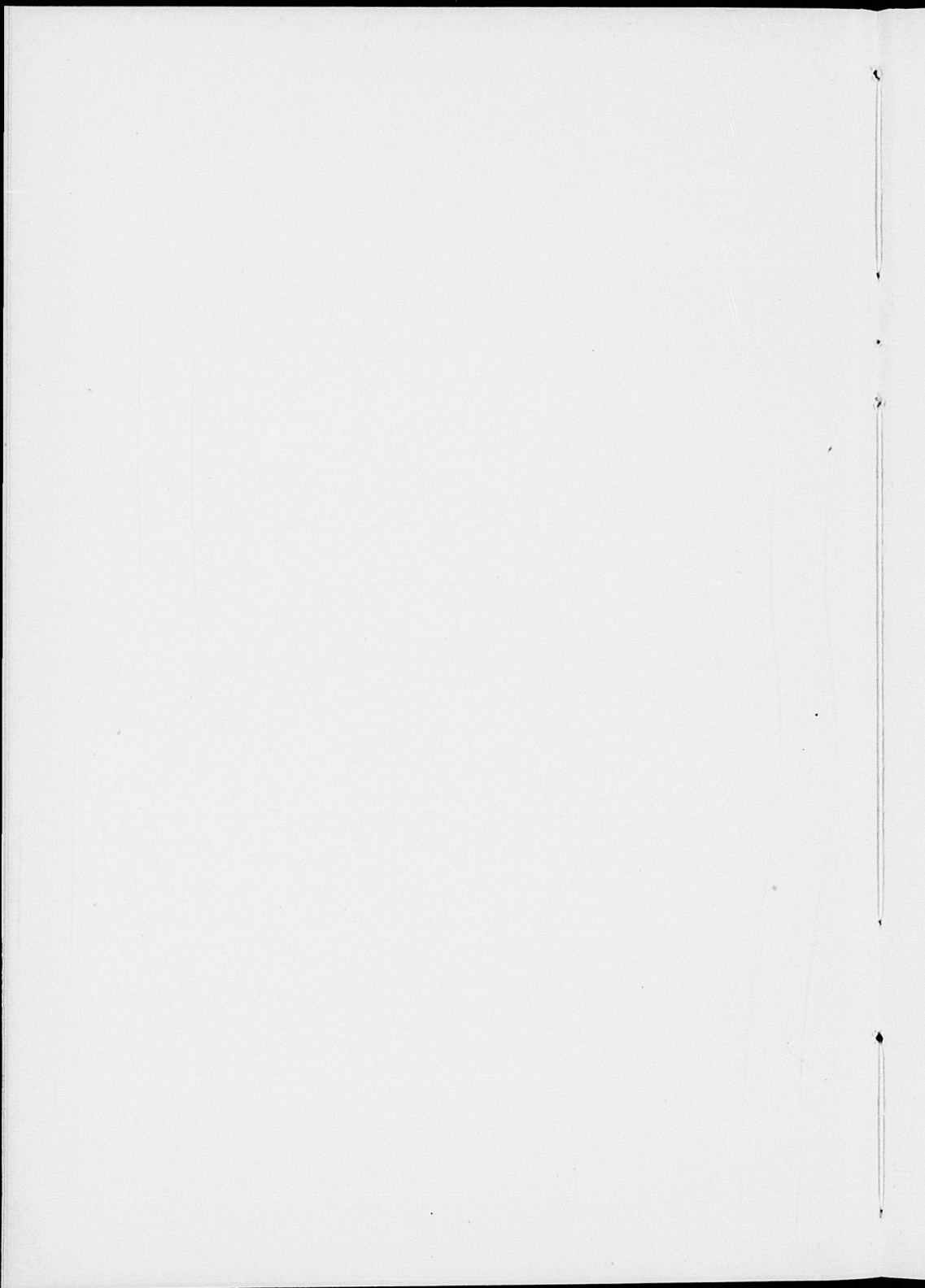
VAN MARKENS DRUKKERIJ-VENNOOTSCHAP.

1893.





AAN MIJNE OUDERS.

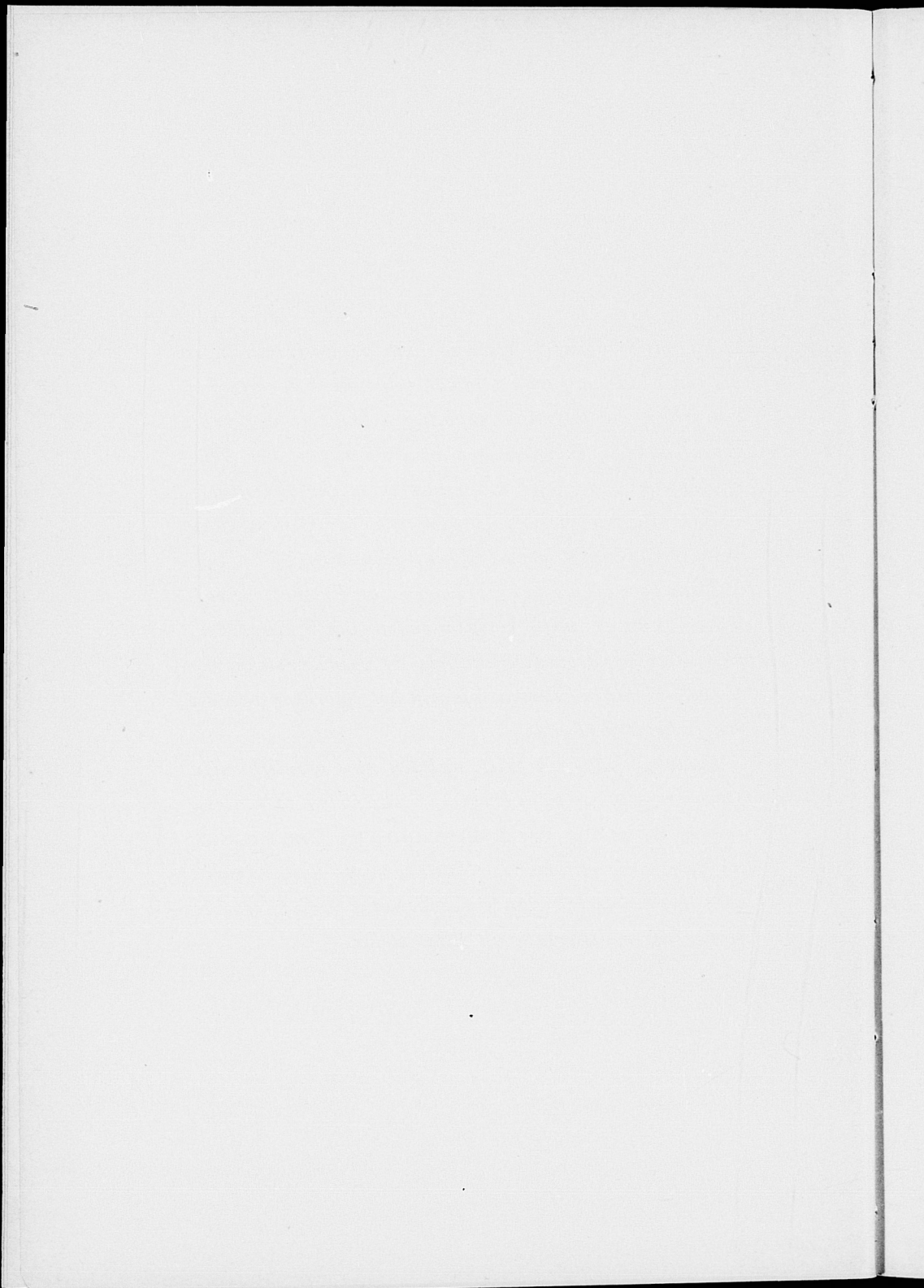


Bij mijn officieel afscheid van de Universiteit, is het mij een aangename plicht mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijne vorming hebben medegewerkt, vooral aan U, Hooggeleerden in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier onderwijs ik mocht bijwonen.

In 't bijzonder jegens U, Hooggeleerde GUNNING en VAN DER WAALS, gevoel ik mij erkentelijk.

Maar bovenal moet ik U, Hooggeachte Promotor, Prof. VAN 'T HOFF mijn welgemeenden dank uitspreken, voor Uwe groote welwillendheid en voor den steun, mij zoowel bij mijne studiën, als bij het bewerken van dit proefschrift verleend.

Eindelijk mag ik niet nalaten hier openlijk mijn oprechten dank en mijn groote erkentelijkheid te betuigen aan de DIRECTIE DER NEDERLANDSCHE OLIEFABRIEK te Delft, die mij met zoo buitengewone vrijgevigheid door het verleenen van een onbepaald verlof, tot het maken dezer dissertatie in staat stelde.



INHOUD.

HOOFDSTUK I.

MOTIVEERING EN OMSCHRIJVING VAN HET DOEL.

- § 1. Inleiding blz. 1.
§ 2. Stand der quaestie bij den aanvang van
de bewerking van het proefschrift „ 3.
§ 3. Doel van het proefschrift „ 8.

HOOFDSTUK II.

AANVANKELIJKE, LATER VERWORPEN

METHODE VAN ONDERZOEK.

- § 1. Uiteenzetting der methode. „ 9.
§ 2. Volgens deze methode verkregen uit-
komsten „ 15.

HOOFDSTUK III.

DEFINITIEVE METHODE VAN ONDERZOEK.

- § 1. Uiteenzetting van den grondslag der
methode „ 20.
§ 2. Mathematische bewijs voor het bestaan
der minimumsnelheid „ 22.
§ 3. Verband tusschen aanvangs- en mini-
mumsnelheid. „ 24.

§ 4.	Benaderende berekening van het verloop der reactie	blz. 26.
§ 5.	Wijze van toepassing der methode.	„ 33.

HOOFDSTUK IV.

DE PROEVEN, EN DE DAARUIT GETROKKEN

CONCLUSIËN.

§ 1.	Uitvoering der proeven	„ 39.
§ 2.	De uitkomsten der proeven	„ 46.
§ 3.	Bepaling van k_1 en berekening van k_2	„ 52.
§ 4.	De dissociatie van water	„ 55.

HOOFDSTUK V.

GELIJKTIJDIGE PUBLICATIËN VAN ANDEREN.

§ 1.	Berekening van k door Ostwald.	„ 60.
§ 2.	Berekening van k door Arrhenius	„ 65.
§ 3.	Berekening van k door Bredig	„ 73.

Stellingen	„ 77.
----------------------	-------

ERRATUM.

Op pag. 79, stelling XI staat redactie, moet zijn
reductie.



HOOFDSTUK I.

Motiveering en omschrijving van het doel.

§ 1. Inleiding.

De vraag, of water als zoodanig den elektrischen stroom al of niet geleidt, is niet nieuw. Tot voor korten tijd was men algemeen de meening toegedaan, dat zuiver water in het geheel niet geleiden zou en wel, omdat men voor de grootte van het waargenomen geleidingsvermogen steeds lager waarde vond, naar mate men zich voor de zuivering meer moeite gaf. Kohlrausch 1) geeft eene samenstelling der door verschillende waarnemers gevonden waarden, en voegt daaraan de zijne toe, die lager is dan een der andere.

Hij destilleerde het water eerst met eenig KMnO_4 en KOH , en daarna met KHSO_4 ; beide keeren gebruikte hij zilveren koelers. Daarna werd het water

1) Ann. Phys. und Chem. Ergänzungsband VIII 1.

zeer langzaam nogmaals gedestilleerd door een platina koeler in een platina ontvanger. Het laagste geleidingsvermogen dat hij in, op deze wijze verkregen, water vond, was 0,71 bij 22° C., wanneer het het geleidingsvermogen van kwikzilver op 10^{10} gesteld wordt.

Later heeft Kohlrausch¹⁾, door destillatie in het luchtledig, water verkregen van een geleidingsvermogen van 0,25 bij 18° C., dat is ongeveer 0,28 bij 25° C.

Natuurlijk is ook deze waarde slechts een bovenste grens voor het mogelijk geleidingsvermogen van zuiver water. Alleen reeds het feit, dat Kohlrausch deze laatste proeven in glazen toestellen deed, zoodat ook het waargenomen geleidingsvermogen in zeer korten tijd sterk toenam, wijst ons op de waarschijnlijkheid, dat in werkelijk zuiver water een nog veel kleinere geleidbaarheid zou moeten worden gevonden.

Na de opstelling der elektrolytische dissociatietheorie heeft de vraag naar het al of niet geleiden der elektriciteit door zuiver water aan belangrijkheid buitengewoon gewonnen.

In 't licht toch dier theorie, komt deze vraag daarop neer, of zuiver water al dan niet elektrolytisch gedissocieerd is, met andere woorden, of al dan niet een gedeelte der moleculen in ionen is gesplitst.

Op 't eerste gezicht zou men kunnen meenen, dat

1) Ann. Phys. und Chemie. XXIV. 48.

die ionen waren H, H en O. Zuurstofatomen als ionen komen evenwel nergens voor en het ligt dus voor de hand als ionen aan te nemen H en OH. Ook de in de chemische litteratuur veelvuldig voorkomende opmerking, dat water als een zeer zwakke basis, of ook als een zeer zwak zuur werken kan, komt, uit het oogpunt der elektrolytische dissociatietheorie, met deze opvatting geheel overeen.

§ 2. Stand der quaestie bij den aanvang van de bewerking van het proefschrift.

De eerste, die de mogelijkheid van eene elektrolytische dissociatie van water uitsprak, was L. Sohncke, in eene verhandeling getiteld: *Die Entstehung des Stroms in der galvanischen Kette*.¹⁾

Hij zegt daar: „Die verdünnte Schwefelsäure besteht aus Molekeln H_2SO_4 und H_2O , sowie aus den Teil-molekeln derselben, nämlich den (+) elektrisch geladenen H_2 und den (—) elektrisch geladenen SO_4 und den ebenfalls (—) geladenen O. Während nämlich reines Wasser überhaupt kaum leitet, und daher der Zahl der in reinem Wasser dissociierten Molekeln nur äusserst gering sein kann, scheint die Anwesenheit von Molekeln H_2SO_4 hierin eine Aenderung hervorzubringen.

Beim Zusammentreffen der Teilmolekel SO_4 mit einer

1) Zeitschr. f. Phys. Chemie. 3. 3.

Molekel H_2O , scheint letzteres leicht zu zerfallen und so zur Entstehung von O und H_2SO_4 Anlass zu geben."

Afgezien van de onjuistheden, wat betreft de wijze van splitsing in ionen en wat betreft de vermeerdering der splitsing door zuur-toevoeging, blijkt duidelijk, dat Sohncke de mogelijkheid, dat zuiver water elektrolytisch gedissocieerde moleculen bevat, inzien en erkent.

Ostwald en Nernst wijzen, in eene verhandeling getiteld: *Ueber freie Ionen*¹⁾, op de onjuistheid van Sohncke's meening, dat in eene verdunde H_2SO_4 -oplossing de SO_4 -ionen met H_2O -moleculen zouden reageeren en O-ionen en H_2SO_4 -moleculen vormen. Zij zeggen: „Auch wissen wir keinen Grund zur Annahme, welche Sohncke macht, dass durch die Gegenwart eines Elektrolyts auch das Wasser in Ionen zu zerfallen disponiert werde." Hieruit blijkt, dunkt mij, duidelijk, dat Ostwald en Nernst toen de waarschijnlijkheid van eene elektrolytische dissociatie van water nog niet erkenden.

Ongeveer een jaar later vinden wij die waarschijnlijkheid duidelijk en juist uitgesproken door Arrhenius, den vader der dissociatietheorie, die te gelijktijd een middel aan de hand doet om de grootte der dissociatie te bepalen.

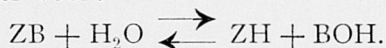
1) Zeitschr. f. Phys. Chemie. 3. 130.

In eene verhandeling getiteld: *Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten*¹⁾, wijdt hij een afzonderlijk hoofdstuk aan de ontleding van zouten door water.

Zouten van zwakke zuren of zwakke basen worden n.l. door water gedeeltelijk ontleed in vrij zuur en vrije basis, die beide natuurlijk, evenals het zout zelf, bovendien elektrolytisch gedissocieerd zijn.

Bij de mathematische behandeling van dit geval neemt hij aan, dat water zelf voor een klein deel gesplitst is in zijne ionen H en OH.

De volgende vergelijking stelt het evenwicht tusschen zout en water voor:



Noemt men V het volume water, waarin een gram-molecuul van het zout is opgelost, en x het gedeelte van het zout, dat door het water ontleed is, dan is, volgens de wet van Guldberg en Waage, gewijzigd naar de elektrolytische dissociatietheorie,

$$d_1 d_4 (1-x) V = d_2 d_3 x^2$$

waarin d_1 , d_2 , d_3 en d_4 de dissociatie-graden van zout, zuur, basis en water voorstellen.

Deze vergelijking tracht Arrhenius nu toe te passen op aniline-acetaat, waarvan Walker²⁾ de geleidbaarheid bij verschillende verdunningen had bepaald. Voor eerste

1) Zeitschr. f. Phys. Chemie. 5. 1.

2) Zeitschr. f. Phys. Chemie. 4. 319.

benadering neemt nu Arrhenius d_1 (den dissociatiegraad van het zout) constant, terwijl d_2 , d_3 en d_4 alle drie omgekeerd evenredig genomen worden aan het totale aantal gedissocieerde moleculen per volume-eenheid. Bij dit laatste aantal worden weer, als benadering, het aantal gedissocieerde moleculen zuur, basis en water verwaarloosd, het wordt dus $\frac{d_1 (1-x)}{V}$.

Dan is dus:

$$d_2 = \frac{K_2 V}{d_1 (1-x)}$$

$$d_3 = \frac{K_3 V}{d_1 (1-x)}$$

$$d_4 = \frac{K_4 V}{d_1 (1-x)}$$

waarin K_2 , K_3 en K_4 de dissociatieconstanten van zuur, basis en water voorstellen.

Dit gecombineerd met de vergelijking:

$$d_1 d_4 (1-x) V = d_2 d_3 x^2$$

geeft:

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{d_1^2 K_4}{K_2 K_3}$$

Nu moeten x en d_1 uit de proeven van Walker berekend worden. Voor die berekening ontbreken verschillende gegevens, waarvoor dus een waarschijnlijke waarde moet worden aangenomen. Zoo is b.v. μ_∞ voor aniline-acetaat niet bekend, maar moet worden berekend uit de bewegingssnelheid (Wanderungsgeschwin-

digkeit) zijner ionen; die van $C_2H_3O_2$ is bekend, die van $C_6H_5NH_3$ niet, maar kan gelijk genomen worden aan die van andere, uit 15 atomen bestaande, ionen. Verder is de dissociatiegraad van aniline-acetaat niet bekend, maar wordt gelijk genomen aan dien van natriumacetaat bij gelijke verdunning.

Daar K_3 , evenmin als K_4 , bekend is, kan niet anders berekend worden dan de verhouding $\frac{K_3}{K_4}$ die dan constant moet worden gevonden.

Uit de gegevens van Walker bij 7 verschillende verdunningen berekent Arrhenius de volgende waarde van $\frac{K_3}{K_4}$.

V	K_3/K_4
12,5	24600
25	24800
50	26100
100	29300
200	30400
400	33200
800	31000
gemiddeld: 28500	

De wijze van berekening en de vele benaderingen en vereenvoudigingen in aanmerking genomen, mag uit deze uitkomst niet worden afgeleid, dat de onderstel-

lingen, waarvan Arrhenius is uitgegaan, onjuist zijn. Ze als bewijs voor hunne juistheid aan te halen, zooals Arrhenius doet, is m.i. ongeoorloofd.

Kunnen wij dus aan deze becijfering van Arrhenius zeer weinig hechten, van veel waarde daarentegen is het feit, dat de waarschijnlijkheid der elektrolytische dissociatie van water wordt uitgesproken en de groote beteekenis daarvan wordt in het licht gesteld.

§ 3. Doel van het proefschrift.

Het doel van dit proefschrift was nu tweeledig:

1^o. Het bewijs te leveren, dat water elektrolytisch gedissocieerd is.

2^o. De grootte der dissociatie te bepalen.

HOOFDSTUK II.

Aanvankelijke, later verworpen methode van onderzoek.

§ 1. Uiteenzetting der methode.

De methode, die ik mij oorspronkelijk had voorgesteld te volgen, ter bereiking van het boven omschreven doel, berustte op de volgende redeneering.

De verzeeping van esters (b. v. methyl-acetaat) in verdunde oplossing door verdunde oplossingen van basen (b. v. KOH) geschiedt, volgens de elektrolytische dissociatietheorie, zooals die is uitgewerkt door Ostwald¹⁾, niet door de enkele niet-gedissocieerde KOH-moleculen, evenmin door de K-ionen, maar wel door de OH-ionen. Gaan wij na welke de producten der verzeeping zijn, dan is dit ook wel niet anders mogelijk. Oorspronkelijk zijn aanwezig naast de ester-

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. Chemie. 3. 588.

moleculen K-ionen, OH-ionen, en bij voldoende verdunning zoo goed als geen KOH-moleculen. Na de verzeeping (dus na vorming van kalium-acetaat en alcohol), weder K-ionen, $C_2H_3O_2$ -ionen en eveneens weer zoo goed als geen $KC_2H_3O_2$ -moleculen, daar, zoowel KOH, als $KC_2H_3O_2$ bij voldoende verdunning ($1/30$ normaal, zooals b. v. bij de proeven van Reicher¹⁾) bijna totaal elektrolytisch gedissocieerd zijn.

Daar dus de K-ionen voor en na de proef in volkomen denzelfden toestand aanwezig zijn, kunnen zij niet de werkende oorzaak der verzeeping wezen; wel zijn dat de OH-ionen, die zich met het alcohol-radicaal van den ester tot alcohol hebben vereenigd.

Op gelijke wijze redeneerende, zien wij, dat bij verzeeping van esters (b. v. methyl-acetaat) door verdunde zuren (b. v. HCl), de omzettende werking moet uitgaan van de H-ionen van het gedissocieerde zuur, die zich met het azijnzuurradicaal van den ester verbinden tot, in dit geval (aanwezigheid van een ander sterk gedissocieerd zuur) zoo goed als niet gedissocieerd azijnzuur. Ostwald¹⁾ heeft dan ook kunnen aantoonen, dat de verzeepende werking van verschillende zuren op denzelfden ester ongeveer overeenkomt met hun graad van elektrolytische dissociatie.

1) Liebig. Ann. 1885. 228. 257.

2) Grundriss der allg. Chemie. 1ste druk. 364.

We mogen dus aannemen, dat zoowel OH-ionen als H-ionen verzeepend op esters werken.

Zoodra dus wordt aangenomen, dat zuiver water elektrolytisch gedissocieerd is, dus OH- en H-ionen bevat, is daarmee tegelijkertijd de bekende, hoewel zeer zwakke, verzeepende werking van zuiver water verklaard. Ook zou men, wanneer de grootte dier splitsing bekend was, die werking kunnen berekenen uit de bekende verzeepingssnelheden bij verdunde basen en zuren, waarvan de dissociatiegraad bekend is. Omgekeerd kan, wanneer de verzeepingssnelheid van een ester door zuiver water bepaald wordt, daaruit de dissociatiegraad van het water worden berekend.

Eén enkele dergelijke bepaling en berekening zou evenwel m. i. het bestaan der elektrolytische dissociatie van water nog niet bewezen hebben. Wel kan ze ons, wanneer dat bewijs eenmaal geleverd is, de grootte der dissociatie doen kennen.

Het is toch zeer wel mogelijk, dat water, ook al is het volstrekt niet elektrolytisch gedissocieerd, ontleend werkt op esters, en dan natuurlijk, volgens de wet van Guldberg en Waage, evenredig met zijne massa. De mathematische vergelijkingen, die, uitgaande van beide onderstellingen, het reactie verloop voorstellen, komen geheel overeen.

Noemt men den dissociatiegraad van water x , de concentratie van den ester C (d. i. het aantal gram-

moleculen per liter), den coëfficiënt der werking van OH-ionen k_1 , dien der werking van H-ionen k_2 , dan is:

$$- \frac{dC}{dt} = C \times (k_1 + k_2) \quad (I)$$

Neemt men geen dissociatie aan, maar eene hoeveelheidswerking („Massenwirkung”), dan is:

$$- \frac{dC}{dt} = Ck \quad (II)$$

waarin k eene constante.

Beide vergelijkingen gelden voor verdunde oplossingen, waar men de hoeveelheid water, als tengevolge der reactie niet verminderend mag aannemen.

Het bovenbedoelde experiment kan ons de waarde leeren van den factor $\times (k_1 + k_2)$ uit de eerste, of k uit de tweede formule; maar een uitspraak doen tusschen de onderstellingen, die tot opstelling der verschillende formules aanleiding gaven, kan het niet.

Een bewijs, dat de elektrolytische dissociatie van water werkelijk bestaat, of liever een zeer overtuigende waarschijnlijkheidsgrond daarvoor, zouden we eerst op de volgende wijze kunnen verkrijgen.

Bepalen we voor een reeks van verschillende esters, bij dezelfde temperatuur, zoowel de verzeepingssnelheid door basen, als die door zuren, dus k_1 en k_2 uit vergelijking (I), en eveneens die door zuiver water, dus k uit vergelijking (II), dan zal, wanneer we b. v. voor den eersten ester vinden de waarden k , k_1 en

k_2 — voor den tweeden k' , k'_1 en k'_2 — voor den derden k'' , k''_1 en k''_2 enz., moeten blijken, dat

$$\frac{k}{k_1+k_2} = \frac{k'}{k'_1+k'_2} = \frac{k''}{k''_1+k''_2} \text{ enz.}$$

De grootte van deze verhouding geeft ons tevens de waarde van X .

Was de verzeepende werking van water eene hoeveelheidswerking, dan zou die constante verhouding naar alle waarschijnlijkheid niet bestaan, want het zou al zeer vreemd zijn, dat de coëfficiënt, die de hoeveelheidswerking tegenover verschillende esters bepaalt, steeds evenredig zou zijn aan de som der constanten van inwerking van OH- en H-ionen op die esters; in dat geval grootheden, waar tusschen niet het minste verband bestaat.

Deze methode volgende, moest dus van een reeks esters de verzeeping door een verdunde basis, door een verdund zuur en door water, alles bij dezelfde temperatuur, worden nagegaan.

Voor het eerste (verzeeping door basis) zouden gegevens te vinden zijn in de proeven van Warder¹⁾, Reicher²⁾, Ostwald³⁾, Arrhenius⁴⁾ en Spohr⁵⁾, die voor verschillende esters de verzeepingssnelheden hebben

1) Am. Chem. Journ. 3. N^o 5. en B.B. 14. 1361.

2) Lieb. Ann. 228. 257. 232. 108.

3) Journal f. pr. Chem. 35. 112.

4) Zeitschr. f. ph. Chem. 1. 110.

5) Zeitschr. f. ph. Chem. 2. 194.

bepaald met verschillende basen, en in eenige gevallen de afhankelijkheid der snelheidsconstanten van de temperatuur hebben nagegaan.

Voor het tweede (verzeeping door zuur) bestaat een enkele bepaling, te ontleenen aan een reeks proeven door Ostwald¹⁾ uitgevoerd, omtrent de verzeepende werking van verschillende zuren op methyl-acetaat.

De proeven van Reicher en die van Ostwald zijn evenwel niet bij gelijke temperatuur gedaan en dus niet direct vergelijkbaar, terwijl Reicher alleen voor aethyl-acetaat de afhankelijkheid der constante van de temperatuur heeft nagegaan.

Voor het derde (verzeeping door water) bestaan geen bepalingen.

Het is daarom, dat ik met dit deel mijne voorlopige proeven aanving.

De bijna onoverkomelijke moeilijkheden, daaraan verbonden, veroorzaakt door de buitengewone langzaamheid der verzeeping door water alleen, hebben mij spoedig deze methode van bewijsvoering en bepaling doen opgeven, te meer, daar zich bij het nader beschouwen van de bijzonderheden een veel kortere en juistere weg aan de hand deed.

Toch wil ik, zeer in 't kort, enkele proeven in deze richting gedaan²⁾, vermelden.

1) Journ. f. prakt. Chem. 28. 449.

2) Zeitschr. f. ph. Chem. 11. 492.

§ 2. Volgens deze methode verkregen uitkomsten.

Reeds dadelijk bleek, dat de verzeeping door water alleen buitengewoon langzaam verloopt. Daarom koos ik voor deze proeven methyl-acetaat, den ester die bij de bepalingen van Reicher de snelste verzeeping vertoonde.

Methyl-acetaat, door gefractionneerde destillatie gezuiverd, en door behandeling met K_2CO_3 van vrij azijnzuur beroofd, werd opgelost in uitgekookt, afgekoeld, gedestilleerd water. De oplossing bevatte $\frac{1}{4}$ gram-molecuul ester per liter. Om de temperatuur langen tijd constant te houden, had ik een houten koker, $3\frac{1}{2}$ Meter diep, in den grond laten aanbrengen, op den bodem waarvan een zinken kistje kon worden neergelaten, waarin de esteroplossing werd geplaatst, met een maximum- en minimumthermometer. De temperatuur was gedurende de proef (van 31 Oct. tot 15 Dec. 1892) volkomen constant $11^\circ C$. Van tijd tot tijd werden 25 cC afgepipetteerd en met $\frac{1}{20}$ normaal barytoplossing en phenolphthalëine als indicator getitreerd. Dit gaf de volgende uitkomst:

1 Nov.	3	uur namiddag	0,03 cC.
5	„ 12	„ middag	0,06 „
11	„ $3\frac{1}{2}$	„ namiddag	0,10 „
18	„ 12	„ middag	$\pm$ 0,25 „
28	„ $12\frac{1}{2}$	„ namiddag	$\pm$ 0,40 „
15 Dec.	$4\frac{1}{2}$	„ „	$\pm$ 0,66 „

Bij de laatste drie bepalingen was de eindreactie niet scherp.

Ten duidelijkste blijkt, dat het langzame verloop onmogelijk maakt op deze wijze vertrouwbare cijfers omtrent de verzeepende werking van water op esters te verkrijgen. Een 2^e proef, in een thermostaat bij 40° C gedaan, bevestigde dit. Gebruikt werd methyl-acetaatoplossing van 1 gram-molecuul per liter en telkens 100 cC afgepipetteerd en getitreerd met $\frac{1}{20}$ normaal baryt. Aanvang der proef 24 Nov.

25 Nov. 5 uur namiddag 0,12 cC.

28 „ 11 $\frac{1}{2}$ „ voormiddag 1,10 „

30 „ 5 „ namiddag 2,76 „

De verzeepingssnelheid is hier wel iets grooter, maar toch nog te klein om tot juiste cijfers te voeren. Bovendien hebben we hier het bezwaar, dat bij deze temperatuur de verzeeping door verdunde KOH te snel gaat, om daaromtrent metingen te doen.

Het is gemakkelijk in te zien, dat men steeds, welke temperatuur of welken ester men ook kiest, op één dezer beide bezwaren zal blijven stuiten: of te langzame verzeeping door water of te snelle door KOH.

Het blijkt dus, dat de boven beschreven methode om het bestaan der dissociatie van water te bewijzen, practisch onuitvoerbaar is.

Ook is ze, aannemende dat de dissociatie bestaat,

practisch niet in staat juiste cijfers te geven voor de grootte der dissociatie.

Toch trachtte ik, uit de proef bij 11° gedaan, de grootte der dissociatie te berekenen, natuurlijk alleen om een begrip te krijgen, tot welke orde die grootte ongeveer zou moeten behooren en om die te kunnen vergelijken met een juist toen verschenen benaderde waarde van Ostwald¹⁾.

Ik ging bij die berekening aldus te werk.

Zien we voorloopig, als eerste benadering, (over de vraag of die benadering gerechtvaardigd is, en over den invloed daarvan, zie later) af van de katalytische werking van het vrijkomende azijnzuur, dan is, zooals we vroeger zagen

$$-\frac{dC}{dt} = C \times (k_1 + k_2)$$

Daar bij deze proef de ontlede hoeveelheid ester zeer klein is ten opzichte van de totale, mag C rechts van het gelijkteeken als constant = C_1 , de beginconcentratie, genomen worden; $-dC$ is natuurlijk de in dt gevormde hoeveelheid azijnzuur, dus dz , wanneer we z de hoeveelheid vrij gekomen azijnzuur noemen; derhalve:

$$\frac{dz}{dt} = C_1 \times (k_1 + k_2).$$

¹⁾ Berichte der math. phys. Klasse der K. Sächs-Geselsch. d. W. 9 Jan. 1893.

Na integratie:

$$z_1 - z_2 = (t_1 - t_2) C_1 \times (k_1 + k_2)$$

want z en t moeten tegelijk nul zijn, en dus

$$x = \frac{z_1 - z_2}{(t_1 - t_2) C_1 (k_1 + k_2)}.$$

Nu heeft Reicher¹⁾ de constante der verzeepings-snelheid van methyl-acetaat door natron bij 9,4° bepaald op 3,493. Voor aethyl-acetaat vond hij²⁾ bij 9,4° 2,307 en bij 14,4° 3,204. Hieruit kunnen wij, met voor ons geval voldoende nauwkeurigheid, die voor methyl-acetaat bij 11°, dat is dus k_1 , op 4 schatten.

Uit de proeven van Ostwald³⁾ laat zich k_2 berekenen. Men vindt daarvoor bij 25° C 0,0084), zoodat k_2 hier ten opzichte van k_1 kan worden verwaarloosd.

In onze proef is $C_1 = 1/4$; daar tusschen 1 Nov. 3 uur nm. en 5 Nov. 12 uur de toename in azijnzuur per 25 cC equivalent is aan 0,03 cC $1/20$ normaal baryt, is:

$$z_1 - z_2 = \frac{0,03}{20 \cdot 25} = 0,00006$$

Verder is $t_1 - t_2 = 93$ uur = 5580 minuten, en dus:

$$x = \frac{0,00006}{5580 \cdot 1/4 \cdot 4} = 0,1 \cdot 10^{-7}$$

Ostwald berekende in de bedoelde publicatie, uit de

1) Lieb. Ann. 228 257.

2) Lieb. Ann. 232 108.

3) Journ. f. Prakt. Chemic. 28 449.

4) Zie de berekening Hoofdstuk IV § 4.

elektromotorische kracht van een element bestaande uit: waterstof — verdund zuur — verdund alcali — waterstof (de waterstof als palladium met waterstof verzadigd), dat de dissociatiegraad van water kleiner moest wezen dan $0,9 \cdot 10^{-6}$ en grooter dan $0,23 \cdot 10^{-6}$.

Hoewel mijne berekening zich grondt op ten eenenmale onvoldoende proeven, is toch het verschil met Ostwald's cijfers te groot, om geheel daaraan te worden toegeschreven¹⁾.

De oorzaak schuilt dan ook elders en is te vinden in het enorme verschil in verzeepende werking tusschen een OH-ion en een H-ion, waarvan eene *vermindering* in de verzeepingssnelheid direct na den aanvang het gevolg is. Dit zal duidelijk worden door de uiteenzetting van den grondslag, waarop de nieuwe en definitieve methode, die ik gevolgd heb, berust.

1) Ook na het aanbrengen van de correctie in Ostwald's cijfers (zie laatste Hoofdstuk) blijft dit waar.

HOOFDSTUK III.

Definitieve methode van onderzoek.

§ 1. Uiteenzetting van den grondslag der methode.

Denkt men zich zuiver water, waarvan een zeer klein gedeelte gesplitst is in zijne ionen, H en OH, dan bestaat daarin een chemisch evenwicht, dat kan worden voorgesteld door:



Op grond van kinetische beschouwingen¹⁾ geldt daarvoor, aangezien het gedissocieerde gedeelte zeer klein is ten opzichte van het niet-gedissocieerde, de vergelijking:

$$C_{\text{OH}} \cdot C_{\text{H}} = k$$

waarin C_{OH} de concentratie (d. i. het aantal gram-moleculen of hier gram-ionen per L.) der OH-ionen en C_{H} die

¹⁾ Van 't Hoff. Etudes de dynamique chimique.

der H-ionen voorstelt en k eene constante is. Daar in zuiver water $C_{OH} = C_H$, stelt $\sqrt{k}$ de concentratie der ionen in zuiver water voor.

De wet van Guldberg en Waage, op dit geval toegepast, voert ons tot dezelfde vergelijking, want de actieve massa van het water kan constant genomen worden.

Brengt men nu in dit water zuiver methyl-acetaat, dan zal, door de verzeepende werking der ionen van het water, azijnzuur vrij worden, dat zich natuurlijk voor het grootste gedeelte in zijne ionen, H en $C_2H_3O_2$, splitsen zal. Er komen daardoor nieuwe H-ionen in de vloeistof en daar nu $C_{OH} \cdot C_H$ altijd even groot blijft, moet C_{OH} van het eerste oogenblik der verzeeping af verminderen.

Houden wij nu in het oog, dat een OH-ion *veel* (ongeveer 1400 maal) sterker verzeepend werkt, dan een H-ion, en dat *in het eerste oogenblik* evenveel OH-ionen moeten verdwijnen, als er H-ionen bijkomen, dan is duidelijk, dat in de eerste periode der ontleding de snelheid dalen moet, naarmate de verzeeping verder gaat.

Eenigen tijd later daarentegen is een relatief groote hoeveelheid azijnzuur vrij geworden, zooveel, dat het aantal OH-ionen dientengevolge zoo klein is geworden, dat men de verzeepende werking er van, ten opzichte van die der nu zeer talrijke H-ionen, mag verwaarloozen. Dan zal natuurlijk de verzeepingssnelheid

steeds grooter worden, want er ontstaat steeds meer azijnzuur en het aantal H-ionen neemt dus steeds toe.

De verzeepingssnelheid daalt in de eerste periode en neemt in een latere weer toe. Er moet dus daartusschen een minimum dier snelheid gelegen zijn, dat natuurlijk dan bereikt wordt, wanneer er 1400 H-ionen ontstaan in den zelfden tijd, waarin 1 OH-ion verdwijnt.

§ 2. Mathematisch bewijs voor het bestaan der minimumsnelheid.

Het bestaan dier minimumsnelheid laat zich ook gemakkelijk mathematisch bewijzen.

Het verloop der verzeepingsreactie wordt voorgesteld door de vergelijking:

$$-\frac{dC}{dt} = C (k_1 C_{OH} + k_2 C_H).$$

Zooals we reeds vroeger zagen, kan voor onze proeven C rechts van het gelijktteken constant en gelijk aan de beginconcentratie C_1 genomen worden. In het, voor de berekening te gebruiken, gedeelte der later te vermelden proeven wordt toch niet meer dan $\pm \frac{1}{50000}$ deel van den ester verzeept.

Noemen we verder de verzeepingssnelheid S en $\frac{k_1}{k_2} = p$, dan gaat de vergelijking over in:

$$S = C_1 k_2 (p C_{OH} + C_H) \dots (I)$$

Zal S een minimum hebben, dan moet $\frac{dS}{dt}$ nul worden:

$$\frac{dS}{dt} = C_1 k_2 \left(p \frac{dC_{OH}}{dt} + \frac{dC_H}{dt} \right) = 0$$

dus:

$$p \frac{dC_{OH}}{dt} = - \frac{dC_H}{dt} \dots \dots (II)$$

Daar bovendien altijd:

$$C_H \cdot C_{OH} = k \dots \dots \dots (III)$$

is ook:

$$\frac{dC_H}{dt} C_{OH} = - \frac{dC_{OH}}{dt} \cdot dC_H \dots (IV)$$

Uit (II) en (IV) volgt dadelijk:

$$\frac{C_H}{C_{OH}} = p$$

Daar nu $k_1 > k_2$ en dus $p > 1$ is, stelt deze vergelijking eene, in de omstandigheden van ons geval werkelijk optredende verhouding tusschen C_H en C_{OH} voor. Dat nu werkelijk bij die verhouding S een minimum is, moet blijken uit het tweede differentiaal quotient.

$$\frac{d^2S}{dt^2} = C_1 k_2 \left(p \frac{d^2C_{OH}}{dt^2} + \frac{d^2C_H}{dt^2} \right) \quad (V)$$

Uit (IV) volgt:

$$\begin{aligned} \frac{d^2C_H}{dt^2} C_{OH} + \frac{dC_{OH}}{dt} \cdot \frac{dC_H}{dt} &= - \frac{d^2C_{OH}}{dt^2} C_H - \frac{dC_{OH}}{dt} \cdot \frac{dC_H}{dt} \\ \frac{d^2C_H}{dt^2} + \frac{d^2C_{OH}}{dt^2} \cdot \frac{C_H}{C_{OH}} &= - 2 \frac{dC_{OH}}{dt} \cdot \frac{dC_H}{dt} \cdot \frac{1}{C_{OH}} \end{aligned}$$

Voor $\frac{C_H}{C_{OH}} = p$ wordt het eerste lid dezer vergelijking juist gelijk aan de vorm tusschen haakjes van vergelijking (V), zoodat daarvoor:

$$\frac{d^2S}{dt^2} = - 2 C_1 k_2 \frac{dC_{OH}}{dt} \cdot \frac{dC_H}{dt} \cdot \frac{I}{C_{OH}}$$

Uit (IV) blijkt, dat $\frac{dC_{OH}}{dt}$ en $\frac{dC_H}{dt}$ van teeken verschillen, zoodat $\frac{d^2S}{dt^2}$ hier positief is.

S is dus in de bovenberekende omstandigheden een minimum.

Wanneer het nu gelukt die aanvankelijke snelheidsvermindering en die latere vermeerdering te constateeren, acht ik daarmede het bewijs van het bestaan der elektrolytische dissociatie van zuiver water geleverd; in de onderstelling van hoeveelheidswerking toch zijn deze snelheidsveranderingen onverklaarbaar.

§ 3. Verband tusschen aanvangs- en minimumsnelheid.

Er blijft nu nog over, aan te wijzen hoe de grootte der dissociatie langs dezen weg kan worden bepaald.

Wanneer wij de aanvangssnelheid, die natuurlijk slechts een ondeelbaar oogenblik werkelijk bestaat,

konden bepalen, dan zou daaruit de grootte der dissociatie van het water direct te berekenen zijn. De aanvangssnelheid is toch:

$$S_0 = C_1 \times (k_1 + k_2)$$

waarin x zooals wij zagen, hetzelfde voorstelt als $\sqrt{k}$. In deze vergelijking zijn C_1 , k_1 en k_2 bekend. Uit S_0 zou dus $\sqrt{k}$ te vinden zijn.

Nu is het gemakkelijk te bewijzen, dat S_0 , die natuurlijk nooit direct bepaald kan worden, af te leiden is uit de minimumsnelheid.

Bij de minimumsnelheid is:

$$\frac{C_H}{C_{OH}} = p$$

wat in combinatie met

$$C_H \cdot C_{OH} = k$$

geeft:

$$C_H = \sqrt{kp}$$

$$C_{OH} = \sqrt{\frac{k}{p}}$$

zoodat:

$$S_{min.} = C_1 k_2 \left(p \sqrt{\frac{k}{p}} + \sqrt{kp} \right)$$

$$S_{min.} = 2C_1 k_2 \sqrt{kp} \dots (VI)$$

Daarnu:

$$S_0 = C_1 \sqrt{k} (k_1 + k_2)$$

of:

$$= C_1 k_2 \sqrt{k} (p + 1)$$

vinden we:

$$\frac{S_0}{S_{\min.}} = \frac{p + 1}{2\sqrt{p}}$$

Deze verhouding is dus onafhankelijk van de grootte der dissociatie van het water, onafhankelijk van de concentratie van den ester en onafhankelijk van de meerdere of mindere dissociatie van het vrijkomende azijnzuur.

De minimumsnelheid heeft dus slechts met $\frac{p+1}{2\sqrt{p}}$ vermenigvuldigd te worden om ons de aanvangssnelheid te geven, waaruit dan de grootte der dissociatie van het water kan worden berekend.

Het heeft geen betoog, dat we ook door middel van vergelijking (VI) die dissociatiegrootte direct uit de minimumsnelheid kunnen berekenen.

Het bewijs voor het bestaan der dissociatie en de bepaling van hare grootte, zijn dus te bereiken door een enkel experiment.

§ 4. Benaderende berekening van het verloop der reactie.

Ten einde te kunnen nagaan, op welke wijze de proeven met de meeste kans op een goeden uitslag waren in te richten, scheen het mij wenschelijk, vooraf eenig denkbeeld te verkrijgen over de volgende punten:

1^o. den tijd, die verloopt tusschen het oogenblik van menging en dat, waarop de minimumsnelheid intreedt;

2^o. den tijd, gedurende welken de minimumsnelheid practisch gerekend mag worden constant te blijven;

3^o. de grootte van de minimumsnelheid;

4^o. de concentratie van het vrij geworden zuur bij de minimumsnelheid.

Het ligt natuurlijk voor de hand deze grootheden mathematisch af te leiden. De noodige gegevens daarvoor zijn aanwezig, n.l. de reeds vroeger gebruikte vergelijkingen:

$$S = - \frac{dC}{dt} = C_1 k_2 (p C_{OH} + C_H) \quad (1)$$

$$C_H \cdot C_{OH} = k \dots \dots \dots (2)$$

waarbij dan nog komen:

de vergelijking, die volgt uit het evenwicht voorgesteld door:



d. i. dus:

$$C_H \cdot C_{C_2H_3O_2} = K \cdot C_{C_2H_4O_2} \dots \dots (3)$$

de vergelijking, die zegt dat de som van alle positieve ionen gelijk moet zijn aan die van alle negatieve, aangezien de vloeistof niet elektrisch geladen is:

$$C_H = C_{OH} + C_{C_2H_3O_2} \dots \dots (4)$$

en eindelijk de vergelijking, waarin is uitgedrukt,

dat de totale hoeveelheid vrij azijnzuur gelijk moet zijn aan de hoeveelheid verzepte ester:

$$C_1 - C = C_{C_2H_3O_2} + C_{C_2H_4O_2} \dots (5)$$

Dit zijn samen 5 vergelijkingen, waaruit dus de 4 grootheden C_H , C_{OH} , $C_{C_2H_3O_2}$ en $C_{C_2H_4O_2}$ geëlimineerd kunnen worden. Daarna zou dan door integratie het verband tusschen verzepten ester en tijd te vinden zijn.

Ik ben evenwel in deze bewerking niet geslaagd, hoewel ik haar op verschillende wijzen beproefd heb.

Daarom heb ik, waar het hier alleen te doen is, om een benaderend idee omtrent het verloop der verzeeping te verkrijgen, als vereenvoudiging vooreerst aangenomen, dat het azijnzuur voortdurend als totaal gedissocieerd mag worden beschouwd. Noemen we nu de hoeveelheid vrij azijnzuur z , dan is

$$C_H = C_{OH} + z.$$

waaruit in combinatie met:

$$C_H \cdot C_{OH} = k$$

volgt:

$$C_H = \frac{1}{2} z + \frac{1}{2} \sqrt{z^2 + 4k}$$

$$C_{OH} = -\frac{1}{2} z + \frac{1}{2} \sqrt{z^2 + 4k}$$

Deze waarden gesubstitueerd in:

$$S = C_1 k_2 (p C_{OH} + C_H)$$

vinden we:

$$S = C_1 k_2 \left\{ -\frac{1}{2} z (p - 1) + \frac{1}{2} (p + 1) \sqrt{z^2 + 4k} \right\}$$

Passen we deze berekening toe op methyl-acetaat bij 25° C, dan is p ongeveer 1400 en $k_2 = 0,008$. Verder heb ik gemakshalve $C_1 = 0,31$ genomen, dan wordt $C_1 k_2 = \frac{1}{400}$. Deze concentratie is ongeveer dezelfde, die ook bij de later te vermelden proef gebruikt werd.

Geeft men nu achtereenvolgens aan z verschillende waarden, b.v. 0, $\frac{1}{5}\sqrt{k}$, $\frac{1}{2}\sqrt{k}$, enz. enz., dan laten zich daaruit achtereenvolgende waarden voor S berekenen.

Denkt men zich nu verder, dat S constant blijft gedurende iedere periode (b.v. van $z=0$ tot $z=\frac{1}{5}\sqrt{k}$; van $z=\frac{1}{5}\sqrt{k}$ tot $z=\frac{1}{2}\sqrt{k}$, enz.), dan kan men ook den tijdduur daarvan berekenen. Voor die constante snelheid in iedere periode, neem ik bij de berekening het gemiddelde van de snelheid bij het begin en bij het einde. De volgende tabel geeft een overzicht van deze berekening¹⁾.

1) De hier berekende waarden van S en t heb ik in eene graphische voorstelling vereenigd. Daarin is, nog sprekender dan in de tabel, de zeer snelle daling der snelheid in den aanvang en de zeer langzame rijzing na het minimum te zien.

Azijn- zuurcon- centratie (z).	Az	Reactie- snelheid (S).	$\frac{S_1 + S_2}{2}$	$At = \frac{Az}{\frac{1}{2}(S_1 + S_2)}$	Tijd in minuten $t = \sum At$
0		3,50 $\sqrt{k}$			0
$\frac{1}{5} \sqrt{k}$	0,2 $\sqrt{k}$	3,16 "	3,33 $\sqrt{k}$	0,06	0,06
$\frac{1}{2}$ "	0,3 "	2,74 "	2,95 "	0,10	0,16
1 "	0,5 "	2,16 "	2,45 "	0,20	0,36
2 "	1 "	1,46 "	1,81 "	0,55	0,91
6 "	4 "	0,822 "	1,14 "	3,5	4,41
12 "	6 "	0,320 "	0,571 "	10,5	14,9
18 "	6 "	0,238 "	0,279 "	21,4	36,3
24 "	6 "	0,206 "	0,222 "	27,0	63,3
30 "	6 "	0,192 "	0,199 "	30,3	93,6
36 "	6 "	0,188 "	0,189 "	31,6	125,2
42 "	6 "	0,189 "	0,189 "	31,9	157,1
48 "	6 "	0,193 "	0,191 "	31,4	188,5
54 "	6 "	0,200 "	0,197 "	30,5	219,0
200 "	146 "	0,54 "	0,37 "	395	614
400 "	200 "	1,04 "	0,79 "	254	868
1000 "	600 "	2,50 "	1,77 "	339	1207
1400 "	400 "	3,50 "	3,00 "	133	1340

In deze berekening komen Δt en dus ook t , te voorschijn onafhankelijk van de waarde van $\sqrt{k}$. Neemt men evenwel niet meer aan, dat het azijnzuur steeds totaal gedissocieerd is, dan vervalt die onafhankelijkheid, omdat de dissociatiegraad van het vrije azijnzuur afhangt van de grootte van $\sqrt{k}$. Het is gemakkelijk na te gaan, in welke richting de werkelijke cijfers zullen afwijken van deze, onder vereenvoudigde onderstellingen berekende.

De eerste dier onderstellingen is, dat de snelheid gedurende iedere periode constant en gelijk aan het arithmetisch midden van die aan het begin en het einde is. De werkelijke gemiddelde snelheid (d. i. de hoeveelheid verzepte ester gedeeld door den tijd) is natuurlijk altijd kleiner dan de hier bedoelde; hoe dichter we bij het minimum komen, hoe geringer dit verschil wordt. Het is evenwel duidelijk, dat het nooit van veel beteekenis kan zijn.

De tweede vereenvoudiging, die we invoerden, was de onderstelling, dat het azijnzuur steeds totaal gedissocieerd blijft. Bij een aangenomen waarde van z berekenen we dus een te groote waarde voor C_H en, daar steeds $C_H \cdot C_{OH} = k$, eene percentsgewijze evenwel te kleine waarde voor C_{OH} . Daar nu bij het minimum

$\frac{C_H}{C_{OH}} = p = \frac{k_1}{k_2}$ maakt dit juist bij het minimum in de berekende snelheid geen fout, daar voor het aan-

deel van C_H in die snelheid evenveel te veel, als voor dat van C_{OH} te weinig wordt genomen. Vóór het minimum (waar $\frac{C_H}{C_{OH}} < p$) vinden we een te kleine snelheid, daarna een te groote en wel des te meer te groot, naarmate we verder van het minimum komen.

In de periode der verzeeping tusschen het begin en de minimumsnelheid, wegen dus de fouten, door de beide onderstellingen veroorzaakt, gedeeltelijk tegen elkaar op. Na het minimum werken de beide fouten samen, om de berekende snelheid te groot te maken. Dientengevolge zijn de berekende waarden van Δt (kolom 5) na het minimum te klein, en wel des te meer naarmate we verder komen.

We komen dus tot de volgende conclusie omtrent de aan het begin van dezen paragraaf gestelde punten.

1^o. De tijd, die verloopt tusschen het oogenblik van menging en het intreden der minimumsnelheid, is ten naastenbij twee uren.

2^o. De tijd, gedurende welke die snelheid practisch gerekend mag worden constant te blijven, is ongeveer 2 uur, waarvan $\pm \frac{1}{3}$ deel vóór het mathematisch minimum ligt.

3^o. De minimumsnelheid is ongeveer $0,2 \sqrt{k}$. (Voor $\sqrt{k} = 0,6 \cdot 10^{-6}$ is dit ongeveer $0,1 \cdot 10^{-6}$, en voor $\sqrt{k} = 0,15 \cdot 10^{-6}$ ongeveer $0,3 \cdot 10^{-7}$).

4^o. De concentratie van het azijnzuur bij de mini-

mumsnelheid is ten naastenbij $36 \sqrt{k}$. (Voor dezelfde waarden van $\sqrt{k}$, als sub 3^o., dus ongeveer $22 \cdot 10^{-6}$ normaal en $5 \cdot 10^{-6}$ normaal 1)).

§ 5. Wijze van toepassing der methode.

De hoeveelheden azijnzuur, die hier in het spel komen, zijn dus zeer klein, te klein om ze met voldoende nauwkeurigheid langs den gewonen chemischen weg te bepalen.

De eenige methode, die hier in aanmerking kan komen is die der elektrische geleidbaarheid. Daarmede toch kunnen gemakkelijk hoeveelheden van opgeloste elektrolyten nog zeer nauwkeurig gemeten worden, die langs chemischen weg in de oplossing niet of ter nauwernood kunnen worden aangetoond. De in den laatsten tijd langs dezen weg uitgevoerde bepalingen

1) Ter vergelijking stel ik hiernaast de normaliteit van water, dat met koolzuur onder de spanning, zooals in de lucht voorkomt (0.0004 atm.), verzadigd is:

1 vol. water absorbeert bij 10^0 1,185 vol. CO_2 .

1 L. CO_2 weegt (bij 760 mM. druk) 1,977 gram.

1 L. water absorbeert dus aan koolzuur uit de lucht:

$$1,185 \times 1,977 \times 0,0004 = 0,0009 \text{ gram.}$$

Normaal CO_2 -oplossing zou bevatten $\frac{3.4}{2} = 22$ gram per Liter. Het bedoelde water is dus:

$$\frac{0,0009}{22} = 0,00004 = 40 \cdot 10^{-6} \text{ normaal;}$$

dat is dus resp. 2 en 8 maal zoo sterk, als het hier berekende azijnzuur.

van de oplosbaarheid van zoogenaamd onoplosbare stoffen door Holleman¹⁾ en door Kohlrausch²⁾, bewijzen dit voldoende. Het lag dus voor de hand deze methode ook hier te gebruiken. De toepassing op ons geval heeft evenwel bijzondere bezwaren. Het eerste is, dat het te bepalen azijnzuur niet is opgelost in water, maar in een verdunde ester-oplossing (waarin een spoor alcohol, door de verzeeping vrij geworden).

Arrhenius³⁾ heeft den invloed van dergelijke bijmenging van niet-elektrolyten op de geleidbaarheid onderzocht. Hij vond altijd eene vermindering en wel daalt, door toevoeging van 1 volume-procent van een niet-geleider, het geleidingsvermogen 1,5 tot 4 procent, al naar den aard van den toegevoegden niet-geleider, en van den elektrolyt.

Onder de niet-geleiders, die Arrhenius onderzocht, behoorden methyl-alcohol en aether tot de minst sterk werkende, isopropyl-alcohol en rietsuiker daarentegen tot de sterkste. Verder was de vermindering des te kleiner, naarmate de elektrolyt sterker gedissocieerd was. In ons geval nu is de toevoeging van methyl-acetaat $\pm 3\%$; het azijnzuur is evenwel bij deze groote verdunning zeer sterk gedissocieerd, zoodat we de conclusie mogen trekken, dat de fout, die begaan

1) Zeitschr. f. ph. Chem. 12. 125.

2) Zeitschr. f. ph. Chem. 12. 234.

3) Zeitschr. f. ph. Chem. 9. 487.

wordt door geen rekening te houden met den aanwezigen ester, klein is; daar het ons niet om de concentratie (of het geleidingsvermogen) maar om de toename daarvan te doen is, kunnen we deze fout geheel verwaarloozen.

Het tweede bezwaar tegen het gebruik van het geleidingsvermogen, als maat voor de hoeveelheid azijnzuur, is van meer beteekenis.

Het azijnzuur toch is niet de eenige elektrolyt, die aanwezig is; naast de ionen H en $C_2H_3O_2$ van het zuur bevinden zich die van het water, H en OH.

Voor al in de eerste periode mag dus niet het geheele geleidingsvermogen op rekening der azijnzuur-ionen gesteld worden. Het is evenwel gemakkelijk in te zien, dat dit bezwaar niet zoo overwegend is, als het op 't eerste gezicht wel lijkt.

Bij de minimumsnelheid toch hebben wij gezien, dat

$$C_H = \pm 1400 C_{OH}$$

Op dat oogenblik is dus naast 1400 waterstof-ionen slechts één OH-ion aanwezig, derhalve moeten er 1399 $C_2H_3O_2$ -ionen in de vloeistof zijn.

Nu is de bewegingssnelheid („Wanderungsgeschwindigkeit”) van een H-ion 325, die van een OH-ion 170 en die van een $C_2H_3O_2$ -ion 38,5, alles bij 25° C.

Al deze ionen te zamen hebben dus een geleidingsvermogen van

$$1400 \times 325 + 170 + 1399 \times 38,5 = 509031$$

waarvan $325 + 170 = 495$, dat is $\frac{1}{10} \%$ aan het gedissocieerde water, de rest $99,9 \%$ aan het azijnzuur toegeschreven moet worden.

Bij de minimumsnelheid zelf is dus de fout, die we maken door het geheele geleidingsvermogen, als door azijnzuur veroorzaakt, in rekening te brengen, zeker verwaarloosbaar. Wanneer we een verschil van ongeveer een procent, tusschen het uit het geleidingsvermogen afgeleide en het werkelijk aanwezige azijnzuur, als niet te groot rekenen, dan mag reeds eenigen tijd voor het minimum het geleidingsvermogen als directe maat voor het azijnzuur genomen worden. Zoo is b.v. bij een concentratie der waterstof-ionen $C_H = 10\sqrt{k}$, natuurlijk $C_{OH} = 0,1\sqrt{k}$ en $C_{C_2H_3O_2} = 9,9\sqrt{k}$; verder is:

$$KC_{C_2H_3O_2} = C_H \cdot C_{C_2H_3O_2}$$

waarin $K = 1,78 \cdot 10^{-5}$. Zoodat we vinden:

$$C_{C_2H_3O_2} = 55,6k \cdot 10^5.$$

De werkelijk aanwezige hoeveelheid azijnzuur is dan

$$9,9\sqrt{k} + 55,6k \cdot 10^5.$$

Het geleidingsvermogen bij $25^\circ C$ is bij deze concentratie:

$$L = 325 \times 10\sqrt{k} + 170 \times 0,1\sqrt{k} + 9,9 \times 38,5\sqrt{k} = 3648\sqrt{k}.$$

Uit dit geleidingsvermogen kan door de bekende formule

$$\frac{\mu_v}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v)} V = K$$

waarin $\mu_v = LV$, de hoeveelheid azijnzuur berekend worden:

$$V = \frac{K\mu_\infty^2}{L(L + K\mu_\infty)} \text{ en } C_{\text{azijnzuur}} = \frac{L(L + K\mu_\infty)}{K\mu_\infty^2}$$

Voor $\sqrt{k} = 0,6 \cdot 10^{-6}$ vinden we dan:
 werkelijk aanwezig azijnzuur $7,94 \cdot 10^{-6}$;
 uit L berekend azijnzuur $8,00 \cdot 10^{-6}$.

Voor $\sqrt{k} = 0,15 \cdot 10^{-6}$:
 werkelijk aanwezig azijnzuur $1,63 \cdot 10^{-6}$;
 uit L berekent azijnzuur $1,64 \cdot 10^{-6}$.

Hieruit blijkt dus, dat voor de bepaling van de grootte der minimumsnelheid zonder bezwaar van het geleidingsvermogen gebruik kan worden gemaakt,

Het experiment leert verder, dat dit evenzoo het geval is voor het bewijzen van het bestaan der minimumsnelheid.

Brengt men n.l. van het eerste oogenblik af steeds het gevonden geleidingsvermogen totaal als van azijnzuur afkomstig in rekening, dan worden, vooral bij de allereerste bepalingen, die direct na de menging zijn gedaan, veel te groote hoeveelheden azijnzuur gevonden. Al spoedig evenwel, nog vóór het minimum bereikt is, is dit verschil verwaarloosbaar.

De snelheden, die men hieruit berekend, worden derhalve veel te klein gevonden, om ook tamelijk

spoedig hare juiste waarde aan te nemen. Komt dus bij deze wijze van berekening de snelheidsvermindering te voorschijn, dan moet ze a fortiori bij de werkelijke hoeveelheden azijnzuur gevonden worden. Nu is, zooals later bij de mededeeling van de uitkomsten der experimenten blijken zal, ook bij deze berekening, het bestaan der aanvankelijke snelheidsvermindering gelukkig nog zeer duidelijk.

HOOFDSTUK IV.

De proeven en de daaruit getrokken conclusiën.

§ 1. Uitvoering der proeven.

A. DE GEBRUIKTE STOFFEN.

1^o. *Het Water*. Dit moest natuurlijk den hoogst mogelijken graad van zuiverheid bezitten. Kohlrausch¹⁾ heeft zijn zuiverste water verkregen door destillatie in het luchtledig van water, dat reeds uit eene alcalische permanganaatoplossing en daarna onder toevoeging van eenig kaliumhydrosulfaat gedestilleerd was. De destillatie in het luchtledig geschiedde in een glazen toestel; voor de andere werden platina koelers en ontvangers gebruikt. De hoeveelheden, die Kohlrausch destilleerde waren altijd klein; bij de laatste destillatie (in het luchtledig) niet meer dan 6—8 cC. In den ontvanger waren daarbij de elektroden ingesmolten,

1) Ann. Phys. u. Chemie Ergänzungsband VIII. 1. XXIV. 48.

zoodat oogenblikkelijk na de destillatie de weerstand bepaald kon worden. De waargenomen weerstand verminderde in deze toestellen zeer snel.

Voor mijne proeven had ik natuurlijk grooter hoeveelheid water noodig, ongeveer 75 cC; terwijl ook dit water veel langer, dan bij Kohlrausch, zuiver moest blijven. Reeds dadelijk bleek, dat glazen toestellen onbruikbaar zijn, wegens het te snelle afgeven van alcali aan het water. Daarom gebruikte ik een roodkoperen vat, dat inwendig galvanisch verguld was. Het water werd eerst gedestilleerd onder toevoeging van kaliumhydroxyde en permanganaat, daarna onder toevoeging van eenig kaliumhydrosulfaat; als koeler diende daarbij een zuiver tinnen buis, terwijl vóór het begin der destillatie een stroom koolzuurvrije en ammoniakvrije lucht door den toestel werd gezogen. Bij iedere destillatie werd het eerste derde gedeelte verworpen, het tweede opgevangen. Ten slotte werd het water gedestilleerd in het luchtledig, verkregen en onderhouden door een waterstraalluchtpomp van Körting. Ook hierbij werd alleen het tweede derde deel, dat overging, gebruikt. Door afkoeling met ijs werd dit in het verguld-koperen vat gecondenseerd. Dit laatste was met een dubbelboorboorde caoutchoukstop gesloten, waardoor twee inwendig vergulde koperen buizen staken; ook de verdere verbindingen waren van caoutchouk.

Met het op deze wijze verkregen water, dat een geleidend vermogen had van 1256.10^{-6} bij 25° (dat van Kohlrausch had 280.10^{-6} bij 25°) werd de proef genomen. Een tweede hoeveelheid geheel op dezelfde wijze verkregen water vertoonde, in een tijdsverloop van 18 uur een vermindering van den weerstand van 7750 tot 5270, terwijl het water van Kohlrausch in den tijd van 10 minuten van een weerstand van 700.000 zakte tot 400.000 en in 15 uur van 700.000 tot 28000. (K's elektroden waren veel kleiner, dan de mijne). De door mij waargenomen vermindering van den weerstand is, per minuut berekend, zoo klein, dat ze bij de later te vermelden proeven geheel verwaarloosd mag worden.

2°. *De Ester.* Het gebruikte methylacetaat was afkomstig uit de fabriek van Kahlbaum. De als zuiver gekochte ester werd eerst gedestilleerd en het tusschen 57° en 59° overgaande opgevangen en boven K_2CO_3 bewaard. Hiervan werd een gedeelte, om het volkomen zuurvrij te krijgen, onder toevoeging van een paar stukken ongebluschte kalk, opnieuw gedestilleerd in een gesloten toestel, waardoor eerst een stroom koolzuurvrije lucht was gevoerd; en het tweede derde gedeelte, dat overging, na condensatie in een platina koeler, opgevangen. Hierbij bestaat de mogelijkheid, dat de ester eenigszins verontreinigd wordt met methyl-

alcohol, wat evenwel voor ons doel geheel onschadelijk is. De aldus verkregen ester was toch nog niet geheel vrij van zuur, hoewel dit met de gewone chemische middelen niet kon worden aangetoond. Werd hij evenwel in water gebracht, dan verminderde daardoor de weerstand daarvan zoo sterk, dat dit eene hoeveelheid zuur aanwees, te groot om met hoop op succes de proef te beginnen. Een voldoende vermindering van dit zuur werd eerst verkregen, toen de ester gedurende 3 zomermaanden in een flesch met kalkstop bewaard was geweest.

B. DE WEERSTANDBEPALING.

Deze was geheel en al ingericht volgens de beschrijving van Ostwald¹⁾, met uitzondering alleen van de elektroden. Deze bestonden uit 2 platina platen, ieder 12 cM² groot, verticaal tegenover elkander staande, op eene afstand van enkele mM.

In het midden van ieder was, door twee platina-moertjes, een stevige draad bevestigd, welke draden ingesmolten waren in twee glazen buisjes, die hooger op tot een enkel samenliepen. Voor zoover dit glas bij de proeven in aanraking kon komen met de vloeistof, was het met een dun laagje paraffine tegen de

¹⁾ Zeitschr. f. ph. Chemie. 2. 561.

inwerking daarvan beschermd. De elektroden waren niet geplatineerd, omdat, waarschijnlijk tengevolge van oxydatie der methylalcohol, met geplatineerde elektroden geen constante getallen te verkrijgen waren.

Deze elektroden, in den toestand, zooals ze voor de laatste proef dienst deden, gaven bij 25° in een $\frac{1}{500}$ n. KCl-oplossing geplaatst, een weerstand van 36 Ohm, een geleidend vermogen dus van $\frac{1}{36} \cdot X$, wanneer men X den coefficient noemt, waarmee de reciproke waarden der gevonden weerstanden moeten worden vermenigvuldigd, om het geleidend vermogen in de gebruikelijke eenheden te vinden. Nu geeft Ostwald op, dat voor $\frac{1}{500}$ n. KCl-oplossing bij 25° C. het moleculair geleidend vermogen is 138,6; derhalve is:

$$\frac{1}{36} \cdot X = \frac{138,6}{500}$$

en

$$X = 10.$$

C. DE CORRECTIE VOOR DE ONZUIVERHEDEN VAN HET WATER.

Het gebruikte water was natuurlijk niet absoluut zuiver. De vraag doet zich nu voor, of daarvoor eene correctie moet worden aangebracht, en zoo ja, welke.

Voor het beantwoorden dezer vraag kunnen wij in de eerste plaats die verontreiniging onderscheiden in ionen en ongedissocieerde moleculen. Van de laatste geldt hetzelfde, wat op pag. 34 gezegd is over de aan-

wezigheid van den ester en den vrijen methylalcohol. Daarvoor is dus geenerlei correctie noodig.

Wat de verontreiniging met ionen betreft, daarbij kunnen wij twee gevallen onderscheiden.

- 1^o. Alle ionen, met uitzondering van H- of OH-ionen ;
- 2^o. H- of OH-ionen.

Ad 1^{um}. Eene verontreiniging, als hier bedoeld, oefent geen invloed uit op de grootte der water-disso-
ciatie of de snelheid der verzeeping; wel op de waar-
genomen geleidbaarheid. Door daarvoor eene correctie
op de gevonden geleidbaarheid aan te brengen kan die
invloed geheel te niet gedaan worden. Die correctie moet
bestaan in aftrekking van dat deel der geleidbaarheid van
het water, dat door die vreemde ionen wordt veroorzaakt.
Ze is dus gelijk aan het verschil van het geleidend ver-
mogen van het gebruikte en van absoluut zuiver water.

Ad 2^{um}. Van eene verontreiniging met H- of OH-
ionen geldt het volgende: Welke ook de hoeveelheid
dier verontreiniging mag zijn, steeds blijft $C_H \cdot C_{OH} = k$
en steeds zal het minimum intreden, als $pC_{OH} = C_H$.
Daaruit volgt direct, dat het aantal van beide ionen
bij de minimum-snelheid en dus ook de grootte dier
snelheid, — dat is de basis onzer berekening — door
zulk eene verontreiniging geenerlei verandering onder-
gaat, evenmin als in het sub 1^o genoemde geval.

De H- of OH-ionen kunnen evenwel, als verontreiniging, nooit alleen voorkomen. Ze moeten altijd vergezeld gaan van ionen, behorende tot de sub 1^o. genoemde. Brengen we nu evenwel dezelfde correctie, als daar bedoeld, aan, dan is die blijkbaar iets te groot, daar door deze verontreiniging de dissociatie van het water zelf verminderd wordt. Let men echter op de grootte der getallen, die hier in 't spel komen, dan is het duidelijk, dat men, door het aanbrengen der geheele correctie, slechts een zeer kleine fout maakt; te meer, daar bovendien de geheele correctie van zeer geringen invloed is op het eindresultaat. De minimum-snelheid komt toch altijd te voorschijn, als het verschil van twee concentraties, bij welker berekening dezelfde correctie is toegepast.

Bij dit geval is alleen nog het volgende op te merken. Wanneer de verontreiniging door H-ionen zoo groot is, dat reeds in het water alleen $pC_{OH} < C_H$, dan treedt natuurlijk de geheele snelheidsvermindering niet in. Er moet dus gezorgd worden, dat deze verontreiniging zoo klein is, dat ze het welslagen der proef niet onmogelijk maakt.

§ 2. De uitkomsten der proeven.

A. EXPERIMENTEEL BEWIJS VOOR HET
BESTAAN DER MINIMUMSNELHEID.

De gegevens der eerste proef, die ik wil aanvoeren als bewijs van het bestaan der minimumsnelheid, heb ik niet berekend, zooals ik in Hoofdstuk III, § 5 heb uitgelegd; en wel omdat dit voor het bewijzen der minimumsnelheid niet noodig is, en de gegevens niet nauwkeurig genoeg zijn om er eene berekening van de grootte der dissociatie op te gronden.

Uit den waargenomen weerstand W kunnen we direct de geleidbaarheid L in een willekeurige maat vinden ($L = \frac{I}{W}$) en daaruit $\frac{\Delta L}{\Delta t}$ opmaken, d. i. de verandering van L met den tijd. Was het azijnzuur steeds totaal gedissocieerd, dan zouden de zoo verkregen cijfers voor $\frac{\Delta L}{\Delta t}$ evenredig zijn met die, welke gevonden zouden worden voor $\frac{\Delta C}{\Delta t}$, volgens de berekening in Hoofdstuk III, § 5 omschreven. Het is ook gemakkelijk in te zien, dat $\frac{dL}{dt}$ een minimum moet vertoonen, hoewel dit niet samenvalt met dat in de verzeepingssnelheid.

Deze proef, bij 25° C. genomen, gaf het volgende resultaat:

Tijd (t)	Geleidend vermogen (L)	$\frac{\Delta L}{\Delta t}$
1	2053	44
5	2229	22
9	2315 $\frac{1}{2}$	20
11 $\frac{1}{2}$	2367	17
21	2523 $\frac{1}{2}$	15
28 $\frac{1}{2}$	2633	17
41	2863	20
62 $\frac{1}{2}$	3272	

Eene correctie op L aan te brengen is hier natuurlijk overbodig, daar deze op ΔL geen invloed zou hebben.

De tweede proef is bij kamertemperatuur ($\pm 17^\circ$ C.) en met normale (1 gram-molecuul per L.) esteroplossing genomen.

De uitkomst was de volgende:

Tijd (t)	Geleidend vermogen gecorr.	Aziijnzuur- concen- tratie (C)	$\Delta C.$	$\frac{\Delta C.}{\Delta t.}$
$1\frac{1}{2}$	$653 \cdot 10^{-6}$	$2,259 \cdot 10^{-6}$	$1,215 \cdot 10^{-6}$	$0,143 \cdot 10^{-6}$
10	950	3,474	1,039	0,063
$26\frac{1}{2}$	1184	4,513	1,687	0,041
$67\frac{1}{2}$	1533	6,200	1,795	0,027
$133\frac{1}{2}$	1873	7,995	3,055	0,024
$246\frac{1}{2}$	2398	11,05	2,93	0,038
$303\frac{1}{2}$	2846	13,98		

Bij de berekening van deze proef heb ik μ_{∞} voor het aziijnzuur bij 17° op 317 en K op $1,44 \cdot 10^{-5}$ gerekend. Ik kom later op deze proef nog even terug.

In beide proeven is, zoowel de groote snelheidsvermindering in den aanvang, als de latere toename, zeer duidelijk.

Een derde bewijs voor het bestaan der minimum-snelheid levert natuurlijk de proef in de 2^e helft van deze paragraaf, waaruit ik de grootte der minimum-snelheid heb bepaald.

De snelheidsvermindering kan natuurlijk niet aan eene alcalische verontreiniging van het water toegeschreven worden. In dat geval toch zou het geleidingsvermogen aanvankelijk moeten dalen.

B. BEPALING VAN DE GROOTTE DER MINIMUMSNELHEID.

De volledige proef bij $24,8^{\circ}$ C. genomen, gaf de volgende uitkomsten:

Tijd in minuten.	Weerstand.	1ste CORRECTIE.				2de CORRECTIE.				Snelheid $\times 10^7$ ongecorrigeerd.
		Geleidend vermogen $\times 10^6$	Azijnzuur-concentratie $\times 10^6$	Concentratie-toename $\times 10^6$	Verzeepingssnelheid $\times 10^7$	Geleidend vermogen $\times 10^6$	Azijnzuur-concentratie $\times 10^6$	Concentratie-toename $\times 10^6$	Verzeepingssnelheid $\times 10^7$	
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
2	733 I	388	1,13 I			177	0,493			
5	7100	433	1,269	0,138	0,46	222	0,632	0,139	0,46	0,59
9	6848	484	1,43 I	0,162	0,40	273	0,783	0,151	0,38	0,51
13	6658	526	1,565	0,134	0,33	315	0,909	0,126	0,31	0,42
19	6461	572	1,713	0,152	0,25	361	1,049	0,140	0,23	0,30
26 $\frac{1}{2}$	6232	629	1,899	0,186	0,25	418	1,224	0,175	0,23	0,33
36	6000	691	2,104	0,205	0,22	480	1,419	0,195	0,20	0,26
66	5299	901	2,824	0,720	0,24	690	2,101	0,682	0,23	0,30
96	4889	1069	3,427	0,603	0,20	858	2,673	0,572	0,19	0,25
126 $\frac{1}{2}$	4471	1261	4,145	0,718	0,24	1050	3,357	0,686	0,22	0,29
156 $\frac{1}{2}$	4126	1448	4,875	0,730	0,24	1237	4,054	0,697	0,23	0,29
186 $\frac{1}{2}$	3834	1635	5,637	0,762	0,25	1424	4,780	0,726	0,24	0,31
217	3572	1834	6,475	0,838	0,27	1613	5,544	0,754	0,25	0,31
247	3342	2016	7,274	0,799	0,27	1805	6,351	0,807	0,27	0,33
276 $\frac{1}{2}$	3155	2194	8,082	0,808	0,27	1983	7,127	0,776	0,26	0,33
				28,07	0,45			27,28	0,44	0,51
894 $\frac{1}{2}$	1331	6537	36,15	1,96	0,73	6326	34,41	1,92	0,71	0,80
921 $\frac{1}{2}$	1291	6770	38,11			6559	36,33			
				63,9	0,95			62,9	0,93	1,02
1596 $\frac{1}{2}$	737	12587	102,0	5,3	1,19	12376	99,2	5,2	1,17	1,26
1641	717	12974	107,3			12763	104,4			

Hierin vindt men in

Kolom I den tijd in minuten na het oogenblik der menging van water in ester;

Kolom II den gemeten weerstand;

Kolom III het geleidend vermogen uit den weerstand berekend, met eene correctie gegrond op het zuiverste water van Kohlrausch;

Kolom IV de daaruit berekende concentratie van het azijnzuur (hierbij is gerekend μ_{∞} op 363,5, K op $1,78 \cdot 10^{-5}$);

terwijl, door de toename dezer concentratie (kolom V) te deelen door den daarvoor benoodigden tijd, de verzeepingssnelheid (kolom VI) verkregen is.

Een voorloopige berekening¹⁾ had mij doen zien, dat voor $\sqrt{k}$ ongeveer $0,14 \cdot 10^{-6}$ zou gevonden worden. Daaruit zou als geleidend vermogen van absoluut zuiver water berekend worden $495 \times 0,14 \cdot 10^{-6} = 69 \cdot 10^{-6}$. ²⁾

Nu vindt men in

Kolom VII het geleidend vermogen, berekend met eene correctie op dit cijfer berustend en in

Kolom X de daaruit afgeleide snelheid.

¹⁾ Zeitsch. f. ph. Chemie 12 514.

²⁾ De bewegingssnelheid van een H-ion is 325, van een OH-ion 170, samen 495.

Ten bewijze hoe weinig invloed de grootte der correctie op de gevonden snelheid heeft, heb ik in kolom XI de snelheid opgegeven, geheel zonder correctie berekend.

Nemen wij aan, dat de practisch constante minimumsnelheid is ingetreden bij $t = 26\frac{1}{2}$ en voortduurt tot $t = 156\frac{1}{2}$, dan vinden we volgens kolom IV

$$S_{\min} = \frac{4,875 - 1,899}{130} \cdot 10^{-6} = 0,023 \cdot 10^{-6}$$

en volgens kolom X

$$S_{\min} = \frac{4,054 - 1,224}{130} \cdot 10^{-6} = 0,022 \cdot 10^{-6}$$

In de keuze der tijdgrenzen is natuurlijk een kleine willekeurigheid, die evenwel geen invloed heeft op de einduitkomst. Tusschen de grenzen $t = 19$ en $t = 186\frac{1}{2}$ b.v. worden voor $S_{\min}$ in beide gevallen geheel dezelfde waarde gevonden.

Op bladzijde 33 is gevonden, dat bij de minimumsnelheid de concentratie van het azijnzuur ongeveer $36 \sqrt{k}$ moet bedragen. Met dezelfde voorloopige waarde van $\sqrt{k} = 0,14 \cdot 10^{-6}$ zou dat zijn $5 \cdot 10^{-6}$. Dit cijfer komt met de in de tabel voorkomende waarde voldoende overeen, wanneer men bedenkt, dat het slechts op voorloopige gegevens en met vereenvoudigende onderstellingen is berekend.

Na afloop der proef werd, door verzeepen met overmaat van kali en terugtitreeren, de concentratie

der esteroplossing bepaald en op 0,31 normaal gevonden.

Volgens deze proef zou dus de minimumsnelheid bij eene normale esteroplossing bedragen

$$\frac{0,022}{0,31} \cdot 10^{-6} = 0,071 \cdot 10^{-6}.$$

§ 3. Bepaling van k_1 en berekening van k_2 .

Om uit de verzeepingssnelheid de dissociatie van het water te berekenen, moet natuurlijk de waarde van k_1 en k_2 bekend zijn.

k_1 , d. i. de verzeepingsconstante van methyl-acetaat door OH-ionen bij 25° C, was niet bekend. Ik heb ze dus moeten bepalen.

Daarbij heb ik geheel en al de methode van Reichher gevolgd 1).

Het oorspronkelijke mengsel bevatte ongeveer $\frac{1}{200}$ gram-molecuul ester en $\frac{1}{150}$ gram-molecuul kali per Liter. Van tijd tot tijd werden 100 cC. kwik in den toestel gebracht en het uitlopende mengsel in 20 cC. verdund zwavelzuur opgevangen en teruggetitreerd met 0,0776 normaal kali, waarvan 12,52 cC. equivalent waren aan de 20 cC. zuur.

De proef gaf de volgende uitkomsten:

1) Ann. der Chemie 228 257

Tijd in secunden.	Titer. (T)	Constante.
0	5,77	
661	4,61	11,36
1342	4,02	10,50
1882	3,70	11,36
∞	2,80	

Hierin is T het verschil tusschen de bij het terugtitreeren gebruikte cC. kali en de 12,52 cC. noodig voor het gebruikte zuur zelf.

De constante is berekend volgens de formule

$$\log. \text{ nat. } \frac{T_2 (T_1 - T_\infty)}{T_1 (T_2 - T_\infty)} \cdot \frac{100}{0,0766 \cdot T_\infty \cdot t}$$

waarvan t den tijd in minuten voorstelt.

De nauwkeurigste waarde voor de constante vindt men natuurlijk door deze zelfde berekening toe te passen op de waarde $T_1 = 5,77$ en $T_2 = 3,70$. Dan vindt men voor de constante 11,0.

Daar de gebruikte kali als totaal gedissocieerd mag beschouwd worden, is ook $k_1 = 11,0$.

k_2 , d. i. de verzeepingsconstante van methyl-acetaat door H-ionen bij 25° kan aan Ostwald's proeven ontleend worden¹⁾.

Ostwald mengde 10 cC. normaalzuur met 1 cC.

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie 28 449.

methyI-acetaat en verdunde dit tot 15 cC. Hiervan werd van tijd tot tijd een paar cC. afgepipetteerd en getitreerd. Hij berekende zijn uitkomsten volgens de formule:

$$\frac{dx}{dt} = c (b - x)$$

waarin b de hoeveelheid ester, x de hoeveelheid omgezetten ester, dus vrij azijnzuur en c eene constante voorstelt. Door integratie en inachtnemende, dat t en x te gelijk nul moeten zijn, vindt hij hieruit

$$\log. \text{ nat. } \frac{b}{b-x} = ct$$

of, Briggiaansche in plaats van natuurlijke logaritmen invoerende,

$$\log \frac{b}{b-x} = Ct.$$

De waarde van deze C heeft Ostwald voor verschillende zuren bepaald, en nu is de vraag op de constante van welk zuur we het best de berekening van k_2 baseeren. Natuurlijk niet op een der sterke anorganische zuren, want daarvan is de dissociatiegraad in $\frac{2}{3}$ n.-oplossing, wegens hunne afwijking van de verdunningswet van Ostwald, niet met zekerheid bekend. Evenmin op de zeer zwakke organische zuren, aangezien daarvan de dissociatiegraad waarschijnlijk aanmerkelijk, en tot een niet nauwkeurig bekend bedrag, wordt verminderd door de aanwezigheid der

relatief groote hoeveelheid ester. Met het oog op de laatste omstandigheid is het wenschelijk, om dat zuur te kiezen, dat van de onderzochte zuren, die Ostwald's verdunningswet wel volgen, de sterkste is. Dat zuur is het dichloorazijnzuur. Daarvoor vond Ostwald $C = 0,000556$. Gebruikmakende van natuurlijke logaritmen zou dus gevonden zijn $0,000556 \times 2,3026$.

De dissociatiegraad van dit zuur in $\frac{2}{3}$ normale oplossing kan gevonden worden uit Ostwald's verdunningswet.

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$$

Hierin is $K = 5,14 \cdot 10^{-2}$ en $V = 1,5$, zoodat we vinden $\alpha = 0,243$.

De concentratie der H-ionen in $\frac{2}{3}$ n. dichloorazijnzuur is dus $\frac{2}{3} \times 0,243$ en dan wordt

$$k_2 = \frac{0,000556 \times 2,3026}{\frac{2}{3} \times 0,243} = 0,0079$$

Uit $k_1 = 11,0$ en $k_2 = 0,0079$ vinden we dadelijk

$$p = \frac{11,0}{0,0079} = 1392.$$

De verhouding tusschen minimum- en aanvangssnelheid was $\frac{p+1}{1\sqrt{p}}$; deze wordt dus $\frac{1393}{2\sqrt{1392}} = 18,7$.

§ 4. De dissociatie van het water.

De in § 2 van dit hoofdstuk medegedeelde proeven

leveren in de eerste plaats het bewijs, dat water elektrolytisch gedissocieerd is. In de tweede plaats kan er de grootte der dissociatie uit berekend worden. We hebben gezien, dat bij normale esteroplossing de minimumsnelheid is $0,071 \cdot 10^{-6}$; de aanvangssnelheid is daar derhalve $0,071 \cdot 10^{-6} \times 18,7 = 1,33 \cdot 10^{-6}$.

Nu is de snelheid

$$S = - \frac{dC}{dt} = C_1 (k_1 C_{OH} + k_2 C_H)$$

en de aanvangssnelheid

$$S_0 = C_1 \sqrt{k} (k_1 + k_2) \text{ en dus } \sqrt{k} = \frac{S_0}{C_1 (k_1 + k_2)}$$

$$\text{waarin dan } S_0 = 1,33 \cdot 10^{-6}$$

$$C_1 = 1$$

$$k_1 = 11,0$$

$$k_2 = 0,0079;$$

zoodat k_2 ten opzichte van k_1 kan worden verwaarloosd, en we ten slotte vinden

$$\sqrt{k} = \frac{133 \cdot 10^{-6}}{11,0} = 0,12 \cdot 10^{-6}$$

$$k = 0,14 \cdot 10^{-13}$$

In absoluut zuiver water komen dus H-ionen en OH-ionen voor tot een bedrag van $0,12 \cdot 10^{-6}$ gram-

molecuul per Liter, d. i. $\frac{1}{80000000} \%$ H-ionen

en $\frac{17}{80000000} \%$ OH-ionen.

Uitgaande van deze waarde $k = 0,14 \cdot 10^{-13}$ kunnen we de volgende rekening opzetten. In de bekende vergelijking van Van 't Hoff

$$\frac{d \log(k)}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

op dit geval toegepast, is q de warmte, die vrijkomt als 1 gram-molecuul H-ionen zich met 1 gram-molecuul OH-ionen verbindt tot water; dat is dus, volgens de elektrolytische dissociatietheorie, de neutralisatie warmte van een totaal gedissocieerd zuur met een totaal gedissocieerde basis, n.l. 13700 calorieën. Tusschen 17° en 25° C. vinden we dus

$$\frac{\Delta \log(k)}{8} = \frac{13700}{18000}$$

$$\Delta \log(k) = \log\left(\frac{k_{25}}{k_{17}}\right) = \frac{13700}{18000} \cdot \frac{8}{2,3} = 0,26$$

$$\frac{k_{25}}{k_{17}} = 1,82$$

$$\frac{\sqrt{k_{25}}}{\sqrt{k_{17}}} = 1,35$$

waaruit we dan voor $\sqrt{k_{17}}$ $0,089 \cdot 10^{-6}$ berekenen.

Daar we de waarde voor k_1 bij 25° (11.0) en bij 9°,4 (3,495) kennen, en we weten dat die volgens de formule $\frac{d \log k_1}{dT} = \frac{A}{T} + B$ met de temperatuur samenhangt, kunnen we k_1 voor 17° berekenen. We vinden: $A = -2687,6$, $B = 10,06$ en k_1 bij 17° C. = 6,2.

Voor de aanvangssnelheid der proef van pag. 48 zouden we dus vinden $k_1 \times \sqrt{k} = 6,2 \times 0,089 \cdot 10^{-6} = 0,55 \cdot 10^{-6}$ en, aannemende, dat p voor dit kleine temperatuurinterval constant is, voor de minimumsnelheid $\frac{0,55}{18,7} \cdot 10^{-6} = 0,029 \cdot 10^{-6}$ Gevonden werd $0,025 \cdot 10^{-6}$.

Deze overeenkomst is buiten verwachting goed, vooral wanneer men bedenkt, dat bij de proef van 17° de ester-concentratie $\pm 10^0/0$ bedroeg, waardoor te kleine waarden voor het geleidend vermogen en dus ook voor de snelheid moesten gevonden worden. Groote waarde aan deze overeenstemming kan ik evenwel niet hechten, daarvoor zijn de gegevens niet voldoende.

HOOFDSTUK V.

Gelijktijdige publicatiën van anderen.

In dit hoofdstuk zal ik de stukken bespreken, die tijdens de bewerking van dit proefschrift door anderen over de elektrolytische dissociatie van water gepubliceerd zijn. Hun aantal is drie, van Ostwald, van Arrhenius en van Bredig.

Ik heb gemeend mij daarbij niet te moeten bepalen tot een eenvoudig resumé van hunnen inhoud, maar ook den gevolgden gedachtengang en berekening aan een critiek te moeten onderwerpen. Uit het feit, dat ik daarbij, vooral wat de berekening van Arrhenius betreft, tot de conclusie moest komen, dat op de wijze van berekening gegronde aanmerkingen konden gemaakt worden, mag natuurlijk niet worden afgeleid, dat ik niet de hooge waarde erken, die de arbeid van dezen, één der voorgangers op het gebied der theoretische scheikunde, voor de wetenschap heeft gehad.

§ 1. Berekening van k door Ostwald.

Behandelen we de bovenbedoelde onderzoekingen naar de tijdsorde hunner publicatie, dan komt in de eerste plaats de reeds vroeger (pag. 17) genoemde van Ostwald 1).

Daarin berekent Ostwald allereerst den dissociatiegraad van water in de onderstelling, dat de geheele geleidbaarheid, die Kohlrausch 2) bij zijn zuiverste water vond, aan de ionen van het water en niet aan verontreinigingen, mocht worden toegeschreven.

Hij vindt dan voor de concentratie dier ionen $0,6 \cdot 10^{-6}$, d. i. $0,6 \cdot 10^{-6}$ gram-molecuul per Liter. Dit getal, dat natuurlijk voor het bestaan der dissociatie niet de minste bewijskracht heeft, kan niet anders zijn, dan een bovenste grens voor de mogelijke grootte dier dissociatie.

Verder geeft Ostwald in dit stuk eene berekening van de waarde van $\sqrt{k}$, op grond van in zijn laboratorium verrichte bepalingen der elektromotorische kracht van een element, bestaande uit: waterstof — verdund zuur — verdund alcali — waterstof. Als waterstof-elektrode diende palladium verzadigd met waterstof. Door een eenvoudige redeneering bewijst Ostwald, dat zulk een elektrode een potentiaalverschil geven

1) Zeitschr. f. ph. Chem. 11. 521.

2) Wied. Ann. 24. 48.

moet, dat geheel onafhankelijk is van den aard van het metaal, dat als drager der waterstof dient en dat alleen afhangt van den druk der waterstof en van de temperatuur.

Een dergelijk element kan volkomen beschouwd worden, als een zoogenaamd concentratie-element. De beide oplossingen, verdund zuur en verdund alcali, bevatten toch H-ionen, maar in zeer verschillende concentratie. Dat dit waar is voor de verdunde alcali-oplossing is duidelijk, wanneer we maar bedenken, dat steeds

$$C_H \cdot C_{OH} = k,$$

zoodat al wordt ook C_{OH} zeer groot, zooals in een basis-oplossing, toch C_H niet nul kan zijn.

Evenzoo bevat het verdunde zuur OH-ionen, al is het in een zeer gering getal.

Voor dit element geldt dus de vergelijking

$$\pi = \frac{RT}{\epsilon_0} \log. \text{ nat. } \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

waarin: π , de elektromotorische kracht;

R , de constante uit de gasvergelijking $p_v = RT$;

T , de absolute temperatuur;

ϵ_0 , de constante hoeveelheid elektriciteit, gebonden door een gram-equivalent van een ion, d. i. 96540 Coulomb;

p_1 en p_2 , de osmotische druk der H-ionen in het verdunde zuur en in de alcali-oplossing.

Nu is voor een gram-moleculairgewicht $R = 2$, in calorieën en verder is $4,18$ Volt-Coulomb $= 1$ calorie. Dit invoerende en gelijktijd van Neperiaansche tot Briggiaansche logaritmen overgaande, wordt

$$\pi = \frac{2 \cdot 4,18}{0,4343 \cdot 96540} T \log \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$\pi = 0,0002 T \log \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

Natuurlijk zijn p_1 en p_2 evenredig met de concentratie der H-ionen in zuur en alcali, dus is:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{(C_H)_z}{(C_H)_a}$$

terwijl bovendien:

$$(C_H)_z \cdot (C_{OH})_z = (C_H)_a \cdot (C_{OH})_a = k$$

Werkende met een zuur- en alcali-oplossing van gelijken dissociatiegraad, dat is dus:

$$(C_H)_z = (C_{OH})_a$$

wordt ook:

$$(C_H)_a = (C_{OH})_z$$

en dus:

$$k = (C_H)_z \cdot (C_H)_a$$

Nu levert de proef, met normaal zuur en normaal alcali genomen, bij kamertemperatuur voor $\pi 0,7$ Volt; „eher etwas darüber, als darunter“, zegt Ostwald.

Dan is dus:

$$\frac{0,7}{0,0002 T} = \log \frac{(C_H)_z}{(C_H)_a} = \log (C_H)_z - \log (C_H)_a$$

Nu stelt Ostwald $(C_H)_Z = 1$, dat is, in woorden overgebracht, het zuur is totaal gedissocieerd.

Dan wordt:

$$(C_H)_A = 8,5 \cdot 10^{-13}$$

en:

$$k = (C_H)_A \cdot (C_H)_Z = 8,5 \cdot 10^{-13}$$

$$\sqrt{k} = 0,9 \cdot 10^{-6}$$

Dezelfde berekening uitvoerende, uitgaande van $\pi = 0,75$ Volt vindt Ostwald

$$\sqrt{k} = 0,23 \cdot 10^{-6}$$

Deze cijfers stemmen niet overeen met de door mij gevonden grootte van $\sqrt{k}$. Zelfs het laagste, dat Ostwald blijkbaar als te laag beschouwt, is nog ongeveer 2 maal groter dan het mijne en geldt bovendien voor lagere temperatuur. Ostwald geeft wel geen temperatuur aan, maar terugrekenende vindt men $T = 290$, dus 17°C .

De oorzaak van dit verschil is te vinden in de vereenvoudigingen, die Ostwald in zijne berekening heeft ingevoerd, en die van grooten invloed op de uitkomst blijken te zijn.

Ostwald zegt, dat de bepaling gedaan is met normaal zuur en normaal basis, maar niet met welke. Nemen wij aan, dat het zoutzuur en kali geweest zijn, dan zijn daarvan bij 18° volgens de weerstandsbepalingen van Kohlrausch gedissocieerd $80,5\%$ en $80,2\%$.

$(C_H)_z$ mag dus wel gelijk aan $(C_{OH})_a$ genomen worden, maar niet $(C_H) = 1$ zooals Ostwald doet.

Voor $\pi = 0,7$ en $T = 290$ krijgen we dan

$$\frac{0,7}{0,0002 \cdot 290} = \log \frac{(C_H)_z}{(C_H)_a}$$

$$\text{waaruit } \frac{(C_H)_z}{(C_H)_a} = 1,18 \cdot 10^{13}$$

$$(C_H)_a = \frac{(C_H)_z}{1,18 \cdot 10^{13}}$$

en, zooals wij vroeger zagen

$$k = (C_H)_a \cdot (C_H)_z$$

$$k = \frac{(C_H)_z^2}{1,18 \cdot 10^{13}} = \frac{0,805^2}{1,18 \cdot 10^{13}} = 0,55 \cdot 10^{-13}$$

$$\sqrt{k} = 0,23 \cdot 10^{-6}$$

in plaats van $0,9 \cdot 10^{-6}$, zooals Ostwald berekent, terwijl we voor $\pi = 0,75$ vinden: $\sqrt{k} = 0,09 \cdot 10^{-6}$.

Ook deze getallen kunnen nog niet als definitief beschouwd worden, daar het nog onzeker is, of de uit het geleidend vermogen berekende dissociatiegraden van zoutzuur en kali de ware zijn.

Verder is gemakkelijk na te gaan, dat één graad verschil in de waarde, die men voor T in rekening brengt, een verschil van $10^0\%$ in de waarde van $\frac{(C_H)_z}{(C_H)_a}$ te weeg brengt, en dus ook in de waarde, die men voor k vindt.

Uit dit alles is duidelijk, dat waarschijnlijk het ver-

schil tusschen mijne waarde voor $\sqrt{k}$ en die, welke Ostwald berekent, zal verdwijnen, wanneer de gegevens, waarop deze laatste berekening zich moet gronden, nauwkeuriger bekend zullen zijn.

§ 2. Berekening van k door Arrhenius.

In de verslagen van de Koninklijk Zweedsche Academie van Wetenschappen van Febr. '93, vinden we een uitvoerige verhandeling van Arrhenius over de elektrolyse van alkalizouten.

Le Blanc¹⁾ had namelijk de stelling verdedigd, dat water tengevolge van het erin oplossen van electrolyten, of in hooger mate gedissocieerd werd, of groote neiging tot verhoogde dissociatie verkreeg, zoodat bij elektrolyse in de meeste gevallen H en OH primair (niet zooals gewoonlijk wordt aangenomen secundair) zouden worden afgescheiden.

Noyes²⁾, zich hierop beroepende, schreef de geleidbaarheid van niet te verdunde oplossingen van sterk gedissocieerde stoffen voor een groot deel toe aan de ionen van het water, dat volgens hem onder die omstandigheden sterk gedissocieerd zou zijn. Daardoor verklaarde hij tevens de afwijking dier stoffen van de bekende verdunningswet van Ostwald.

1) Zeitschr. f. ph. Chemie 8. 314.

2) Zeitschr. f. ph. Chemie 9. 614.

Arrhenius bestrijdt deze meeningen en bewijst experimenteel, dat primaire waterontleding bij elektrolyse van alcalizouten niet plaats vindt en toont verder aan, dat het ongerijmd is te onderstellen, dat water sterker gedissocieerd zou worden, of meer neiging tot dissociatie zou krijgen, door de aanwezigheid van opgeloste elektrolyten; wat geen zware taak was. Daartoe berekent hij, op grond van de bepalingen van Shields¹⁾, den dissociatiegraad van water in $\frac{1}{10}$ normale oplossing van natriumacetaat, en uit dit cijfer, dien van zuiver water.

Deze berekening van Arrhenius laat ik hier volgen: Shields vond, dat $\frac{1}{10}$ n. natriumacetaatoplossing bij 25° C voor 0,008 % ontleed is in vrije natron en vrij azijnzuur.

Voor het evenwicht:



geldt nu, volgens de gewijzigde wet van Guldberg en Waage, de vergelijking:

$$C_1 d_1 \cdot C_2 d_2 = C_3 d_3 \cdot C_4 d_4$$

waarin C en d de concentratie en den dissociatiegraad der 4 stoffen voorstellen, onderscheiden door de indices 1, 2, 3 en 4.

Arrhenius neemt $d_1 = 0,84$ en $d_3 = 0,92$ (beide

1) Zeitschr. f. ph. Chemie 12. 167.

geldende voor $1/10$ n. oplossing) en berekent d_4 uit de vergelijking:

$$d_4 \cdot 0,84 = 10 \cdot (1 - d_4) K$$

waarin hij $K = 1,81 \cdot 10^{-5}$ neemt en dan $d_4 = 2,15 \cdot 10^{-4}$ vindt.

Verder is:

$$C_1 = 0,1.$$

$$C_2 = 55,5 \text{ (het aantal gram-moleculen water per L).}$$

$$C_3 = C_4 = 0,8 \cdot 10^{-5}.$$

Dit substitueerende, is:

$$(0,1 \cdot 0,84) (55,5 d_2) = (0,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,92) (0,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2,15 \cdot 10^{-4})$$

waaruit:

$$d_2 = 2,72 \cdot 10^{-15}$$

In een $1/10$ n. oplossing van natriumacetaat is dus de dissociatiegraad van water $2,72 \cdot 10^{-15}$.

Verder is, volgens de gewijzigde wet van Guldberg en Waage:

$$(0,1 \cdot 0,84) (55,5 \cdot 2,72 \cdot 10^{-15}) = k$$

waaruit:

$$k = 1,266 \cdot 10^{-14}$$

$$\sqrt{k} = 1,125 \cdot 10^{-6} \text{ I)}$$

1) In het stuk van Shields is evenwel in de berekening van den graad der hydrolytische dissociatie van natriumacetaat een druk- en een rekenfout geslopen. Verbeteren we die dan vinden we in plaats van 0,008 % 0,011 %, waardoor dan de berekening van Arrhenius zou voeren tot:

$$k = 2,396 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{en } \sqrt{k} = 0,155 \cdot 10^{-6}$$

Deze opmerking dank ik den Heer J. J. van Laar, te Middelburg.

Gaan we nu eens na, welke graad van nauwkeurigheid aan dit getal moet worden toegekend.

In de eerste plaats de grondslag, de bepalingen van Shields; deze vond, dat in eene oplossing van natrium-acetaat, die 0,0952 normaal was, 0,008 % van het zout is gehydrolyseerd.

Shields gebruikte als maatstaf voor de aanwezige hoeveelheid gehydrolyseerd zout de verzeeping van aethyl-acetaat door de vrije basis. Hij bepaalde daarvan op de gewone wijze de snelheid.

Wat de nauwkeurigheid van zijn uitkomst betreft, is het gemakkelijk na te gaan, dat speciaal in de door hem gevonden waarde voor de hydrolyse van natrium-acetaat (de kleinste, die hij bepaalde) een tamelijk groote fout kan voorkomen. Zoo is b.v. de factor er van, die aan de waarnemingen is ontleend, het gemiddelde van vijf waarden, waarvan de kleinste is $2,58 \cdot 10^{-6}$ en de grootste $4,93 \cdot 10^{-6}$.

Shields vergeleek de door hem gevonden snelheidsconstante met de door Reicher en anderen bepaalde waarde voor verzeeping van ester door natron zelf. Deze gebruikte $\pm \frac{1}{30}$ normaal natron, die dus als totaal gedissocieerd mag beschouwd worden, vooral daar de concentratie in het begin der proef snel vermindert, de dissociatie dus toeneemt.

Shields heeft dus strikt genomen niet de hoeveelheid vrije natron, maar de concentratie der OH-ionen be-

paald, en hoewel hier de verdunning der natron zeer groot is, mogen deze twee niet gelijk gesteld worden. Naast de natron toch is een ruim 10,000 maal zoo groote hoeveelheid van het sterk gedissocieerde natrium-acetaat aanwezig, waardoor de dissociatiegraad der vrije natron aanmerkelijk kan worden verminderd.

Hoe groot die vermindering is, kan niet worden bepaald, daar, wegens afwijkingen van de verdunningswet van Ostwald, de dissociatieconstante van natron, evenmin als die van natriumacetaat, kan worden bepaald. Zooals we boven gezien hebben, neemt Arrhenius voor den dissociatiegraad der natron in dit geval aan 0,92 d. i. de waarde voor een tiende normaal oplossing.

Dit is m. i. niet meer dan een schatting. Aannemende dat beide stoffen de verdunningswet van Ostwald volgen, dan is op grond van het door Arrhenius opgestelde begrip der isohydrische oplossingen, gemakkelijk in te zien, dat deze geschatte waarde alleen dan de juiste is, wanneer de dissociatieconstanten van basis en zout gelijk zijn. Dit is nu volstrekt niet het geval, zooals gemakkelijk te zien is uit de bovengenoemde cijfers voor d_3 en d_1 . Deze verschillen wel niet meer dan 10%, maar bij sterk gedissocieerde stoffen komt met een klein verschil in den dissociatiegraad een zeer groot verschil in de dissociatieconstante overeen.

Berekenen we, aannemende dat beide stoffen wel

Ostwald's wet volgen, b.v. uit $d_1 = 0,84$ $d_3 = 0,92$ de „constanten”, dan vinden we voor het zout 0,044 en voor de basis 0,106, dus in 't geheel niet gelijk. Nemen we als grondslag voor deze berekening de waarde van d_1 en d_3 bij een andere verdunning dan $1/10$ n., dan kunnen we gemakkelijk tot nog veel grooter afwijkingen tusschen de berekende „constanten” komen. Berekenen we verder, altijd in dezelfde onderstelling, uit deze „constante” den dissociatiegraad van $0,8 \cdot 10^{-5}$ vrije natron in $1/10$ n. acetaat-oplossing, dan vinden we daarvoor 0,56.

Waar dus de proeven van Shields ons alleen leeren kennen de hoeveelheid vrije OH-ionen in een verdunde natriumacetaat-oplossing, en deze met een onbekenden, voorloopig niet te bepalen factor zouden moeten vermenigvuldigd worden om tot de hoeveelheid vrije natron te komen, kunnen ze niet tot grondslag voor een juiste berekening van de dissociatieconstante van water dienen.

In de berekening van Arrhenius komt de door Shields gevonden grootte der hydrolyse ($0,8 \cdot 10^{-5}$) in het kwadraat als factor in k voor, terwijl verder de fout van de door Arrhenius geschatte waarde van d_3 procentisch even groot overgaat in k . De aldus gevonden waarde heeft dus geen groote beteekenis.

Als bewijs, dat zijne uitkomst niet ver van de waarheid kan verwijderd zijn, haalt Arrhenius het volgende aan:

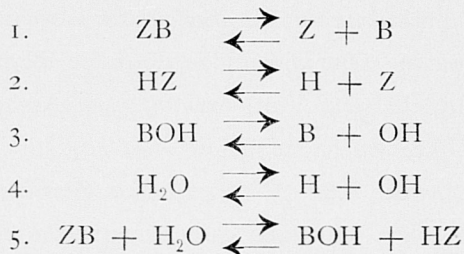
Met behulp van de gevonden waarde voor $\sqrt{k}$ kan berekend worden het verschil in elektromotorische kracht, noodig tot elektrolyse in het eene geval van normaalzuur, in het andere van de combinatie normaalzuur — normaalbasis. Dit verschil is door Le Blanc bepaald op gemiddeld 0,77 Volt, met volgens Arrhenius een mogelijke waarnemingsfout van 0,05 V.; dus tusschen 0,72 en 0,82 V. Arrhenius berekent uit de waarde $\sqrt{k} = 1,125 \cdot 10^{-7}$ een verschil van 0,806 V, wat dus met het experiment zeer goed overeenkomt.

Als bewijs voor de juistheid van $\sqrt{k} = 1,125 \cdot 10^{-7}$ mag dit evenwel niet gelden. Wanneer we de berekening nagaan, is gemakkelijk in te zien, dat een *zeer groot* verschil in $\sqrt{k}$ een *zeer klein* verschil in de einduitkomst geeft. Nemen we b. v. voor $\sqrt{k}$ $4,5 \cdot 10^{-7}$ (dus viermaal de waarde van Arrhenius), dan vinden we, in plaats van 0,806, 0,738; dus even goed in overeenstemming met de experimenteele gegevens.

Van dit geval, hydrolyse van een zout in waterige oplossing, is door Nernst¹⁾ de volgende veel strengere behandeling gegeven, die tevens het voordeel heeft ons dadelijk te doen zien, dat Shields' proeven geen voldoende grondslag opleveren voor een juiste berekening van de dissociatieconstante van water.

1) Theoretische Chemie. p. 418.

Brengt men in een groote hoeveelheid water een zuur HZ en een basis BOH dan zullen de volgende 5 reacties plaats vinden.



Stelt men de concentraties

van ZB HZ BOH B H Z OH
 voor door C_1 C_2 C_3 c_1 c_2 c'_1 c'_2

en de reactieconstanten der vijf reacties door K_1 , K_2 , K_3 , K_4 en K_5 , dan zal er evenwicht zijn, wanneer voldaan is aan de volgende vergelijkingen:

$$\begin{array}{ll}
 \text{I.} & K_1 C_1 = c_1 c'_1 \\
 \text{II.} & K_2 C_2 = c'_1 c_2 \\
 \text{III.} & K_3 C_3 = c_1 c'_2 \\
 \text{IV.} & K_4 = c_2 c'_2 \\
 \text{V.} & K_5 C_1 = C_2 C_3
 \end{array}$$

Door het product van II en III te deelen door I vindt men

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1}{K_2 K_3} c_2 c'_2$$

waaruit, in verband met IV, volgt

$$C_2 C_3 = C_1 \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$$

welke vergelijking we, door combinatie met V, kunnen veranderen in

$$K_5 = \frac{K_1 K_4}{K_2 K_3}$$

Om dus K_4 , dat is wat ik overal k genoemd heb, te berekenen, moeten K_1 , K_2 , K_3 en K_5 bekend zijn.

Nu heeft Shields proeven genomen met cyaankalium, natriumcarbonaat, phenolkalium, borax, trinatriumphosphaat (dat bijna totaal in NaOH en Na_2HPO_4 blijkt gesplitst te zijn) en natriumacetaat.

Daar in geen dezer gevallen de dissociatieconstante der basis bekend is en voor de meeste ook die van het zout niet, is het duidelijk, dat op deze proeven geen zekere bepaling van de dissociatieconstante van water is op te bouwen.

§ 3. Bepalingen van k door Bredig.

Ten slotte is nog te vermelden eene publicatie van G. Bredig¹⁾, die zich direct aansluit aan de becijferingen van Arrhenius, die ik in het 1ste hoofdstuk besproken heb. Arrhenius had afgeleid dat de dissociatieconstante van water 28500 maal kleiner moest zijn, dan die van aniline.

Bredig heeft nu deze laatste bepaald en gevonden $K = 11 \cdot 10^{-9}$.

1) Zeitschr. f. Phys. Chemie. 11. 829.

Daaruit zou volgen:

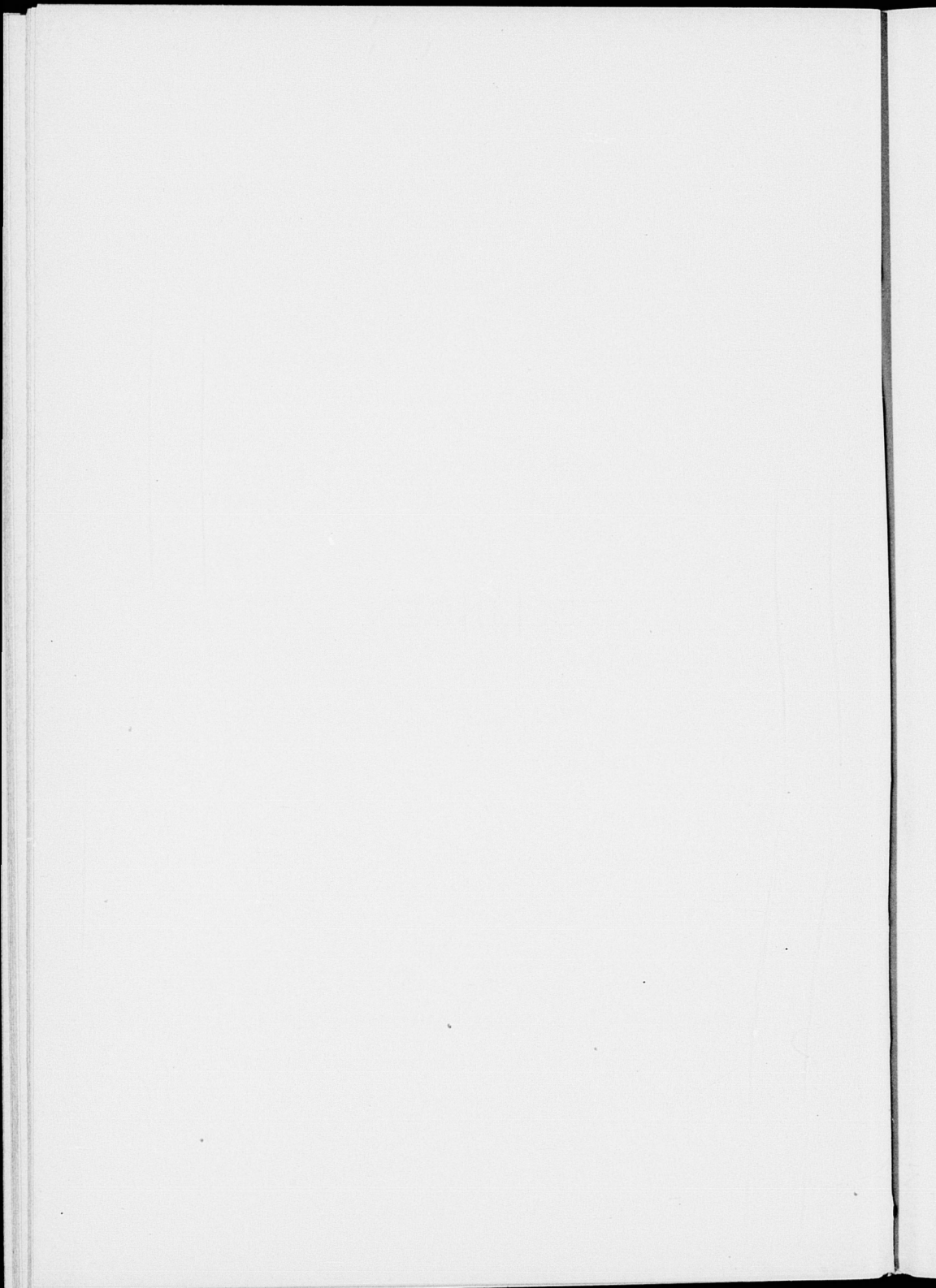
$$k = \frac{11 \cdot 10^{-9}}{28500} = 39 \cdot 10^{-14}$$

$$\sqrt{k} = 0,6 \cdot 10^{-6}$$

Bredig zegt: „Dieser Wert von $K = 11 \cdot 10^{-9}$ ist natürlich sehr ungenau, doch beanspruchen auch diese Zeilen nur eine Feststellung der Grössenordnung.“

Daar ik de becijferingen van Arrhenius in het 1ste hoofdstuk uitvoerig heb besproken, behoef ik over deze bepaling van $\sqrt{k}$ hier niet verder uit te weiden.

STELLINGEN.



STELLINGEN.

I.

De proeven van Shields omtrent de hydrolytische splitsing van zouten in waterige oplossing, vormen geen voldoende grondslag voor de berekening der elektrolytische dissociatie van water.

II.

Ter bepaling van den dissociatiegraad van sterk gedissocieerde elektrolyten is de methode van Noyes (door oplosbaarheidsbepalingen) verreweg te verkiezen boven die van Arrhenius (door geleidbaarheidsbepalingen).

III.

De semipermeabiliteit der zoogenaamde neerslagsmembranen wordt juister verklaard door de oplossings-theorie van Tammann, dan door de poriëntheorie van Traube.

IV.

De gronden, waarop Ostwald beweert, dat de door van 't Hoff voorgestelde verdeling der chemische reacties in uni-, bi-, tri-, enz. moleculaire, moet worden verworpen, zijn onvoldoende.

V.

Molinari's aanval op de stereochemie is ongemotiveerd. De motochemie, die hij er voor in de plaats wil stellen is ongerijmd. (Journ. f. pr. Chemie **48**. 113).

VI.

Ten onrechte trekken Krüss en Schmidt (Zeitschr. für anorg. Chemie **2**. 235), uit hunne proeven de conclusie, dat in nikkel en kobalt geringe hoeveelheden van een nog onbekend element aanwezig zijn.

VII.

Vloeibaar water bestaat voor een groot gedeelte uit moleculen, die eenige (bij gewone temperatuur waarschijnlijk 3 of 4 malen) grooter zijn, dan door de formule H_2O wordt voorgesteld.

VIII.

Het is wenschelijk, dat in de organische chemie meer dan tot nu toe geschiedt, het quantitative verloop der reacties worde bestudeerd.

IX.

Voor de producten, die bij de oxydatie van ketonen ontstaan, kan geen algemeene regel gegeven worden. Die van Popoff moet dus worden verworpen.

X.

Benzolformules, als die van Sachsse en van Vaubel zijn in strijd met de tegenwoordige opvattingen omtrent de constitutie der moleculen en moeten daarom verworpen worden.

XI.

Het eerste product der redactie van het geabsorbeerde koolzuur in de groene plantendeelen is formaldehyde.

XII.

Ter bepaling van het warmtegevend vermogen van brandstoffen verdient de methode met de calorimetrische bom, de voorkeur boven de andere bestaande.

XIII.

Voor het onderscheiden van natuur- en kunstboter zijn de cijfers met den oleorefractometer verkregen van geen nut. De minst slechte methode daarvoor is nog steeds de bepaling der vluchtige vetzuren.

XIV.

Op grond van laboratoriumonderzoekingen kan tegenwoordig geen oordeel gegeven worden over de bruikbaarheid van smeeroliën voor bepaalde gevallen.

XV.

Voor de extractie van vetten bij vetbepalingen verdient petroleumaether de voorkeur boven aethylaether.

XVI.

De voorstellingen van Jamin, Cailletet en Collardeau en Battelli omtrent den toestand der stof in de kritische omstandigheden zijn onhoudbaar. Juister is het te zeggen, dat de kritische temperatuur de laagste is, waarbij een bepaalde hoeveelheid stof ieder willekeurig volume (boven een zeker minimum b. v. het volume der moleculen zelf) homogeen vullen kan.

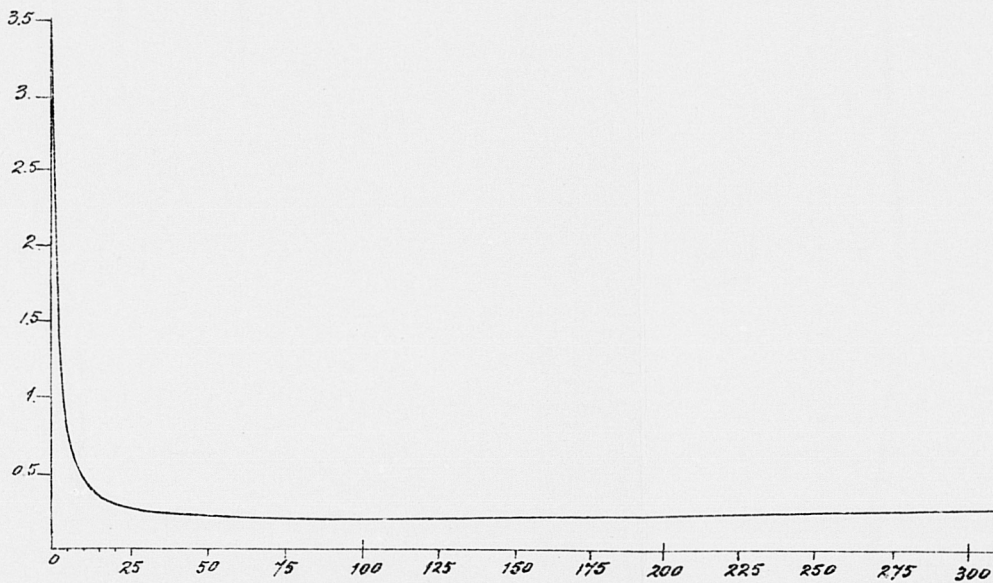
XVII.

Het gronddenkbeeld van Brester's theorie der Zon verdient algemeene erkenning. De hypothese van Döppler behoeft daarom niet verworpen te worden.

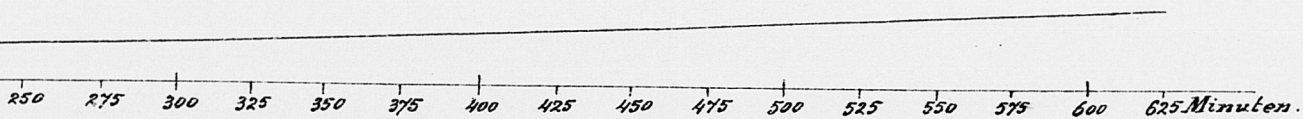
XVIII.

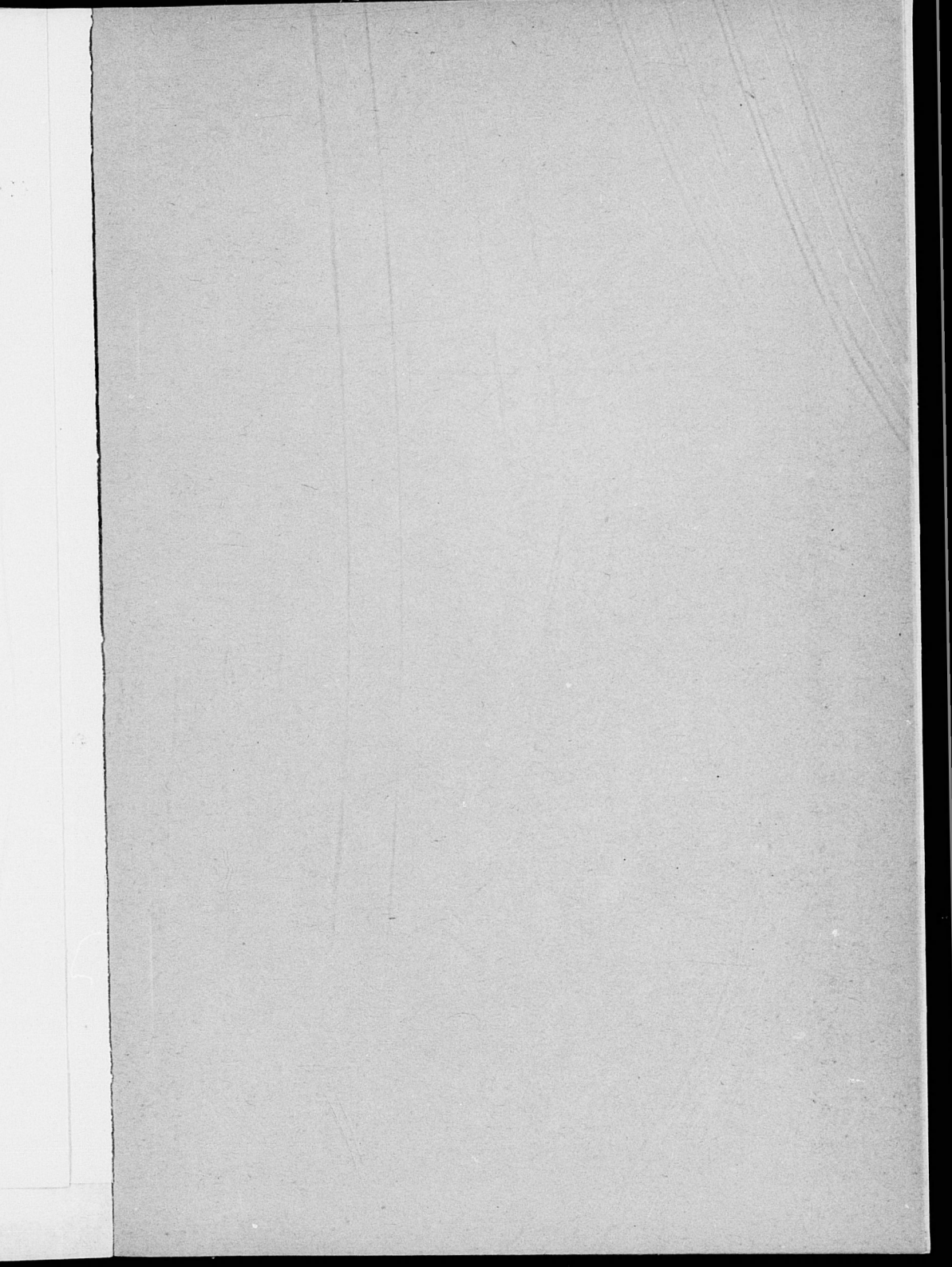
Het beste kenmerk voor het al of niet bestaan van isomorphie is het samen kristalliseeren, zooals door Retgers bedoeld (Zeitschr. f. ph. Chemie 3. 497.)

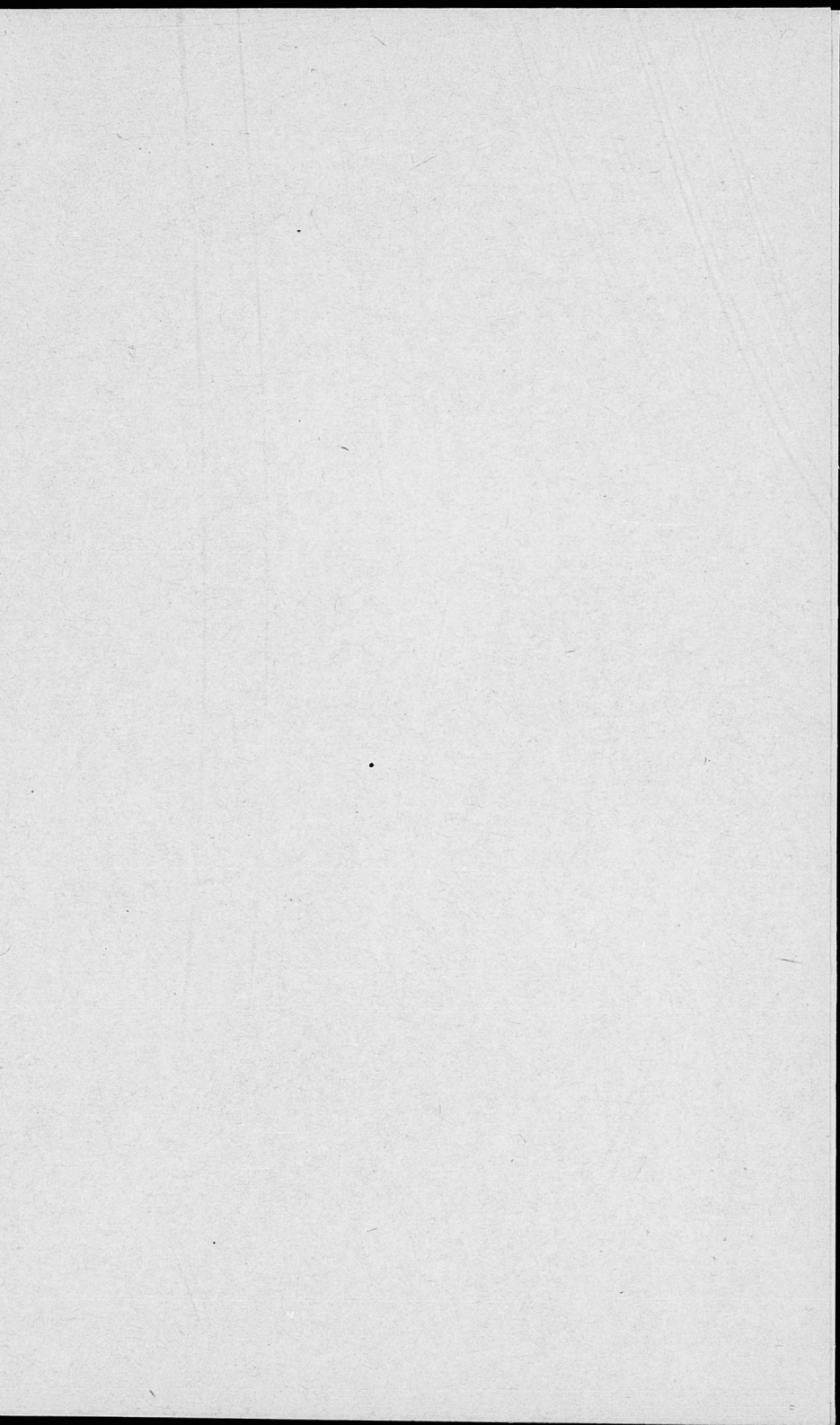
Snelheid.

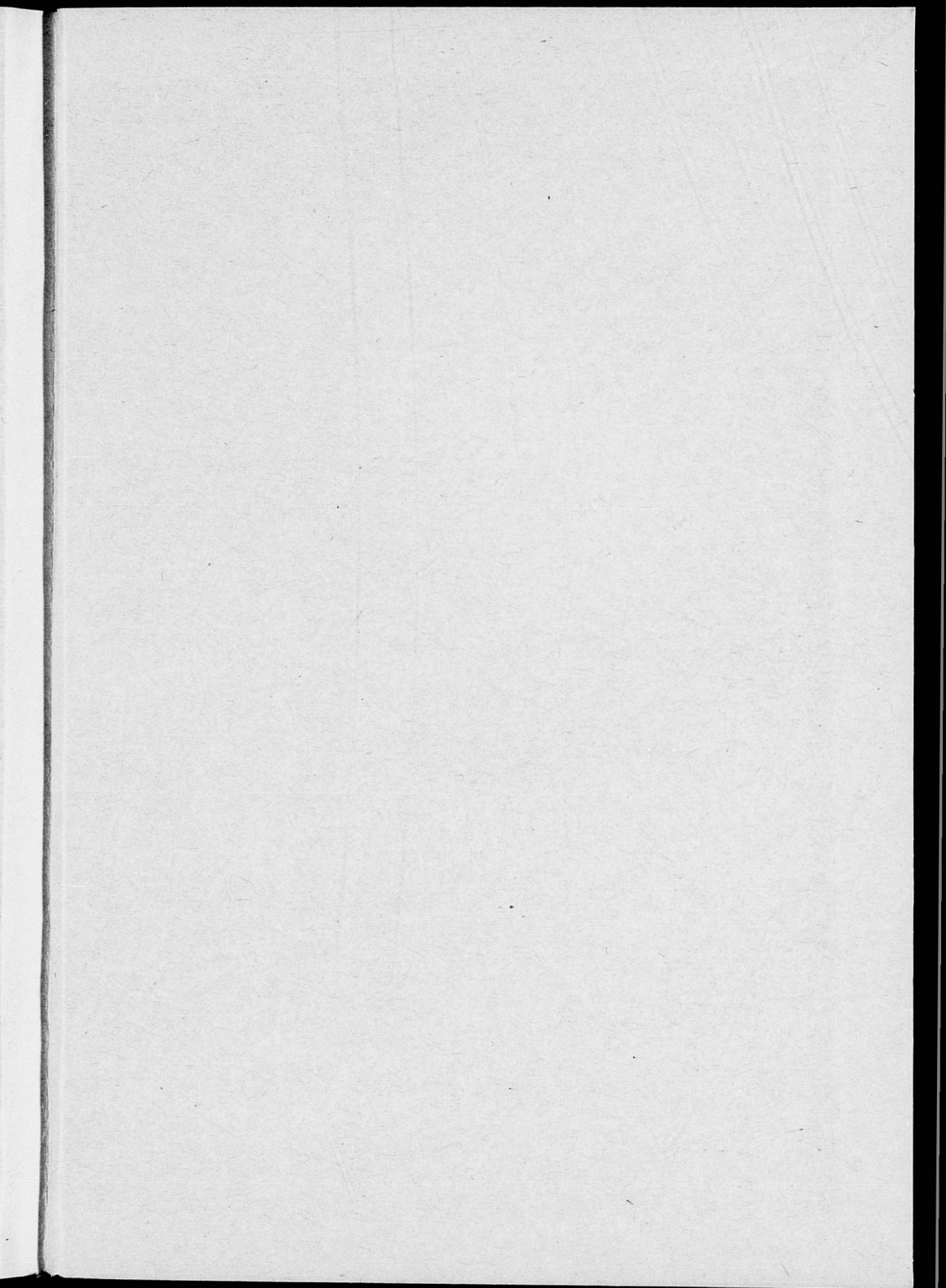


Graphische voorstelling van de
verzeepingssnelheid in de
eerste uren der verzeeping.









Amste

1