



Bepaling der ontledingswarmte van ozon langs directen en indirecten weg

<https://hdl.handle.net/1874/241914>

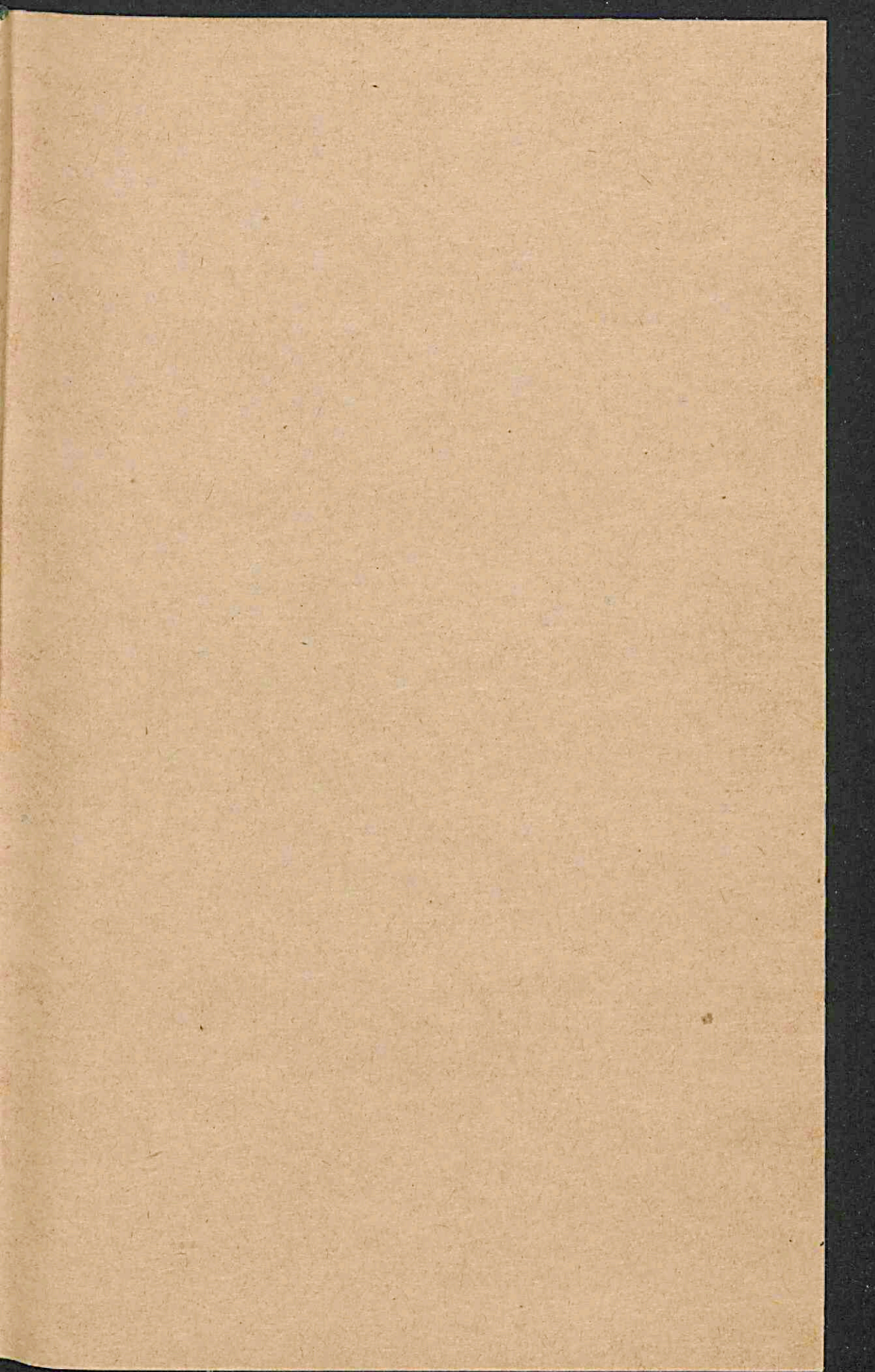
H. G. LANDMETER VAN DER MEULEN.

BEPALING

DER

ONTLEDINGSWARMTE VAN OZON

LANGS DIRECTEN EN INDIRECTEN WEG.



BEPALING

DER

ONTLEDINGSWARMTE VAN OZON

LANGS DIRECTEN EN INDIRECTEN WEG.

Diss. Nr. 1882

BEPALING

DER

ONTLEDINGSWARMTE VAN OZON

LANGS DIRECTEN EN INDIRECTEN WEG.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^r. J. J. P. VALETON, J^r.,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT,

EN OP VOORDRACHT DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TE VERDEDIGEN

op Maandag den 18^{den} December 1882, des namiddags ten 3 ure,

DOOR

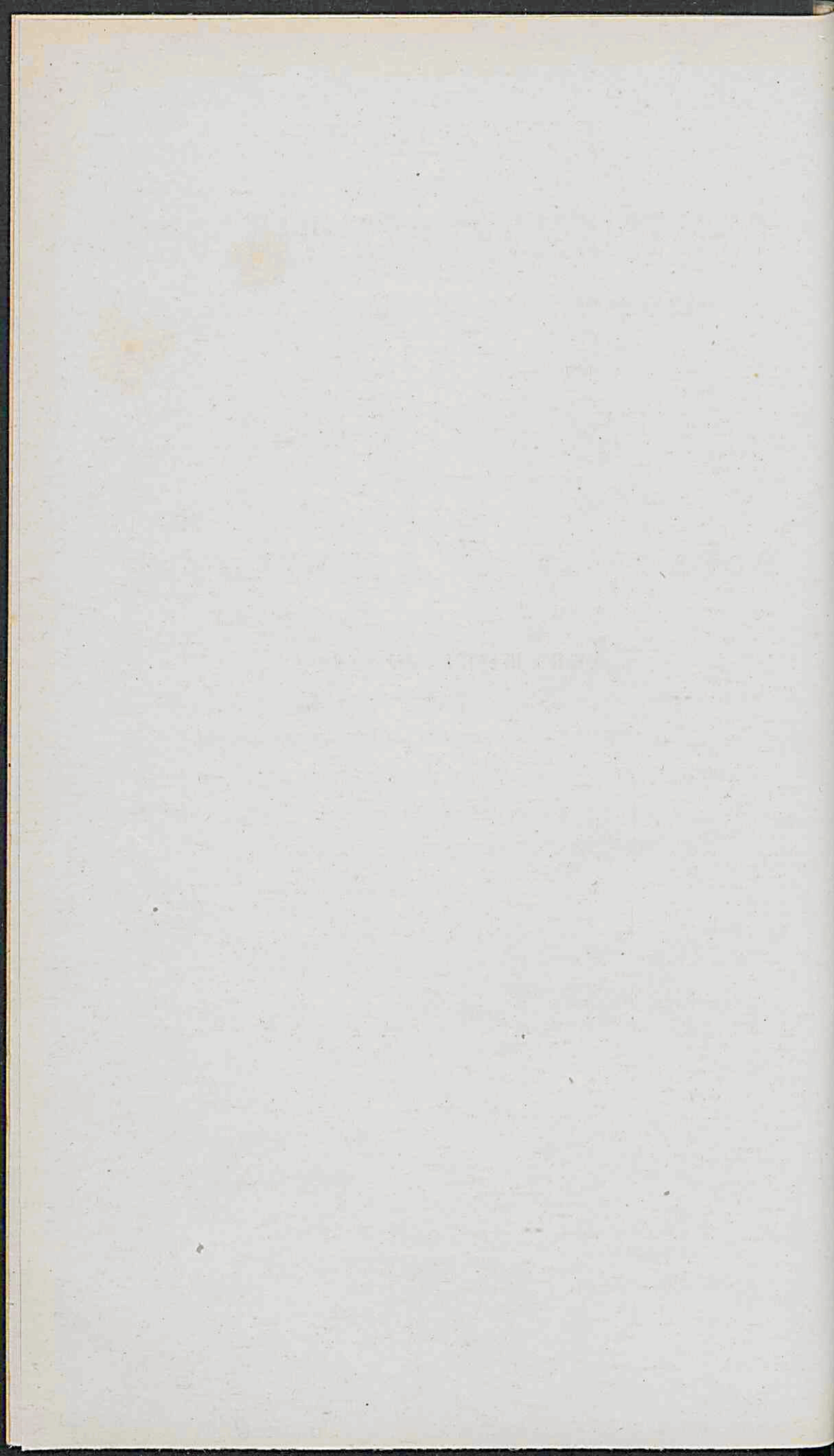
HENDRIK GJALTS LANDMETER VAN DER MEULEN,
geboren te Dragten.

UTRECHT — 1882.

Stoom Boek- en Steendrukkerij „de Industrie”,

J. VAN DRUTEN.





Aan mijne Ouders.

Het is mij eene aangename taak bij het einde van mijnen studententijd U Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit mijnen dank te betuigen voor Uw hooggewaardeerd onderwijs en voor de blijken van welwillendheid, die ik steeds van Uwe zijde mocht ontvangen.

Dit geldt ook U, Oud-Hoogleeraar, Hooggeachte P. HARTING. Dat Gij nog langen tijd in het belang der wetenschap en tot heil der menschheid werkzaam moogt kunnen zijn!

Doch in het bijzonder ben ik U, Hooggeleerde E. MULDER, Hooggeachte Promotor, dank verschuldigd voor de hulp, mij bij het vervaardigen van dit proefschrift verleend, alsook voor Uw hooggeschat onderricht. Steeds zal ik ook moeten erkennen, dat het mij van veel nut is geweest, als Uw assistent werkzaam te zijn geweest.

INLEIDING.

De eerste thermochemische onderzoeken betreffende ozon dateeren van het jaar 1864. Zij zijn gedaan door Woods ¹⁾ met het doel om, zooals hij zegt, te bepalen: „whether ozone is composed of combined or isolated atoms”.

Wel hadden reeds ANDREWS en TAIT ²⁾ in 1857 en 1860, v. BABO en CLAUS ³⁾ in 1863 en SORET ⁴⁾ eveneens in 1863 hunne onderzoeken omtrent de dichtheid van ozon verricht en hadden deze onderzoeken tot het resultaat gevoerd, dat het

¹⁾ Phil. Mag. (4) XXVIII, 106.

²⁾ Lond. R. Soc. Proc. VIII, 498. Chem. News I, 232. Phil. Trans. f. 1860. 113.

³⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 297.

⁴⁾ Compt. rend. LVII, 604.

molecuul ozon naar alle waarschijnlijkheid moest beschouwd worden als te bestaan uit drie atomen zuurstof, doch hiertegenover stond nog de meening in 1858 door CLAUSIUS¹⁾ uitgesproken, dat n.l. ozon moet geacht worden uit geïsoleerde atomen zuurstof te bestaan.

Eerst de latere onderzoeken van SORET²⁾ (1865 en 1867) en die van BRODIE (1872)³⁾ hebben de eerstgenoemde beschouwingswijze omtrent de constitutie van ozon meer en meer bevestigd. Het zij echter nog opgemerkt, dat CLAUSIUS⁴⁾ reeds in 1864 van zijne vroegere meening terugkwam en met het oog op de dichtheidsbepalingen tot het besluit kwam, dat ozon op het oogenblik van wording eerst uit geïsoleerde atomen bestaat, die zich echter direct, hoewel slechts los, met moleculen gewone zuurstof verbinden.

Woods nu redeneerde aldus: indien ozon meer atomen O in het mol. bevat dan gew. zuurstof, dan zal bij oxydatie van eene zelfde stof ozon minder warmte doen vrijkomen dan gew. zuurstof, daar het splitsen in atomen in het eerste

¹⁾ Pogg. Ann. CIII, 644.

²⁾ Ann. chim. phys. (4) VII. 113. Compt. rend. LXIV. 904.

³⁾ Lond. R. Soc. Proc. XX. 472.

⁴⁾ Pogg. Ann. CXXI. 250 en 330.

geval meer arbeid kost. In 1851 toch had hijzelf den regel gesteld, dat bij het ontleden van moleculen in atomen altijd warmte geabsorbeerd wordt. Indien daarentegen ozon uit vrije atomen O bestaat, in tegenstelling met gew. zuurstof, uit tweeatomige mol. bestaande, dan zal het omgekeerde moeten plaats vinden.

Eene *quantitatieve* bepaling van de hoeveelheid warmte (hetzij dan positief of negatief) bij den overgang van ozon in gew. zuurstof vrijkomende, had hij bij zijne proeven niet op het oog.

Woods bracht boven water eerst eene bepaalde hoeveelheid „ozonised air” en een bekend volume NO bij elkâar en vervolgens onder gelijke omstandigheden *gewone* lucht en NO: bij beide proeven was de rijzing in temperatuur dezelfde en wel 9° F. Hij herhaalde deze proeven meermalen, doch steeds met hetzelfde gevolg. Steeds was er geen verschil in temperatuursverhooging waar te nemen. Te verwonderen is dit niet met het oog op het waarschijnlijk geringe ozongehalte der ozonh. lucht en de groote verhooging in temp.: de ozonh. lucht toch was verkregen door middel van permanganas kalicus en zwavelzuur.

Ook vergelijkende proeven gedaan met ozonh. zuurstof en gew. zuurstof tegenover NO gaven hetzelfde negatieve resultaat.

Woods geeft dan ook als uitkomst zijner proeven op, dat: „no difference whatever in the amount of heat produced bij the combination in equal volumes of plain and ozonised oxygen was found,” en trekt hieruit het volgende besluit: „If therefore any arrangement of particles exist in one oxygen which does not in the other, these different states of aggregation do not at all events require any force to transmute them.”

Had hij echter verschil gevonden — en wel bij de oxydatie door de ozonh. zuurstof had hij de grootste verhooging in temp. moeten vinden —, dan zou zijne conclusie omtrent de constitutie van ozon blijkens zijne vooraf medegedeelde redeneering toch onjuist zijn geweest.

Ofschoon reeds vele onderzoekers zich met het doen van thermochemische bepalingen onledig hadden gehouden en de door hen bepaalde constanten reeds vele in aantal waren, zijn pas in 1866 proefnemingen gedaan ter bepaling van de hoegrootheid der ontledingswarmte van ozon. De moeielijkheden aan deze bepaling verbonden, als een gevolg van de eigenschap van ozon, om de meeste stoffen aan te tasten, alsook het feit, dat zelfs met de beste toestellen nog maar een gas met gering ozongehalte kan verkregen worden, zijn hiervan wellicht de oorzaak.

HOLLMAN ¹⁾ nu heeft voor het eerst deze bepaling gedaan en wel naar aanleiding van eene prijsvraag in 1864 door het Prov. Utrechtsch Genootschap van Kunsten en Wetenschappen uitgeschreven: zijne verhandeling werd met de gouden medaille bekroond.

Hij heeft genoemde waarde bepaald uit het verschil in verbrandingswarmte van verschillende stoffen, zoo zij door zuurstof of door ozonh. zuurstof geoxydeerd werden. Deze stoffen waren o. a. H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_5OH , $C_5H_{11}OH$, CH_3COOH en $C_{10}H_{16}$, dus gaspen zoowel als vloeistoffen.

Voor de proeven met de gasvormige lichamen gebruikte hij den verbrandingscalorimeter van FAVRE en SILBERMANN, hoewel eenigszins gewijzigd. De bepaling der verbrandingswarmte van vloeistoffen geschiedde volgens eene nieuwe methode van eigen vinding, welke methode ook nog bij gaspen toegepast werd.

In hoofdzaak berust deze methode op het volgende: indien een voorwerp (HOLLMAN maakte gebruik van een ijzeren bol gevuld met kwik) door eene vlam verhit wordt, komt er na een zekeren

¹⁾ Natuurk. Verh. Prov. Utr. Genootsch. 1868 en Arch. Néerl. III. 260.

tijd een oogenblik, waarop de temperatuur van het voorwerp constant blijft n.l. dan, wanneer het evenveel warmte ontvangt als het door uitstraling verliest. Heeft de verwarming eerst plaats door eene waterstofvlam, gevoed met gewone zuurstof, en daarna door eene waterstofvlam, gevoed met ozonh. zuurstof, dan zal in het laatste geval die constante temp. iets hooger zijn, welke hogere temp. dan het gevolg is van het vrijkomen van warmte bij den overgang van ozon in gew. zuurstof.

De ozonh. zuurstof werd gemaakt met den toestel van v. BABO, terwijl het ozongehalte bepaald werd door gebruik te maken van de eigenschap van ozon om I uit I K vrij te maken, welk vrijgekomen I door titreeren met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bepaald werd.

Uit de grootere waarde van de verbrandingswarmte der stoffen door ozonh. zuurstof, vergeleken met de verbrandingswarmte derzelfde stoffen door gew. zuurstof, werd — waterstof als voorbeeld genomen — als volgt het calorisch equivalent van ozon berekend. Onder calorisch equivalent van ozon verstaat HOLLMAN de warmte vrijkomende bij den overgang van één gram ozon in gew. zuurstof.

Als gemiddelde werd uit vele proeven voor de verbrandingswarmte van één gram waterstof door gewone zuurstof gevonden: 34462° ; evenzoo voor de verbrandingswarmte van één gr. waterstof door

ozonh. zuurstof ($\frac{1}{64.6}$ deel aan ozon bevattende)
 34505°; dus een verschil van 43° en daar één gram
 waterstof zich met 8 gr. zuurstof verbindt, vindt hij
 $\frac{64,6 \times 43}{8} = 347,2^\circ$, vrijkomende bij den overgang
 van één gram ozon in gew. zuurstof.

Proeven met C O			gaven voor deze waarde: 444°				
"	"	C H ₄	"	"	"	"	334,9
"	"	C ₂ H ₄	"	"	"	"	358,1
"	"	C ₂ H ₅ O H	"	"	"	"	363
"	"	C ₅ H ₁₁ O H	"	"	"	"	349
"	"	C H ₃ C O O H	"	"	"	"	354
"	"	C ₁₀ H ₁₆	"	"	"	"	355.

Zoo vindt HOLLMAN dan als gemiddelde waarde uit de opgegevene en nog meerdere proeven 355,5° voor het calorisch equivalent van ozon. Berekend op 96 gr. ozon (de hoeveelheid, waarop ik mijne resultaten steeds berekend heb) wordt dit cijfer 34128°, dus aanmerkelijk lager dan het door BERTHELOT en mij gevondene (zie pag. 37).

Met hoeveel zorg deze bepalingen ook door HOLLMAN gedaan zijn, zoo kan langs dezen weg, n.l. door het verbranden van stoffen door ozonh. zuurstof, waarbij niet enkel het ozon, doch ook de gew. zuurstof — waaruit toch het gasmengsel

voor verreweg het grootste deel bestaat — oxydeerend werkt, moeielijk een betrouwbaar cijfer verkregen worden. Het aantal kaloriën toch, dat er in dat geval bij het proces vrijkomt, is slechts voor een zeer klein gedeelte het gevolg van de ontledingswarmte van ozon, altijd in de veronderstelling, dat het ozongehalte van het gasmengsel gering is. Zoo vond HOLLMAN b.v. bij de verbranding van 1 gr. waterstof door ozonh. zuurstof (zie pag. 7) slechts 43 cal. meer dan bij de verbranding van dezelfde hoeveelheid waterstof door gew. zuurstof, d. i. slechts $\frac{1}{800}$ van de totale hoeveelheid cal. bij bedoeld proces vrijkomende n.l. 34505°.

Geheel anders daarentegen is deze verhouding, indien men gebruik maakt van een lichaam, zooals b. v. As_2O_3 , waarop wel het ozon, doch niet de gew. zuurstof oxydeerend inwerkt. Dit heeft BERTHELOT ¹⁾ gedaan, terwijl ook ik in navolging van hem, n. l. bij mijne indirecte bepaling, van As_2O_3 heb gebruik gemaakt. Zoo vind ik voor de oxydatiewarmte van 198 gr. As_2O_3 (in waterige oplossing) door ozon 143600°. Met THOMSEN ²⁾

¹⁾ Compt. rend. LXXXII, 128. Ann. chim. phys. (5) X. 162. Essai. Mec. Chim. I. 221.

²⁾ J. f. pr. Chem, n. F. XI. 147. 177.

en FAVRE ¹⁾ aannemende, dat deze zelfde hoeveelheid $\text{As}_2 \text{O}_3$ met gew. zuurstof 78280° zou geven, vinden we, dat er dus 65320° vrij komen enkel als een gevolg van den overgang van ozon in gew. zuurstof, d. i. $\frac{1}{2,2}$ van de totale hoeveelheid cal. bij de reactie vrijkomende.

Een nadeel is het wel is waar, dat de oxydatiewarmte van dergelijke stoffen, zooals $\text{As}_2 \text{O}_3$, door gew. zuurstof alleen op *indirecte wijze* kan gevonden worden.

Daar ik, zooals gezegd, ter bepaling van de ontledingswarmte van ozon langs indirecten weg in hoofdzaak BERTHELOT's methode gevolgd heb, wensch ik diens wijze van proefneming iets uitvoeriger mede te deelen, ten einde de wijzigingen, daarin door mij aangebracht, later beter in 't oog te doen springen.

In het binnenste vat van een watercalorimeter van BUNSEN was eene dunwandige glazen kolf van 800 CC inhoud geplaatst. Deze kolf bevatte 600 CC. arsenigzuuroplossing van de volgende sterkte: 2,475 gr. $\text{As}_2 \text{O}_3$ waren met behulp van 5 CC. geconcentreerd zoutzuur in één liter water opgelost. De

¹⁾ J. Pharm. Chem. XXIV. 241. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 170.

kolf was gesloten met eene kurk, voorzien van drie gaten; het eerste gat diende tot doorlating van eene glazen buis, die de ozonh. zuurstof door de $\text{As}_2 \text{O}_3$ oplossing leidde; het tweede bevatte eene wijdere glazen buis, tot in de vloeistof reikende, waarin de thermometer bevestigd was; terwijl door het derde eene buis gestoken was, die het door de oplossing gevoerde gas (altijd nog eenig niet opgenomen ozon bevattende) verder naar buiten voerde.

De eerstgenoemde buis was geschoven in de iets wijdere afvoerbuis aan een „effluvetoestel” (systeem SIEMENS, door BERTHELOT gewijzigd), terwijl tot volledige sluiting hierom caoutchoucplaat gewonnen was; de ozonh. zuurstof werd dus direct uit den „effluvetoestel” door de arsenigzuuroplossing geleid.

Door den „effluve”toestel en verder door de $\text{As}_2 \text{O}_3$ oplossing nu werden eerst gedurende 20 à 30 min. 6 à 9 liters drooge zuurstof gevoerd, terwijl de inductieklos met bedoelden toestel in verband staande nog niet werkte; vervolgens gedurende hetzelfde aantal minuten eene zelfde hoeveelheid droge zuurstof, terwijl de inductieklos wel in werking was, daarna wederom droge zuurstof, die niet aan den invloed der effluve blootgesteld geweest was. Hierbij werd de tem-

peratuur steeds waargenomen. De temperatuursverhooging bedroeg circa $\frac{1}{3}^{\circ}$. De hoeveelheid zuurstof, door het arsenigzuur opgenomen, werd gevonden door de As_2O_3 oplossing vóór en na de proef te titreeren, 't welk met permanganas kalicus geschiedde. Voor het gewicht van het ozon, dat oxydeerend ingewerkt had, werd genomen driemaal het gewicht der opgenomene hoeveelheid zuurstof.

Noch het verloop der temperatuur, noch de waterwaarde van de kolf etc. wordt door BERTHELOT opgegeven, evenmin het feit, of er eene correctie in de temperatuursverhooging moest aangebracht worden.

Hij geeft enkel het volgende resultaat van twee proeven:

Proef I. 0,0909 gr. ozon (door de As_2O_3 oplossing ontleed) gaven 118,2 cal.

Proef II. 0,1557 gr. ozon (door de As_2O_3 oplossing ontleed) gaven 223,7 cal.

Hieruit volgt dus voor de thermochemische waarde As_2O_3 Aq, 2 0 0 0:

Proef I. As_2O_3 Aq, 2 0 0 0 = 124800°.

Proef II. As_2O_3 Aq, 2 0 0 0 = 137600°.

Om uit deze cijfers de ontledingswarmte van twee mol. ozon te vinden, moet er dus nog de waarde $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq}$, O O van afgetrokken worden (Zie pag. 36).

Voor de waarde $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq}$, O O neemt BERTHELOT het gemiddelde van de waarden hiervoor door THOMSEN en FAVRE gevonden n.l. 78280° (zie ook pag. 37). Voor de ontledingswarmte van twee mol. ozon (96 gram) vindt BERTHELOT dus:

volgens Proef I — 46500 cal.

„ „ II — 59300 „ , 't welk

ook wel aldus wordt geschreven:

(Proef I) O O , O O , $\text{O O} = - 46500 \text{ cal.}$

(Proef II) O O , O O , $\text{O O} = - 59300 \text{ „}$,
waarbij dan door het teeken O O , O O , O O verstaan wordt: de warmte, vrijkomende bij den overgang van drie mol. gew. zuurstof in twee mol. ozon.

Aan het cijfer bij proef II verkregen hecht BERTHELOT verreweg de meeste waarde; het cijfer 59300 vindt men dan ook algemeen opgegeven.

Van de proeven van HOLLMAN schijnt BERTHELOT geen kennis gehad te hebben; tenminste doet hij het voorkomen, alsof hij nu voor het eerst door calorimetrische bepalingen heeft aangetoond, dat

ozon, zooals te verwachten was, inderdaad tot de endothermische stoffen behoort.

Vroeger reeds had E. MULDER¹⁾, gedeeltelijk langs theoretischen weg, voor de waarde OO , OO , OO gevonden — 44000° als minimumwaarde, en wel op de volgende wijze. Daar ozon met het oog op zijne geringe stabiliteit waarschijnlijk als $O-O-O$ en niet als $\begin{array}{c} O \\ \triangle \\ O-O \end{array}$ te beschouwen is, komen er dus, indien men y de verbindingswarmte (in caloriën uitgedrukt) van één affiniteit van O met één affiniteit van een ander atoom O noemt, bij de omzetting van $3 O=O$ in $2 O-O-O$ aan caloriën vrij:

$$a = 4y - 6y = -2y.$$

De waarde van y werd aldus berekend: bij de ontleding van $2 H_2 O_2$ (in $2 H_2 O$ en OO) komen volgens FAVRE en SILBERMANN 43168 cal. vrij. Hierbij gaat evenwel eene moleculaire gewichtshoeveelheid zuurstof van den vloeibaren in den gasvormigen toestand over; daartoe worden ongeveer 870 cal. vereischt; onafhankelijk daarvan wordt dus genoemde waarde 44038 cal. Het vrijkomen van deze hoeveelheid warmte nu kan beschouwd worden als een gevolg enkel van de

¹⁾ Scheikundige Aanteekeningen. Dl. II 186, 189 (1871).

vereeniging van twee affiniteiten zuurstof met twee affiniteiten zuurstof, indien de arbeid noodig tot het afscheiden van een atoom O uit $H_2 O_2$ gelijk nul gesteld wordt, welke arbeid met het oog op de geringe stabiliteit van $H_2 O_2$ althans geacht werd in elk geval zeer gering te zullen zijn. Hieruit zou dus volgen:

$$y = 22019 \text{ cal. (minimumwaarde)}$$

$$\text{en } O O, O O, O O = -44038 \text{ cal. (minimumwaarde).}$$

Bij deze beschouwing werd verondersteld, dat de verbindingswarmte van één affiniteit van een atoom zuurstof met één affiniteit van een ander zuurstofatoom in gewone zuurstof en ozon steeds dezelfde is.

Van dezelfde veronderstelling uitgaande moet, nu omgekeerd uit de proeven van HOLLMAN en BERTHELOT alsook uit de mijne (pag. 37) gebleken is, dat er bij den overgang van drie mol. gew. zuurstof in twee mol. ozon inderdaad een aanmerkelijk groot aantal caloriën geabsorbeerd wordt, het mol. ozon als O-O-O beschouwd worden, daar bij den overgang van 3 ($O = O$) in 2 $\left(\begin{smallmatrix} O \\ O-O \end{smallmatrix} \right)$ geen warmteabsorptie zou kunnen plaats vinden.

Opvallend groot is het aantal caloriën, vrijkomende bij den overgang der zuurstof van den eenen

allotropischen toestand in den anderen, in vergelijking met dat, hetwelk vrijkomt bij den overgang van sommige andere grondstoffen in eenen anderen allotropischen toestand, als: C, S, Se.

Berekend op één atoom O (16 gew. d) bedraagt het verschil in energie tusschen ozon en zuurstof volgens mijne proeven (pag. 59) ongeveer 12000 cal., terwijl het energiever verschil tusschen amorphe koolstof en diamant, berekend op één atoom C, slechts ongeveer 3000 cal. bedraagt. Bij de allotropieën van zwavel en selenium is dit verschil nog veel geringer.

Ofschoon wel is waar sommige feiten er voor zouden pleiten om ook bij deze elementen een *verschillend aantal* atomen in de moleculen der allotropieën aan te nemen (zoo bijv. bij C behalve de veranderlijke spec. warmte, ook het ontstaan van graphietzuur ($C_{11}H_4O_5$) uit graphiet, eenvoudig door oxydatie¹⁾), schijnen de thermochemische resultaten er eerder op te wijzen, dat de allotropieën van C, S en Se, in tegenstelling met die van zuurstof, een *gelijk aantal* atomen in het molecuul bevatten.

De oorzaak van het bestaan van allotropieën bij C, S en Se zou dan gelegen zijn in het verschil in rangschikking der overigens gelijke moleculen.

¹⁾ Zie ook VAN 't HOFF. Ansichten Org. Chem. I. 22.

De allotropieën van phosphorus komen in thermochemisch opzicht daarentegen meer overeen met die der zuurstof. Zoo bedraagt het energiever-
schil tusschen gewonen en rooden phosphorus, berekend ook op één atoom P (31 gew. d.), 19000 cal.

Het verschil in chemische eigenschappen is dan ook bij de allotropieën van zuurstof en die van phosphorus grooter dan dat der allotropieën van C, S en Se.

EIGEN ONDERZOEK.

Zooals reeds in de inleiding vermeld is, hebben HOLLMAN en BERTHELOT reeds vroeger bepalingen gedaan ten doel hebbende de thermochemische waarde OO , OO , OO te vinden.

Onder het teeken OO , OO , OO wordt verstaan de warmte, die er vrijkomt, wanneer 3 mol. gewone zuurstof in 2 mol. ozon overgaan.

Dat deze waarde negatief zou zijn, was met het oog op de bekende eigenschappen van ozon reeds à priori te verwachten.

Genoemde onderzoekers vonden dan ook beide voor OO , OO , OO een negatief cijfer en wel HOLLMAN — 34,000 cal.; BERTHELOT — 59000 cal. Het groote verschil tusschen deze beide uitkomsten maakte nadere bepalingen wel wenschelijk. Doch zooals ik reeds meen aangetoond te hebben (zie pag. 7), is de methode door HOLLMAN gevolgd van

dien aard, dat op die wijze moeilijk een eenigszins nauwkeurig cijfer te verkrijgen is, en om deze en andere redenen kunnen wij dan ook al aanstonds verwachten, dat het cijfer, door BERTHELOT gevonden, het dichtst bij de waarheid komt.

BERTHELOT nu vindt voor de thermochemische waarde $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq.}$, 2 O O O (waaruit die van O O, O O, O O wordt afgeleid) de volgende cijfers :

$$\text{I. As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq.}, 2 \text{ O O O} = 137600 \text{ cal.}$$

$$\text{II. As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq.}, 2 \text{ O O O} = 124800 \text{ cal.}$$

Het nog al belangrijke verschil van 12000 cal. deed mij besluiten althans te trachten de waarde van $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq.}$, 2 O O O nauwkeuriger te bepalen, en daardoor tevens voor de in meer dan een opzicht zeer belangrijke waarde O O, O O, O O uitkomsten van geringer onderling verschil te verkrijgen.

INDIRECTE BEPALING.

Bepaling van de constante $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq.}$, 2000.

Drie reeksen van proeven (de 1^{ste} en 2^{de} reeks elk uit 3, de 3^{de} reeks uit 4 proeven bestaande) hebben we ter bepaling van deze constante gedaan.

In hoofdzaak komen de wijzigingen, aangebracht in de methode (zie pag. 9) door BERTHELOT gevolgd, op het volgende neer.

1°. De ozonhoudende zuurstof, uit den *effluve*-toestel komende, werd niet direct door de As_2O_3 -oplossing gevoerd, doch opgevangen in eene glazen klok boven gedistilleerd water en daarin geruimen tijd gelaten. Aldus was ik zeker, dat de temperatuur van het gas, wellicht in den effluve-toestel verhoogd, weder aan die van de omgeving gelijk geworden zou zijn.

De calorimetrische proeven konden hierdoor in korteren tijd afloopen dan anders het geval geweest zou zijn, daar toch de zuurstof niet bijzonder snel door den effluve-toestel kon gevoerd worden, zou niet het gehalte aan ozon te gering worden.

Tevens kon eenig gevormd stikstofperoxyd (indien de zuurstof soms eenige stikstof bevatte) nog door het gedistilleerd water opgenomen worden.

Bovendien werd aldus de ozonh. zuurstof niet droog (zooals bij BERTHELOT's proeven geschiedde), doch reeds met waterdamp verzadigd door de oplossing gevoerd. Daar BERTHELOT echter vóór en na het doorvoeren der ozonh. zuurstof eveneens *droge* zuurstof doorleidde, terwijl hij voortdurend den thermometer aflas, zal hierdoor de fout, gemaakt ten gevolge van warmteverlies bij verdamping, die anders nog al van invloed geweest zou zijn, wel grootendeels geëlimineerd zijn.

2°. De buis, die de ozonhoudende zuurstof in

de arsenigzuuroplossing voerde, was voorzien van een groot aantal haarbuisjes, tengevolge waarvan het gas zeer verdeeld werd en er minder ozon ontleed ontsnapte. De vloeistof werd daardoor ook goed in beweging gebracht, en behoefde de thermometer niet gebruikt te worden om te roeren.

3°. Het arsenigzuur was zonder behulp van zoutzuur in water opgelost.

4°. De arsenigzuur-oplossing werd met Iodium-oplossing getitreerd.

5°. De calorimetriscbe kolf was niet met eene kurk, doch met eene glazen ingeslepene stop gesloten, zoodat de inwerking van ontleed door de oplossing gegaan ozon buiten gesloten was.

6°. De glazen buizen waren conisch in elkâar geslepen en dus verbinding met caoutchouc of zegellak vermeden. Ik moet hier echter bijvoegen, dat alle deze wijzigingen alleen betrekking hebben op de 3^{de} door mij genomene reeks van proeven, die ik dan ook meer uitvoerig mededeel. De resultaten van reeks 1 en 2 (reeds elders medegedeeld ¹⁾) bespreek ik daarna met bijvoeging van de gewijzigde omstandigheden, waaronder zij gedaan zijn.

¹⁾ Recueil Tr. Chim. Pays-Bas T. I. 65 en 73.

BESCHRIJVING DER APPARATEN EN GANG DER PROEVEN.

Fig. I stelt de opstelling der toestellen voor zooals zij gebruikt zijn bij de later (zie pag. 47) te vermelden proeven, ter bepaling van de ontledingswarmte van ozon op *directe* wijze door middel van platinazwart. In hoofdzaak echter is hier bij de indirecte bepaling de inrichting dezelfde; alleen is nu het platinavat f met de spiraal h en den roerder g vervangen door de calorimetriscbe kolf Fig. II.

Ook waren buis n, het absorptietoestelletje s en de aspirator E (bij de andere proeven dienende tot bepaling van het gehalte aan ozon van het gas in klok D) hier weggelaten.

De calorimeter B is een gewijzigde watercalorimeter van BUNSEN. De twee buitenste vaten b en c, wier tusschenruimte met water gevuld is, zijn van dun koper, terwijl het vat d, waarin de calorimetriscbe kolf geplaatst wordt, eveneens van koper, doch aan de binnenvlakte verzilverd en gepolijst is. Het buitenste vat b met bijbehoorend deksel is met dik vilt bekleed. Alle vaten zijn van deksels voorzien en rusten, evenals de kolf, op puntige voetstukjes van eboniet. De thermometers hebben 50 deelstrepen op iederen

graad Celsius: met een kijker konden zij gemakkelijk tot op $\frac{1}{200}$ graad nauwkeurig worden afgelezen. De thermometers zijn vervaardigd door den mechanicus BAUDIN te Parijs, die door BERTHELOT wordt aanbevolen.

Behalve het vergelijken met den standaard-thermometer zijn vooral ook de proeven door den heer RAABE en mij gedaan, ter bepaling van de oplosingswarmte van chloorkalium, bewijzen voor de deugdelijkheid der thermometers: de hierbij verkregen resultaten stemden toch bijna volkomen overeen met de uitkomsten verkregen door BERTHELOT, THOMSEN en VON RECHENBERG.

De calorimetriscbe kolf, (Fig. II) van dun glas vervaardigd, heeft een inhoud van ongeveer één liter, terwijl zij voor $\frac{2}{3}$ gedeelte met de arsenigzuuroplossing gevuld werd. Met de glazen stop, waarmede zij gesloten wordt, maken een geheel uit de buizen o, q en r. De aanvoerbuis r, voorzien van haarbuisjes, steekt boven den calorimeter uit en wordt door middel van buis l (aan beide einden conisch afgeslepen) met de klok D, die de ozonhoudende zuurstof bevat, verbonden. De buis q, tot in de vloeistof reikende, dient tot doorlating van den thermometer p, die er met eene kurk in bevestigd wordt: ozon kan dus niet met deze kurk in aanraking komen.

De afvoerbuis o wordt door middel van buis e met den aspirator A verbonden: de aspirator bestond in werkelijkheid uit vier onderling door glazen buizen verbonden flesschen.

Door middel van een *effluvet*oestel C van BERTHELOT werd de zuurstof gedeeltelijk in ozon omgezet. Dit apparaat was ook weder door eene conische glasslijping aan de kraanbuis m verbonden, die het gas naar de klok D leidde. De zuurstof (op de gewone wijze bereid uit kaliumchloraat vermengd met koperoxyd) werd, voor zij in het ozonapparaat kwam, nog gevoerd door eene buis met natronkalk en gedroogd door sterk zwavelzuur. De inductieklos gaf doorgaans eene vonk van 3 à 4 centimeter lengte. De zuurstof werd met eene snelheid van 1 liter in het half uur door den effluvetoestel geleid; aldus verkreeg ik een gas met een ozongehalte van circa 2,5%. Daar het mij bij eene voorloopige bepaling gebleken was, dat eene 2,93% ozon houdende zuurstof na gedurende 24 uren in klok D boven water gestaan te hebben, slechts 0,13% ozon verloren had, — de temp. van het vertrek was overdag 12,5° geweest — kon ik dus den dag voorafgaande aan dien, waarop de calorimetrische proef gedaan zou worden, de ozonhoudende zuurstof bereiden.

De zijbuis k met glazen kraan werd met twee

dergelijke klokken als klok D in verbinding gesteld, welke de zuurstof bevatten, die vóór en na het doorvoeren van ozon door de oplossing geleid werd. In de teekening zijn zij weggelaten even als eene tweede met klok D verbondene, ook voor ozon bestemd.

De calorimetriscbe kolf nu werd reeds daags voor de proefneming in den calorimeter geplaatst, nadat het gewicht en de sterkte der arsenigzuuroplossing bepaald was, als wanneer ook reeds de thermometer in de kolf geplaatst werd. De deksels echter werden eerst ongeveer één uur voor het begin der proef op de vaten geplaatst. Vervolgens werd, nadat de kolf met den aspirator, de ozon- en zuurstoiklokken verbonden was, de aspirator in werking gesteld en langzaam en gedurende geruimen tijd zuurstof door de oplossing gevoerd, zonder nog den thermometer af te lezen. Dit geschiedde met het doel om de vloeistof in beweging te brengen en daardoor zooveel mogelijk evenwicht in temperatuur te verkrijgen van de vloeistof met de verschillende deelen der kolf etc. Daarna werd de kraan van den aspirator zoo wijd geopend, dat de zuurstof nu met dezelfde snelheid door de oplossing stroomde als later de ozonh. zuurstof, n.l. ± 800 C C in de minuut. Die snelheid moest met het oog op het toepassen der afkoelingsformule zooveel mogelijk gelijk zijn.

De thermometer werd nu na elke 20 secunden

door den kijker nauwkeurig afgelezen: deze aflezingen vormen de aanvang-periode.

Nadat er circa 8 liters zuurstof doorgevoerd waren, werd de zuurstofkraan gesloten en de ozonh zuurstof doorgevoerd en wel ongeveer 16 liters, altijd met dezelfde snelheid als te voren en onder aflezing van den thermometer om de 20 secunden, terwijl ten slotte weder 8 liters zuurstof werden doorgevoerd tot het verkrijgen van de cijfers voor de eindperiode.

Na afloop der proef werd door titreeren wederom het $\text{As}_2 \text{O}_3$ gehalte der oplossing bepaald, en waren dus de gegevens verkregen tot het berekenen van de constante $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq, } 2 \text{ O O O}$.

Het aantal caloriën R toch vrijkomende bij de reactie, thermochemisch aangeduid door het teeken $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq, } 2 \text{ O O O}$, wordt berekend volgens de formule:

$$R = \frac{2m}{s} (a + p) (t_2 - t_1),$$

waarin:

m = molec. gewicht van ozon = 48.

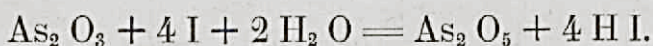
s = de hoeveelheid ozon in gr. door de arsenigz.-oplossing ontleed.

a = het gewicht in gr. van de vloeistof in de kolf.

p = de som der waterwaarden van kolf, thermometer en buis met haarbuisjes in gr.

$t_2 - t_1 =$ de gecorrigeerde temperatuursverhooging
in graden Celsius.

Ter bepaling van de hoeveelheid ontleed ozon
s nam ik vóór en na de proef een ongeveer
gelijk aantal C C arsenigz. oplossing uit de kolf.
In een licht bekerglas gedaan werd het gewicht
hiervan snel op eene fijne balans bepaald, daarna
een weinig van eene oplossing van carb. ammonicus
toegevoegd, alsmede eenige stijfseeloplossing (van
beide oplossingen ook weder evenveel bij het titreeren
vóór als na de proef) en vervolgens met eene
iodium-oplossing van bekende sterkte getitreerd.
Deze iodium-oplossing was $\frac{1}{50}$ normaal; de arsenigz.-
oplossing der kolf ongeveer $\frac{1}{10}$ normaal. Terwijl
n.l. de eerstgenoemde oplossing $\frac{1}{50}$ molec. I per
liter bevatte, bedroeg het in één liter opgeloste
arsenigzuur het $\frac{1}{40}$ van het molec. gewicht van
 As_2O_3 ; dus volgens de vergelijking:



Het zuivere iodium (verkregen door sublimatie
van een mengsel van I en IK) was met behulp
van IK in water opgelost en wel 3,5 gr. IK op
1000 C C.

Ter bepaling van de juiste sterkte der iodium-
oplossing had ik in een klein kolfje met ingeslepen
stop eene As_2O_3 oplossing van bekend As_2O_3 gehalte

bereid, alles door weging op eene fijne balans (42,3644 gr. oplossing bevatten 0,2076 gr. As_2O_3). Van deze oplossing, die dus ook ongeveer $\frac{1}{10}$ normaal was, werd een gedeelte genomen en nauwkeurig gewogen, carb. ammonicus en stijfseloplossing toegevoegd, en vervolgens de iodiumoplossing uit de buret bijgedroppeld tot het verschijnen van de bekende eindreactie. Daar het I der iodiumoplossing ook nauwkeurig gewogen was, had ik hierin eenige contrôle.

Wat de overige in de formule voorkomende waarden betreft, zij nog opgemerkt, dat bij de berekening van de som der waterwaarden p slechts die gedeelten in rekening gebracht zijn voor zoo ver zij met de oplossing in aanraking komen.

Voor de spec. warmte der vloeistof werd het cijfer 1 genomen.

De verhooving in temperatuur werd gecorrigeerd volgens de bekende correctie-formule van REGNAULT-PFAUNDLER:

$$c = nv + \frac{v' - v}{t' - t} \left(\sum_{n-1}^1 \theta + \frac{\theta_o + \theta_n}{2} - n\tau \right)$$

Ten einde een overzicht te verkrijgen aangaande den loop der temperatuur, den duur der proeven enz. deel ik de cijfers, betrekking hebbende op eene der proeven, hier uitvoeriger mede:

Verloop der Temperatuur:

18,340 °	18,337 ⁵⁰	18,570 °	18,925 °	19,152 ⁵⁰	19,130 °
340	337 ⁵	585	937 ⁵	152 ⁵	127 ⁵
340	337 ⁵	600	952 ⁵	152 ⁵	127 ⁵
340	337 ⁵	617 ⁵	967 ⁵	$\theta_n - 152^5$	127 ⁵
340	337 ⁵	635	980	$\theta_n 150$	125
340	337 ⁵	650	992 ⁵	147 ⁵	enz.
340	337 ⁵	665	19,002 ⁵⁰	147 ⁵	
340	337 ⁵	682 ⁵	015	145	
340	337 ⁵	700	025	145	
340	337 ⁵	710	037 ⁵	142 ⁵	
340	$\theta_0 335$	722 ⁵	045	142 ⁵	
340	$\theta_1 345$	737 ⁵	055	140	
340	365	750	065	140	
340	382 ⁵	765	075	137 ⁵	
340	405	780	085	137 ⁵	
340	425	800	100	137 ⁵	
340	442 ⁵	815	110	135	
340	462 ⁵	830	120	135	
337 ⁵	480	845	130	135	
337 ⁵	495	857 ⁵	140	132 ⁵	
337 ⁵	502 ⁵	867 ⁵	147 ⁵	132 ⁵	
337 ⁵	520	880	152 ⁵	132 ⁵	
337 ⁵	540	895	152 ⁵	130	
337 ⁵	555	915	152 ⁵	130	

Het horizontale streepje beneden het cijfer 18,335° geeft het oogenblik aan, waarop de zuurstofkraan

gesloten en de ozonkraan geopend werd; evenzoo duidt het streepje onder het cijfer 19,147° het oogenblik aan, waarop de ozonkraan gesloten en de zuurstofkraan weder geopend werd. Dat er zich dan nog ozon in buis p bevindt, is zeker mede oorzaak, dat de thermometer eerst wat langer constant blijft. Bij deze proef zijn 15 liters ozonh. zuurstof doorgevoerd geworden, en, zooals uit het aantal intervallen van 20 sec. blijkt, geschiedde dit doorvoeren in ± 20 minuten.

Verder zijn wat de correctieformule betreft:

$$n = 66$$

$$v = \frac{0,0050}{34}$$

$$v' = \frac{0,0250}{24}$$

$$\tau' = \frac{28,4125}{25}$$

$$\tau = \frac{11,8550}{35}$$

$$\sum_{n=1}^n \theta = 53,7700$$

$$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} = 0,7425$$

$$n\tau = \frac{782,4300}{35}$$

Dus correctie $c = 0,0457^\circ$

$$\theta_n - \theta_0 = 0,8150^\circ$$

Gecorrigeerde temperatuursverhooging $t_2 - t_1 =$

$$\theta_n - \theta_o + c = 0,8607^\circ$$

Hoeveelheid ontleed ozon $s = 0,39199$ gr.

Gewicht der vloeistof in kolf $a = 659,1$ gr.

Som der waterwaarden kolf, thermometer en buis met haarbuisjes $p = 23,2$ gr.

$$R = 143800 \text{ cal.}$$

Resultaten der vier proeven (3^{de} Reeks).

N ^o .	T.	<i>a</i> .	<i>p</i> .	$t_2 - t_1$.	<i>c</i> .	<i>s</i> .	R.
1	18°	659,1	23,2	0,8607°	0,0457°	0,39199	143800
2	17	702,5	23,2	0,9018	0,0593	0,43399	144800
3	14	679,1	23,2	0,8331	0,0306	0,39576	141900
4	10	697,8	23,2	0,7555	0,0330	0,36430	143800

$$\text{Gemiddeld } R = 143600 \text{ cal.}$$

De beteekenis der letters *a*, *p*, $t_2 - t_1$ en *s* is reeds op pag. 25 vermeld. T geeft de temperatuur aan, waarbij de proeven gedaan zijn, terwijl *c* de correctie der temperatuursverhooging aanduidt.

Ofschoon het grootste verschil met het gemiddelde der reeks nog 1700 cal. bedraagt (dus 1,2% van 't geheel), mag toch de overeenstemming der proeven onderling bevredigend genoemd worden.

Berekenen wij toch den invloed, dien de verschillende factoren op het resultaat R hebben en nemen wij als voorbeeld de eerste proef, zoo vinden wij voor den invloed van 1 gr. waterwaarde ± 200 cal., voor dien van $0,01^\circ$ temperatuursverhooging ± 1600 cal. en voor den invloed van 1 milligr. ontleed ozon ± 360 cal. Eene fout van $0,03$ C C iodiniumoplossing nu bij het titreeren gemaakt, zou reeds 1 milligr. ozon meer of minder hebben doen vinden voor de totale hoeveelheid ontleed ozon.

Resultaten der 2^{de} Reeks:

N ^o .	T.	<i>a.</i>	<i>p.</i>	$t_2 - t_1$.	<i>s.</i>	R.
1	14°	692,2	12,8	1,075	0,5020	144900
2	18	671,5	12,8	1,000	0,4673	140600
3	19	691,2	12,8	1,115	0,52588	143300

Gemiddeld R = 142900 cal.

Resultaten der 1^{ste} Reeks:

N ^o .	T.	<i>a.</i>	<i>p.</i>	$t_2 - t_1$.	<i>s.</i>	R.
1	7°	564,8	18,3	0,340	0,14308	133000
2	6	601,7	18,3	0,275	0,11558	141600
3	6	579,7	18,3	0,500	0,19788	145000

Gemiddeld R = 139900 cal.

Daar echter bij proef n^o 1 van de 1^{ste} reeks de ozonh. zuurstof wat al te snel (9 liter in 3 minuten) door de oplossing gevoerd is, maar vooral, omdat bij het titreeren het arsenigzuur hier niet gewogen, doch gemeten is en de waarde *s* daardoor dus niet met die nauwkeurigheid als bij de overige proeven bepaald is, is het meer wenschelijk deze proef buiten rekening te laten en voor de 1^{ste} reeks te nemen:

$$\text{Gemiddeld } R = 143300 \text{ cal.}$$

Over het geheel moet natuurlijk aan de 1^{ste} reeks de geringste waarde gehecht worden met het oog op de geringere temperatuursverhooging en de kleinere hoeveelheid ozon, die opgenomen is.

Wat de verbeteringen, bij de proeven der 3^{de} reeks en nog niet bij die der 2^{de} en 1^{ste} aangebracht, betreft, deze komen in hoofdzaak hierop neder:

1°. de calorimetrische kolf was met eene glazen ingeslepene stop gesloten, terwijl bij de proeven der 2^{de} en 1^{ste} reeks van eene kurk gebruikt gemaakt werd;

2°. vóór en na het doorvoeren der ozonh. zuurstof werd uit klokken gelijk aan en in de onmiddellijke nabijheid staande van de klokken, waarin zich de ozonh. zuurstof bevond, met gelijke snelheid *zuurstof* door de oplossing geleid, bij de vroegere proeven was eenvoudig *dampkringslucht*

genomen, die ook niet in klokken boven water bewaard was geworden;

3°. er werd gebruik gemaakt van een beteren aspirator, die een geregelder verloop der proeven dan vroeger veroorloofde; terwijl eindelijk nog de thermometer afgelezen werd tot op $\frac{1}{400}^{\circ}$, hetgeen bij de 1^{ste} en 2^{de} reeks tot op $\frac{1}{200}^{\circ}$ geschiedde.

Een gevolg van dit alles was, dat er nu bij de proeven der 3^{de} reeks van het toepassen eener afkoelingsformule sprake kon zijn.

De 2^{de} en 1^{ste} reeks onderscheidden zich in zoo verre, dat bij de proeven der 1^{ste} reeks de verbindingen der glazen buizen enz. nog door middel van zegellak geschiedden; ook is bij deze proeven veel minder ozonh. zuurstof doorgevoerd en was de sterkte der jodiumoplossing niet met zoo groote nauwkeurigheid bepaald als bij de 2^{de} en 3^{de} reeks.

Dat er bij de proeven der 2^{de} reeks (evenmin als bij die der 1^{ste}, waarbij echter de verhooging in temperatuur zooveel geringer was) in de eindperiode geen afkoeling is waargenomen, is wellicht hieraan toe te schrijven:

1°. dat het aflezen van den thermometer niet lang genoeg is voortgezet;

2°. dat de temperatuur nog niet tot op $\frac{1}{400}$ graad, doch tot op $\frac{1}{200}$ graad bepaald werd;

3°. dat de lucht gedurende de eindperiode te langzaam door de oplossing werd gevoerd.

Vrij zeker zal er wel afkoeling hebben plaats gehad, ofschoon geringer dan bij de proeven der 3^{de} reeks; daarom waarschijnlijk geringer, omdat de calorimetriscbe kolf iets gunstiger geplaatst was.

Zoo zoude dus naar alle waarschijnlijkheid, indien de afkoelingsformule had kunnen worden toegepast, de waarde R hier hooger gevonden zijn. Dat deze proeven nog niet zoodanig waren ingericht, dat van eene afkoelingsformule gebruik gemaakt kan worden, vindt zijne reden hierin, dat de 2^{de} reeks nog altijd als eene voorloopige werd beschouwd.

Mijne verwachting bij het nemen der proeven der 3^{de} reeks was dan ook voor R een hooger cijfer te zullen vinden dan dat der 2^{de} reeks, n.l. $R = 142900^{\circ}$. Dit is echter niet in die mate uitgekomen als ik verwacht had. Wel is het cijfer 143600 iets (n.l. 700) hooger, doch minder dan ik vermoed had. Hoe dit ook zij, de proeven der 3^{de} reeks, als zijnde met meer zorg gedaan, verdienen het meeste vertrouwen.

BERTHELOT nu vindt voor $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq}, 2 \text{ O O O}$ als uitkomst van twee proeven:

$$\text{I. } \text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq}, 2 \text{ O O O} = 137600 \text{ cal.}$$

$$\text{II. } \text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq}, 2 \text{ O O O} = 124820 \text{ cal.};$$

hij hecht echter, zooals gezegd, de meeste waarde aan het cijfer 137600.

Het verschil tusschen dit cijfer en het door mij gevondene (n.l. het gemiddelde der 3^{de} reeks), bedraagt dus:

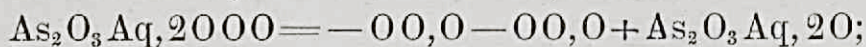
$$143600^{\circ} - 137600^{\circ} = 6000 \text{ cal.}$$

Het zou kunnen zijn, dat het gebruik maken van de haarbuisjes, die BERTHELOT niet gebruikte, in de aanvoerbuis voor de ozonh. zuurstof het resultaat te hoog had doen uitvallen, niet zoozeer als gevolg van warmteontwikkeling bij wrijving (dit toch had dan evenzeer plaats in de aanvang- en eindperiode) als wel omdat het stroomen van ozon door zulke nauwe buisjes misschien ontleding van ozon kan veroorzaken. Zoodoende zou er dan ozon in gewone zuurstof overgegaan, en de hierbij vrij komende warmte wel aan de oplossing medegedeeld zijn, terwijl deze hoeveelheid, als hebbende geen arsenigzuur geoxydeerd, in het geheel niet in rekening gebracht zou zijn; het cijfer zoude dus te hoog gevonden worden.

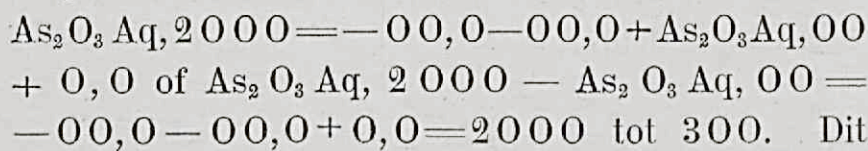
De volgende contrôleproef bewees echter, dat dit niet in merkbare mate het geval was. Zij diende tevens om na te gaan of de vermenging van de dampkringslucht (n.l. bij de proeven der 2^{de} reeks) met het ozon, dat onontleed door de oplossing was gegaan, ook eenigen thermischen invloed had. Ook dit bleek niet het geval te zijn.

In dezelfde kolf nu met haarbuisjestoestel werd in plaats van de arsenigzuuroplossing enkel gedistilleerd water gedaan en toen eerst lucht, daarna ozonh. zuurstof en vervolgens wederom lucht met zooveel mogelijk dezelfde snelheid als vroeger bij de thermochemische proeven doorgevoerd. Zoowel nu bij het doorvoeren der lucht als bij het doorleiden der ozonh. zuurstof bleef de temperatuur constant.

Tot het vinden nu van de warmte vrijkomende bij den overgang van 2000 in 300 is, behalve de gevonden waarde $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}, 2000$, nog noodig de kennis van $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}, 00$ en niet die van $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}, 20$. ($\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}, 00$ stelt de warmte voor vrijkomende bij de oxydatie van $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}$ door een gewoon molecuul zuurstof, $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}, 20$ de warmte vrijkomende bij oxydatie van $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}$ door twee *vrije* atomen zuurstof). Immers:



en daar $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}, 00 = \text{--- } 0,0 + \text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq}, 20$ volgt hieruit:



Dit met het oog op pag. 60.

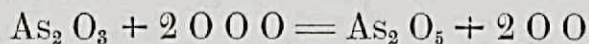
Nemen wij nu voor $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, O O}$ het gemiddelde der waarden door THOMSEN ¹⁾ en FAVRE ²⁾ hiervoor opgegeven n.l. 78360 en 78200 (gemiddeld 78280), dan wordt: $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, 2 O O O} - \text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, O O} = 143600 - 78280 = 65300 \text{ cal.}$; of $\text{O O, O O, O O} = - 65300 \text{ cal.}$ (zonder correctie wegens verandering in aantal moleculen).

BERTHELOT, die voor $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, O O}$ ook neemt 78280°, vindt aldus voor:

$$\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, O O O} - \text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, O O} = 137600 - 78280 = 59300 \text{ cal.},$$

welk cijfer dus natuurlijk ook weder 6000 cal. van het door mij gevondene verschilt.

Gebruik makende van de waarde $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, O O} = 78280^\circ$, vind ik dus, dat er bij den overgang van 96 gram ozon in gewone zuurstof 65300 cal. zouden vrijkomen, indien n.l. het aantal moleculen onveranderd bleef, dus enkel als een gevolg van uitwisseling van affiniteiten. Bij de reactie:



toch heeft er geen verandering van het aantal moleculen plaats.

¹⁾ J. f. pr. Chem. n. F. XI. 147. 177.

²⁾ J. Pharm. Chem. XXIV. 241. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII. 170.

Daar echter bij genoemden overgang 2 mol. worden tot 3 mol., zal in werkelijkheid dat aantal kaloriën iets minder bedragen, afhankelijk van de temp. waarbij de ontleding plaats vindt.

Was de temp. vóór en na de ontleding 15° , dan zou dit 870 cal. bedragen, berekend volgens de bekende vergelijking:

$$A_m = (m' - m''). 3 T_u. \text{ (o. a. NAUMANN. Thermochemie 1882 pag. 217.)}$$

DIRECTE BEPALING DER ONTLEDINGSWARMTE VAN OZON.

Om meer dan eene reden scheen het mij wel van belang en tegelijk interessant toe, te beproeven de omzettingswarmte van ozon in gewone zuurstof ook op *directe* wijze te bepalen.

Dan toch is het verkregen resultaat onafhankelijk van andere thermochemische waarden, die zooals b. v. de waarde $As_2O_3 Aq, O O$, noodig bij de eerst behandelde *indirecte* methode — ook al is er uit een theoretisch oogpunt niets op aan te merken — toch uit meerdere calorimetriscbe bepalingen eerst kan worden afgeleid.

De overgang van ozon in zuurstof geschiedt bij de gewone temperatuur natuurlijk veel te langzaam,

dan dat van deze eigenschap partij kan worden getrokken, en ofschoon bij hoogere temperaturen die omzetting wel snel genoeg plaats vindt, valt er evenmin aan te denken de calorimetrische proeven daarop in te richten en nog vertrouwbare resultaten te verwachten. Veeleer lag het voor de hand naar eene stof te zoeken, die de eigenschap bezit ozon bij de gewone temperatuur in zuurstof te doen overgaan zonder zelf er door te worden geoxydeerd. Platinazwart bleek al spoedig althans de eigenschap te hebben ozon in gewone zuurstof te doen overgaan. Nu moest er nog worden nagegaan, of hierbij het platina wel onaangetast bleef en tevens of de omzetting snel genoeg plaats vond.

Omtrent het al of niet aangetast worden van platinazwart door ozon heb ik de volgende twee proeven genomen.

Een u-vormig buisje bevatte ongeveer 8,5 gr. droog platinazwart, waarover geruimen tijd droge zuurstof was geleid. Het omgebogen uiteinde was geplaatst tegenover de afvoerbuis van nagenoeg dezelfde breedte van een efflu vetoestel; hieromheen was een iets wijder aan beide einden open buisje bevestigd, terwijl dan de aan beide kanten overblijvende ringvormige openingen door doorboorde kurkjes gesloten waren. Aldus kwam de ozonh. zuurstof, die door het buisje met platinazwart gevoerd moest worden,

bijna niet met de kurkjes in aanraking. Van eene sluiting met zegellak kon geen gebruik gemaakt worden, daar het u-vormige buisje telkens weggenomen en gewogen moest worden. Vóór het doorvoeren nu van de ozonh. zuurstof woog het buisje met platinazwart 25,5094 gr., na het doorvoeren telkens van één liter droge ozonh. zuurstof uit den effluventoestel:

25,5130 gr.

25,5135 „

25,5155 „

De totale gewichtsvermeerdering bedraagt dus 0,0061 gr.

Nu was te voren bepaald, dat, gebruik makende van denzelfden effluventoestel, terwijl de lengte der inductievonk en de snelheid van doorleiden der zuurstof door den effluventoestel ook nagenoeg gelijk waren als bij genoemde proef, het ozongehalte alsdan bedroeg 4,2% of ongeveer 60 milligr. ozon op één liter. Er zijn dus $\pm$ 180 milligr. ozon door het platinazwart ontleed; alle ozon toch werd ontleed, daar een iodkalium-stijfselpapiertje door het uit het u-vormige buisje komende gas niet het minst blauw gekleurd werd, noch dit gas den ozonreuk bezat.

Het buisje had dus 60 milligr. in gewicht moeten

toegenomen zijn, indien het platinazwart geoxydeerd was geworden: ozon toch, oxydeerend werkend, staat $\frac{1}{2}$ van zijn gewicht zuurstof af; als b.v. bij:



Wel is er gewichtstoename geweest, doch slechts van 6 milligr., die wellicht is toe te schrijven aan eenig water, gevormd bij het oxydeeren der kurkjes, die toch iets bleeker van kleur werden. Bij het staan nu gedurende 24 uren onder een exsiccator nam het buisje dan ook wêer af tot 25,5080 gr. Daar dit gewicht echter nog lager was dan het oorspronkelijke (25,5094 gr.), bleek dus het platinazwart niet volkomen droog te zijn geweest. Men zou dus tegen deze proef kunnen aanvoeren, dat de eigenlijke gewichtstoename wellicht meer dan 6 milligr. bedragen heeft, doch door verlies aan H_2O zoo gering is gevonden.

Daarom is de tweede proef dan ook eenigszins anders gedaan.

Bij deze proef was het u-vormige buisje door middel van de conisch in elkander geslepen uiteinden aan den efflu vetoestel verbonden. Het bevatte 4,8 gr. platinazwart, dat door verhitting bij 110° en gelijktijdig doorvoeren van droge zuurstof goed gedroogd was.

Daar er nu echter bij het doorleiden van zuur-

stof uit den effluvetoestel, hoewel deze zuurstof als gewoonlijk vooraf door een absorptietoestelletje met sterk zwavelzuur was gegaan, reeds eene, zij het ook geringe, gewichtstoename gevonden werd, besloot ik afwisselend één liter zuurstof en ozonh. zuurstof door te voeren.

Het gewicht van het buisje met platinazwart was 31,833 gr.; na doorvoeren van:

1 Liter	ozon	31,834	gr.
" "	zuurstof	31,834	"
" "	ozon	31,8355	"
" "	zuurstof	31,8365	"
" "	ozon	31,837	"

De gewichtsvermeerdering na doorvoeren van telkens 1 liter ozonh. zuurstof bedraagt dus eerst 1 milligr., dan 1,5 milligr. en de laatste keer 0,5 milligr., terwijl 1 liter zuurstof ook eens 1 milligr. toename veroorzaakte. Daar volgens eene voorafgaande bepaling iedere liter ozonh. zuurstof hier ongeveer 35 milligr. ozon (de effluvetoestel was een andere dan bij de vorige proef) bevat zal hebben, had het platinazwart dus bij oxydatie 35 milligr. in gewicht moeten toegenomen zijn: de totale toename heeft echter slechts 4 milligr. bedragen. Evenals bij de vorige proef overtuigde ik mij natuurlijk, dat er geen ozon onontleed doorging.

Uit beide proeven mag dus wel besloten worden, dat platinazwart ozon ontleedt zonder zelf geoxydeerd te worden.

Ook indien de ozonh. zuurstof vochtig was, bleek het ozon even goed ontleed te worden. Hierbij wijs ik tevens op de proeven van ALESSANDRO VOLTA ¹⁾, die tot resultaat hadden, dat (evenmin als goud en palladium) platina noch door droog noch door vochtig ozon aangetast wordt.

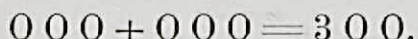
Wat de snelheid betreft, waarmede de ozonh. zuurstof over het platinazwart kon gevoerd worden, zonder dat nog ozon onontleed doorging, deze was grooter dan ik verwacht had. Zij hangt natuurlijk, behalve van het gehalte aan ozon, geheel af van de hoeveelheid platinazwart, die het ozon op zijn weg ontmoet.

Daar het platinazwart eene zoo fijn verdeelde stof is, kostte het steeds veel moeite verstopping te voorkomen: altijd moest er een kanaaltje aanwezig zijn. Gebruik makende nu van het eerstgenoemde u-vormige buisje bleek het mij, dat in 9 minuten 1 liter ozonh. zuurstof (gehalte 2,5%) kon doorgeleid worden onder totale ontleding, doch dat de snelheid weinig grooter mocht zijn. Toch gaf mij dit wel hoop, dat, indien ik van eene

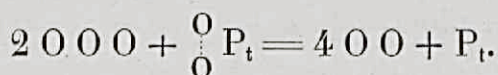
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII. 203.

spiraal gebruik maakte, de calorimetrische proeven zouden kunnen gedaan worden.

Van de genoemde eigenschap van platinazwart kan zeer zeker meer dan eene verklaring gegeven worden. Het kan zijn, dat het platinazwart het ozon verdicht en dat dientengevolge de moleculen ozon elkander onderling ontleden, volgens:



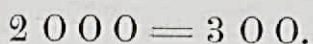
Waarschijnlijker is het echter, dat de gewone zuurstof, reeds door het platina verdicht, de ontleding van het ozon veroorzaakt. Men moet dan aannemen, dat die zuurstof niet meer in den toestand van gewone zuurstof verkeert, doch dat de atomen onder den invloed van het platinazwart meer van elkander verwijderd en dus minder innig met elkâar verbonden zijn; het feit, dat platinazwart vochtig iodkalium-stijfselpapier blauw doet worden, pleit hier wel voor. Aldus zoude zulk een molecuul (in tegenstelling met een molecuul gewone zuurstof) in staat zijn ozon te ontleden, als volgt voorgesteld:



Er zouden dan niet alleen 2 mol. ozon in gewone zuurstof overgegaan, doch zoude ook het molecuul met de los gebonden atomen van het platinazwart

losgerukt en ook tot gewone zuurstof geworden zijn.

Daar het platinazwart echter dan wêer terstond gewone zuurstof in dien gewijzigden toestand doet overgaan, komt het met het oog op de thermochemische bepaling op hetzelfde nêr, als wanneer de ontleding had plaats gehad volgens de reactie:



Alvorens tot de beschrijving der calorimetrische proeven over te gaan, dien ik nog in 't kort melding te maken van de onlangs door BERTHELOT ¹⁾ genomen proeven voor zoo ver zij betrekking hebben op de verhouding van gewone zuurstof tegenover platinazwart.

BERTHELOT dan vond, dat, wanneer zuurstof over platinazwart in een kolfje (welk kolfje echter te voren meer dan eens luchtledig gepompt was) gevoerd werd, hierbij eene aanmerkelijke hoeveelheid warmte vrij kwam, terwijl toch slechts weinig zuurstof door het platinazwart werd vastgelegd. Volgens hem zou platinazwart, op de gewone wijze door reductie bereid, steeds een platina-suboxyd bevatten en moet het vrijkomen van warmte worden toegeschreven aan den overgang in eene andere modificatie.

¹⁾ Compt. rend. T. XCIV. N°. 21.

Het platinazwart, dat ik gebruikt heb, is ook door de reductie n.l. van P_4Cl_4 door middel van Na_2CO_3 en suiker bereid.

Vóór het verrichten der nauwkeurige calorimetrische proeven zijn er evenwel meerdere voorloopige proeven mée gedaan en zijn er dus reeds zoo vele liters zuurstof en ozonh. zuurstof overgevoerd, dat ik vertrouw, dat de toestand van het platinazwart wel niet meer zal veranderd zijn.

Evenwel heb ik bij twee van de drie proeven in de aanvangperiode, dus bij het overleiden van enkel gewone zuurstof, eene, hoewel geringe, temperatuursverhooging verkregen. In de eindperiode had natuurlijk de afkoeling de overhand; doch ook die geringe verhooging in de aanvangperiode is waarschijnlijk nog veeleer aan andere omstandigheden toe te schrijven, als b.v. aan de iets hoogere temperatuur van de zuurstof en van de omgeving boven die van het water in den calorimeter.

In ieder geval meen ik te mogen stellen, dat tengevolge van het met dezelfde snelheid doorvoeren van zuurstof (zie pag. 49) vóór en na dat van de ozonhoudende, altijd onder waarneming der temperatuur en het, hierop steunende, toepassen der correctieformule, slechts eene zeer geringe fout kan gemaakt zijn voorzoover de temperatuursverhooging betreft.

BESCHRIJVING DER TOESTELLEN EN GANG DER PROEVEN.

Door Fig. I is de inrichting der toestellen voorgesteld bij deze proeven gebruikt.

Betreffende den aspirator A, den calorimeter B, den thermometer *i* heb ik reeds het noodige medegedeeld bij de beschrijving der proeven ter bepaling van $\text{As}_2 \text{O}_3 \text{ Aq}$, 2 O O O (pag. 21), alsook wat aangaat de bereiding der ozonh. zuurstof en het opvangen en bewaren hiervan in klok D.

Ook hier waren de glazen buizen op alle verbindingsplaatsen, die met ozon in aanraking komen, conisch in elkaâr geslepen.

De calorimeter in engeren zin is hier het platina-vat *f*, welks inhoud één liter bedraagt, terwijl het grootendeels met water gevuld is.

In dit water is geplaatst de spiraal met platina-zwart *h*.

Hieromheen beweegt zich een helixvormigekoperen roertoestel *g*, door draaiing van het rad *a* in beweging gebracht. Deze roerder brengt zonder het water te doen spatten dit goed in beweging. Men vindt er eene afbeelding van in BERTHELOT's „Essai de Méc. Chim.” I pag. 145, volgens welke teekening hij dan ook gemaakt is. Niettegenstaande

deze beweging van den roerder, kunnen toch alle vaten met deksels gesloten worden, waartoe in de deksels nauwe cirkelvormige openingen gemaakt zijn.

Binnen de spiraal is de thermometer *i* geplaatst.

De spiraal is van tamelijk dunwandige glazen buis vervaardigd. Zij heeft 12 windingen ter gezamenlijke lengte van ongeveer 2 meter. Hare uiteinden steken boven den calorimeter uit, terwijl zij zoo geplaatst is, dat de ozonh. zuurstof er van beneden naar boven doorstrijkt. Het platinazwart, en wel 11.9 gr., ligt als het ware in eene laag uitgespreid in de windingen.

Het eene uiteinde der spiraal is verbonden met de buis *l*, die de ozonh. en de gewone zuurstof aanvoert, het andere door middel van buis *e* met den aspirator. In de buis *e* is een vochtig iodkalium-stijfselpapiertje geplaatst, dienende om te contrôleeren, dat er geen ozon onontleed door de spiraal is gegaan. Bij geen der drie proeven is dit papiertje dan ook in de geringste mate blauw gekleurd geworden; trouwens was door voorloopige proeven ten naaste bij de maximum-snelheid bepaald, waarmee het ozon doorgeleid mocht worden.

De zijbuis *k* is, zooals reeds op pag. 23 is aangegeven, met de zuurstofklokken verbonden. Op de bepaling van het ozongehalte door middel van het absorptietoestelletje *s* kom ik nog terug.

Evenals bij de vorige calorimetriscbe proeven, werd de ozonh. zuurstof daags te voren bereid en dan reeds het platinavat met water, spiraal, roerder en thermometer in den calorimeter geplaatst en met het deksel gesloten. De overige deksels werden eerst ongeveer een uur voor de proef op de vaten gelegd.

Vervolgens werd de spiraal met den aspirator en de aanvoerbuis *l* verbonden en nu eerst gedurende eenigen tijd de roerder in beweging gebracht zonder nog den thermometer af te lezen, met hetzelfde doel als op pag. 24 vermeld is.

Daarna werd eerst gewone zuurstof, vervolgens de ozonh. zuurstof en hierna weder gewone zuurstof doorgevoerd, alles met zooveel mogelijk dezelfde snelheid en onder aflezing van den thermometer na elke 20 secunden, terwijl de roertoesel steeds in werking was.

De snelheid, waarmede de gassen bij de drie verschillende proeven zijn doorgeleid, is nog al uiteenlopend geweest, zooals uit de opgave der proeven kan blijken. De grootste snelheid is geweest die van ongeveer 800 C C in de minuut; terwijl het ozongehalte toen 2,8% bedroeg, werd toch nog alle ozon ontleed.

Het aantal caloriën R, vrijkomende bij den overgang van ozon in gewone zuurstof, is weder be-

rekend op 2 mol. ozon en wel volgens de formule:

$$R = \frac{2m}{s} (a + p) (t_2 - t_1).$$

De beteekenis van m , s , a en $t_2 - t_1$ blijkt voldoende uit het op pag. 25 meêgedeelde: p geeft aan de som der waterwaarden van platinavat, roerder, spiraal met platinazwart en thermometer. Het platinavat is hier geheel (doch zonder deksel) in rekening gebracht, de overige voorwerpen alleen voor zoover zij in de vloeistof gedompeld zijn.

De waterwaarde van het platinadeksel bedraagt 1,6 gr.; het al of niet in rekening brengen hiervan is dus, zooals uit iedere proef berekend kan worden, van geringen invloed, zoo men de overige bronnen van fouten in aanmerking neemt.

De verhooging in temperatuur is ook hier volgens de op pag. 27 aangegevene correctieformule gecorrigeerd.

De waarde van s , n.l. de hoeveelheid ozon, die ontleed is, werd op de volgende wijze gevonden.

Vooreerst zij opgemerkt, dat de proeven zoodanig geschieden, dat er geen ozon ontleed uit de spiraal trad; anders toch waren er twee bepalingen van het ozongehalte noodig geweest en had het uit de spiraal tredende gas niet eenvoudig

in flesschen, met caoutchouckurken gesloten, opgevangen kunnen worden.

Vóór de proef nu werd de hoeveelheid ozonh. zuurstof in klok D aanwezig gemeten en het volume hiervan, met inachtneming van de correcties voor druk, temperatuur en spanning der waterdamp, berekend op dat van 0° en 760 mm., hetgeen herhaald werd na de proef.

Het verschil gaf dus aan het aantal CC gas van 0° en 760 mm. druk, dat door de spiraal gegaan was, nadat n.l. de hoeveelheid door het absorptietoestelletje gevoerd in rekening gebracht was.

Met het oog op de eigenschap van ozon om reeds uit zich zelf in gewone zuurstof over te gaan, werd het gehalte voor alle zekerheid *gedurende* de proef bepaald. Daar de ozonh. zuurstof echter slechts zeer langzaam door het absorptietoestelletje kon gevoerd worden en het doorgelaten volume niet te gering mocht zijn, werd hiermede reeds voor de proef begonnen, en dit na de proef *gedurende* even langen tijd als vóór het begin der proef voortgezet.

In het absorptietoestelletje *s* bevond zich eene nauwkeurig gewogene hoeveelheid getitreerde As_2O_3 -oplossing. Na afloop werd deze in een bekeerglas overgedaan, en nu weder door titreeren het As_2O_3 -gehalte hiervan bepaald.

Uit de vermindering in $\text{As}_2 \text{O}_3$ werd dan de hoeveelheid ozon berekend, die dus vervat was in het aantal C C, dat door het absorptietoestelletje gegaan was, welk aantal C C herleid werd tot op 0° en 760 mm. en gevonden werd door weging van het water in kolf *u* opgevangen, na het aanbrengen van de noodige correcties. Ter contrôle, dat alle ozon in het absorptietoestelletje opgenomen werd, bevond zich ook hier in de buis *t* een vochtig iodkalium-stijfselpapiertje.

Proef n°. I.

Verloop der temperatuur:

14,5000°	14,5350°	14,6875°	14,8250°	14,8450°
5000	5425	6925	8275	8450
5000	5475	6975	8300	8450
(gedurende	5500	7000	8350	8450
60 interv.	5525	7025	8375	8450
steeds het	5575	7075	8400	8450
zelfde cijfer)	5600	7125	8450	8450
5000	5625	7175	8475	8450
5000	5650	7200	8500	8425
5000	5675	7250	8500	8425
5000	5725	7275	8500	8425
5000	5775	7325	8500	8425
5000	5800	7375	8475	8425
5000	5850	7400	8475	8425
5000	5900	7425	8475	8425
5000	5950	7450	8475	8425
5000	6000	7500	8450	8425
5000	6025	7525	8450	8425
5000	6075	7575	8450	8425
5000	6150	7600	8450	8425
5000	6200	7625	8450	8425
5025	6250	7650	8450	8425
5050	6275	7700	8450	8425
5050	6325	7750	8450	8425
5050	6375	7775	8450	8425
5050	6400	7800	8450	8425
5075	6450	7825	8450	8425
5100	6500	7875	8450	8425
5125	6550	7900	8450	8425
5150	6575	7950	8450	8425
5175	6625	8000	8450	8425
5200	6675	8025	8450	8425
5225	6725	8075	8450	8400
5250	6775	8125	8450	
5275	6800	8175	8450	
5300	6825	8200	8450	
5325	6850	8225	8450	

Het eerste horizontale streepje geeft weder het oogenblik aan, waarop de zuurstofkraan gesloten en de ozonkraan geopend werd; het tweede dat, waarop het omgekeerde plaats vond. Zooals uit de cijfers blijkt, was er gedurende de eerste elf intervallen bij het doorvoeren der ozonh. zuurstof nog geene temperatuursverhooging waar te nemen, hetgeen zeker hieraan moet worden toegeschreven, dat de spiraal of het platinazwart de warmte niet zoo snel aan het water mededeelt.

Na het sluiten der ozonkraan daalt de temperatuur al spoedig van $14,8500^{\circ}$ tot op $14,8450^{\circ}$, als wanneer zij eerst meer constant wordt. Dit is waarschijnlijk hieraan toe te schrijven, dat eerst dan al het water en ook het platinavat dezelfde temperatuur hebben aangenomen. Voor het maximum van temperatuur is dan ook niet $14,8500^{\circ}$ doch $14,8450^{\circ}$ genomen.

Verder wijs ik er nog op, dat bij deze proef gedurende de aanvangperiode er noch rijzing noch daling van temp. is geweest en dat gedurende de eindperiode de afkoeling slechts zeer gering geweest is.

Bij deze proef zijn 13205 C C (bij 0° en 760 mm.) ozonh. zuurstof door de spiraal gevoerd; door het absorptietoestelletje zijn gegaan 1306 C C (bij 0° en 760 mm.) en deze bleken te bevatten 0,03764

gr. ozon. De hoeveelheid ozon (s), die ontleed is, bedraagt dus 0,38058 gr.

De waarde van a (het gewicht van het water in het platinavat) was 771,5 gr.

Verder is de waterwaarde van het platinavat = 9,2 gr.

„ van den roerder = 5,1 „

„ van den thermometer = 1,5 „

„ van de spiraal = 12,7 „

„ van het platinazwart = 0,4 „

dus $p = 28,9$ gr.

De gecorrigeerde temperatuursverhooging $t_2 - t_1 = 0,3496^\circ$; de correctie bedroeg slechts $0,0046^\circ$.

$$R = 70600 \text{ cal.}$$

Proef n°. II.

Verloop der temperatuur:

14,6250°	14,6325°	14,7600°	14,9700°	15,0025°
6250	6325	7675	9750	0025
6250	6325	7775	9800	0025
6250	6325	7850	9850	0025
6250	6325	7900	9900	0025
6250	6350	7950	9950	0025
6250	6350	8000	15,0000	0025
6250	6350	8075	0050	0025
6250	6350	8150	0050	0025
6250	6350	8200	0050	0025
6250	6350	8250	0050	
6250	6350	8300	0025	
6250	6375	8375	0025	
6275	6375	8425	0025	
6275	6400	8500	0025	
6275	6450	8575	0025	
6275	6500	8625	0025	
6275	6550	8675	0025	
6275	6600	8750	0025	
6275	6650	8800	0025	
6275	6700	8850	0025	
6275	6750	8900	0025	
6275	6800	8950	0025	
6275	6850	9000	0025	
6300	6900	9050	0025	
6300	6950	9100	0025	
6300	7000	9150	0025	
6300	7050	9200	0025	
6300	7100	9275	0025	
6300	7150	9350	0025	
6300	7200	9400	0025	
6300	7250	9450	0025	
6325	7300	9500	0025	
6325	7375	9550	0025	
6325	7450	9600	0025	
6325	7525	9650	0025	

Er was dus hier in de aanvangperiode eenige rijzing in temperatuur en wel van $0,01^\circ$ in 41 intervallen, terwijl van afkoeling in de eindperiode niets viel te bemerken: de correctie is dan ook negatief.

Verder zijn:

aantal C C ozonh. zuurstof door spiraal gevoerd = 13757
 " " " " " absorptietoest. " = 1307,
 welke 1307 C C 0,03616 gr. ozon bevatten: dus $s = 0,3806$ gr.

Vervolgens was $a = 764,9$ gr.

$$p = 28,9 \text{ "}$$

$$t_2 - t_1 = 0,3592^\circ$$

$$c = -0,0083.$$

$$R = 71900 \text{ cal.}$$

Proef n°. III.

Verloop der temperatuur.

16,3325°	16,3400°	16,8475°
3325	3500	8550
3325	3600	8600
3325	3700	8600
3325	3800	8600
3325	3950	8600
3325	4025	8575
3325	4100	8575
3325	4200	8575
3325	4350	8575
3325	4550	8550
3325	4700	8550
3325	4825	8550
3325	5000	8550
3325	5200	8550
3325	5350	8550
3325	5500	8550
3325	5600	8550
3325	5750	8550
3325	5850	8550
3325	6050	8550
3325	6225	8550
3325	6375	8550
3325	6525	8550
3325	6650	8550
3325	6750	8525
3325	6825	8525
3325	6925	8525
3325	7000	8525
3325	7100	8525
3325	7225	8525
3325	7325	8525
3325	7450	8525
3325	7550	8525
3350	7650	8525
3350	7775	8525
3350	7900	8525
3350	8025	8525
3350	8150	8500
3350	8250	
3375	8375	

Ook bij deze proef was er dus in de aanvang-periode eene geringe rijzing van temperatuur, doch slechts van $0,0025^\circ$ in 34 intervallen. De afkoeling in de eindperiode was hier nog al van eenige beteekenis n.l. $0,0050^\circ$ in 28 interv., dus grooter dan die bij de eerste proef: trouwens was de temperatuursverhooging bij deze 3^{de} proef ook aanmerkelijk grooter. Voor zoover de temperatuursverhooging, de hoeveelheid ozon, die ontleed is, en de duur der eigenlijke proef (n.l. de middenperiode) betreft, onderscheidt zich deze proef gunstig van de beide vorige.

Aantal CC ozonh. zuurstof door spiraal gevoerd = 13431
 " " " " " absorptietoest. " = 795:
 deze 795 bevatten 0,03214 gr. ozon, dus $s = 0,54298$ gr.

$$a = 760,1 \text{ gr.}$$

$$p = 28,9 \text{ "}$$

$$t_2 - t_1 = 0,5243^\circ$$

$$c = 0,0043^\circ$$

$$R = 73100 \text{ cal.}$$

Tot beter overzicht dient de volgende tabel:

Nº.	T	a	p	$t_2 - t_1$	c	s	R
I	14°	771,5	28,9	$0,3496^\circ$	+ $0,0046^\circ$	0,38058	70600 ^e
II	14°	764,9	28,9	$0,3592^\circ$	— $0,0083^\circ$	0,38060	71900
III	16°	760,1	28,9	$0,5243^\circ$	+ $0,0043^\circ$	0,54298	73100

$$\text{Gemiddeld } R = 71800 \text{ cal.}$$

De grootste afwijking van het gemiddelde bedraagt dus hier 1300 cal., welke afwijking met het oog op den invloed van sommige factoren niet groot te noemen is. De eerste proef als voorbeeld nemende, vinden we voor den invloed van $0,01^\circ \pm 2000$ cal. en voor dien van 1 milligr. ozon ± 180 cal. Daar voor de bepaling van het ozongehalte echter slechts $\frac{1}{10}$ van de totale hoeveelheid door de spiraal gevoerd gas gebruikt is, heeft dus de fout van 1 milligr. ozon, bij de bepaling van het ozongehalte gemaakt, een invloed aan ± 1800 cal.

Om dit langs *directen* weg gevonden cijfer met het vorige (pag. 37) te kunnen vergelijken, moet er, daar hier in tegenstelling met ginds wel vermeerdering van het aantal moleculen heeft plaats gegrepen, dus nog ± 800 cal. bij opgeteld worden, waardoor het dan wordt 72600 cal.

Het verschil ($72600^\circ - 65300^\circ = 7300^\circ$) is derhalve nog al belangrijk.

Ware, zooals ik eerst geneigd was te veronderstellen, het cijfer 78360, door THOMSEN ¹⁾ gegeven voor $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, O O}$, eigenlijk dat voor $\text{As}_2\text{O}_3 \text{ Aq, 2 O}$, dan zoude het vinden van dit hoogere cijfer bij de

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. XI. 147 en 177.

directe bepaling eenigszins verklaard zijn. Dan toch zoude, zoo wij de warmte vrijkomende bij den overgang van 2000 tot 300 gelijk P stellen (onafhankelijk van molecuulvermeerdering),

65300 niet = P, doch

$65300 = P - O, O$ zijn en daar O, O stellig positief is, zoude voor P een hooger cijfer dan 65300 moeten gevonden worden. Hieruit zou dan ook volgen (daar ik voor P gevonden heb 72600) $O, O = 7300$, welke waarde O, O echter waarschijnlijk veel hooger zal zijn.

Doch eene meer uitvoerige ontwikkeling ¹⁾ van de thermochemische vergelijkingen, waaruit door THOMSEN tot de waarde $As_2 O_3 Aq, O O = 78360^\circ$ besloten werd, waarbij n.l. meer gelet werd op het feit, dat het scheiden van twee hoewel gelijke atomen in het molecuul ook arbeid kost, had tot resultaat, dat $As_2 O_3 Aq, O O = 78360 + 2 (I, I)$ zou zijn. Hieruit zou dan volgen, dat het langs indirecten weg gevondene cijfer n.l. 65300 niet de waarde van P aangaf, doch dat:

$$65300^\circ = P + 2 (I, I) \text{ zou zijn.}$$

In de veronderstelling, dat, al mocht I, I ook wellicht klein zijn, de waarde er van toch in ieder

¹⁾ Recueil Tr. Chim. Pays-Bas T. I. 74 en 93.

geval positief moest zijn, verwachtte ik (er was toen n.l. nog geene bepaling van P op directe wijze gedaan) stellig voor P een kleiner cijfer dan 65300 te zullen vinden.

Hoe dit ook zij, ik ken van beide cijfers de meeste waarte toe aan het langs directen weg gevondene n.l. $P = 72600^\circ$ of anders geschreven O O, O O, O O = — 71800° , als zijnde dit cijfer gevonden onafhankelijk van andere thermochemische waarden, en dit te meer, daar drie voorloopige bepalingen (volledigheidshalve hier ook te vermelden) hoewel zij, met minder zorg gedaan, slechts eene geringe beteekenis hebben, geen enkele maal een lager cijfer dan 65300 hebben gegeven. Zij hadden n.l. tot uitkomst:

$$R = 67100 \text{ cal.}$$

$$„ = 75700 \text{ „}$$

$$„ = 74700 \text{ „}$$

$$\text{gemiddeld } R = 72500 \text{ cal.}$$

Toch is het mijn voornemen, deze bepalingen nog eens te herhalen en dan gebruik te maken van eene grootere spiraal en van meer liters ozonh. zuurstof, om aldus meerdere temperatuursverhooging te verkrijgen, terwijl de proeven desnietteenstaande toch in korteren tijd zullen kunnen afloopen.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De beste calorimeter is de ijscalorimeter van BUNSEN.

II.

Vele stoffen komen in oplossing voor in den toestand van hydraten.

III.

De tot nog toe gevondene thermochemische waarden bezitten slechts eene beperkte beteekenis.

IV.

De aanwezigheid van ozon in de atmosfeer, hoewel waarschijnlijk, is nog niet met zekerheid aangetoond.

V.

De structuur van ozon, voorgesteld door O-O-O, is meer waarschijnlijk dan die, voorgesteld door .

VI.

De zoogenaamde dubbelbinding is niet eene sterkere, doch integendeel eene zwakkere binding der atomen dan de enkelbinding.

VII.

Het moleculairgewicht der stoffen in den vloeibaren en vasten toestand moet geacht worden grooter te zijn dan dat der zelfde stoffen in den gasvormigen staat.

VIII.

Het bestaan van moleculairverbindingen is zeer waarschijnlijk.

IX.

De overgang van smeedijzer in staal door het cementatieproces is een gevolg van diffusie van fijn verdeelde koolstof in het ijzer.

X.

Het „passief” worden van ijzer bij indompe-
ling in sterk salpeterzuur moet worden toege-
schreven aan de vorming van eene dunne laag
ijzeroxydoxydule.

XI.

De koolstof- en waterstofbepaling door ver-
branding in eene open buis door middel van
zuurstof is aan te bevelen.

XII.

De wet van STOKES is onjuist.

XIII.

Het ontstaan der atmosferische electriciteit is
nog niet verklaard.

XIV.

De groote rol, die de koolstof in de organische wereld speelt, is niet *alleen* toe te schrijven aan het sterke vermogen der koolstof tot zelfbinding.

XV.

Ook de vrije stikstof der atmosfeer dient der plant tot het opbouwen van stikstofhoudende organische verbindingen.

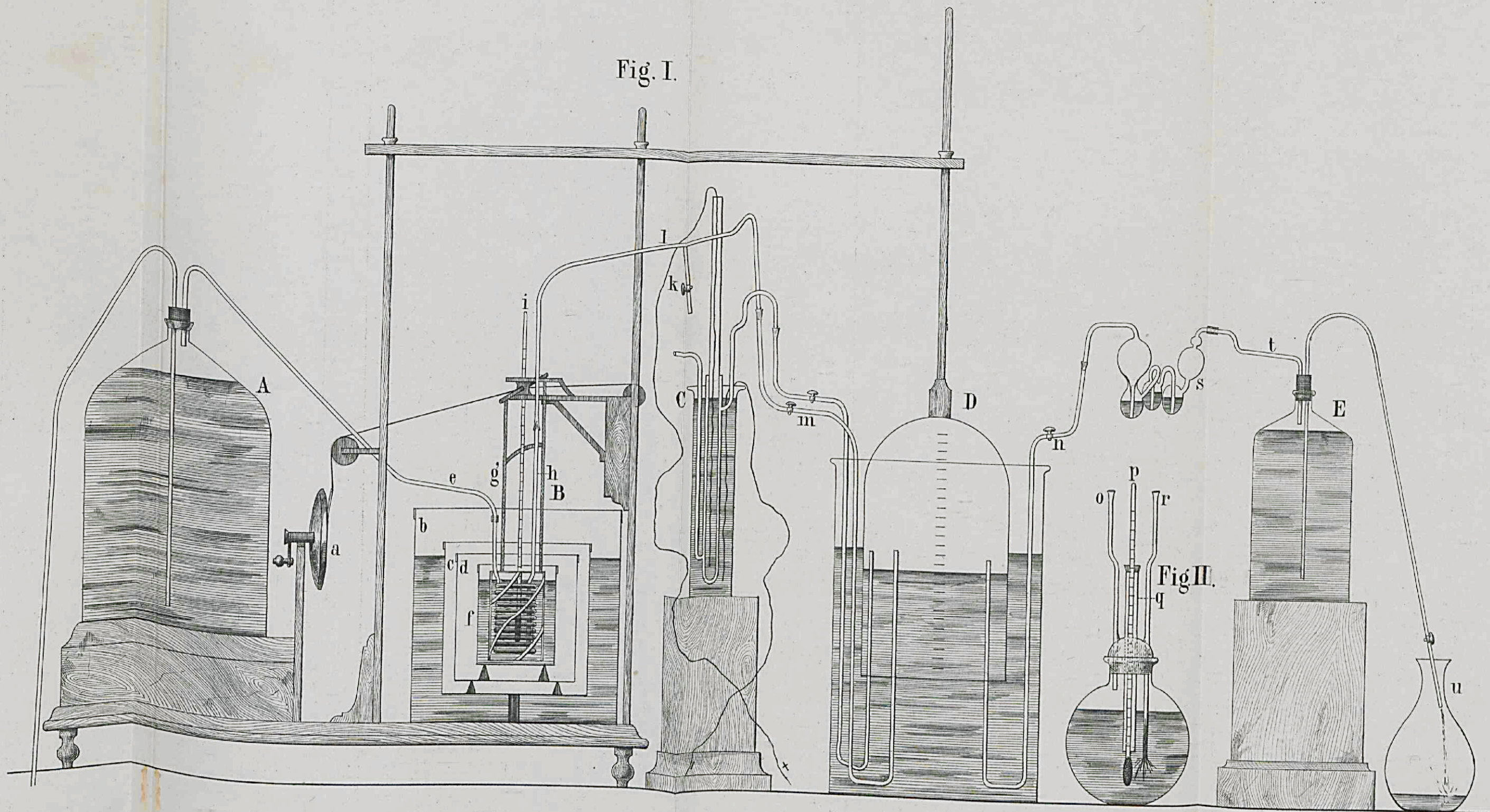
XVI.

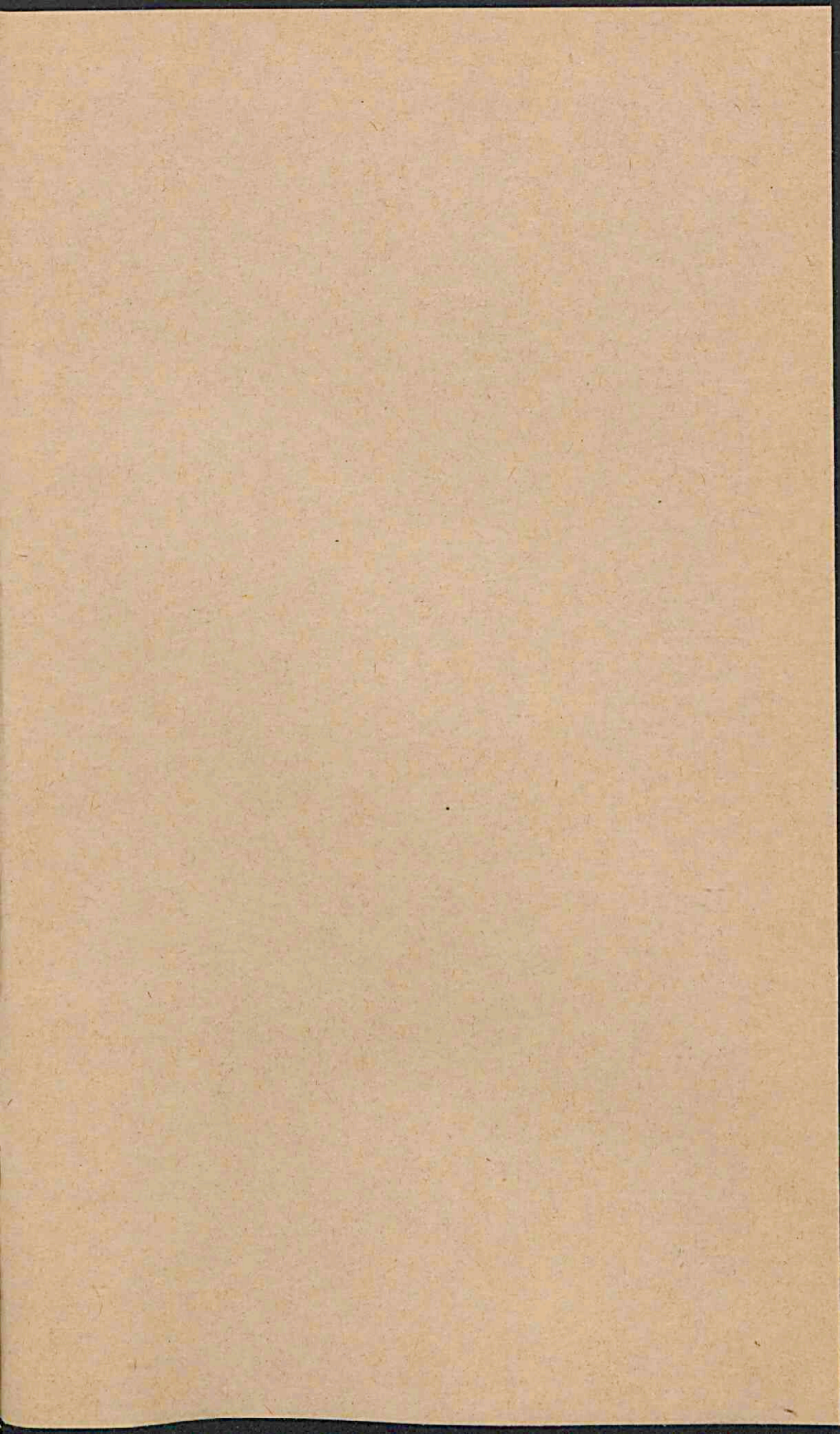
Aan de groene kleurstof van het chlorophyl moet hoofdzakelijk eene physische werking worden toegeschreven.

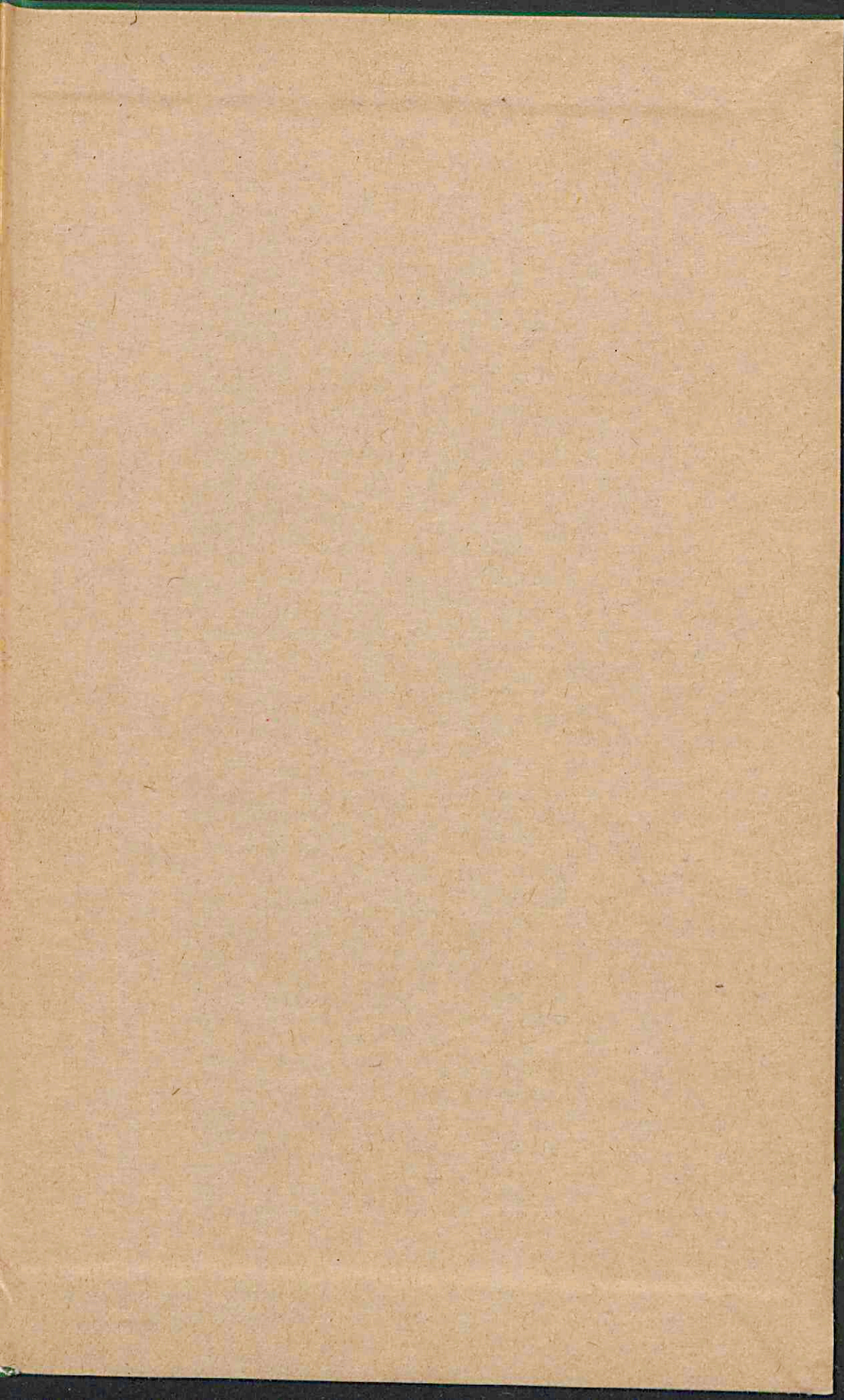
XVII.

Elk oogvak van een samengesteld oog der Gelede dieren moet beschouwd worden als een op zich zelf volkomen gezichtswerktuig.

Fig. I.







U
11