



Directe bepaling der verbindingswarmte van CO₂ en NH₃ tot Carbaminzuren Ammoniak en van HCl en NH₃ tot Chloorammonium

<https://hdl.handle.net/1874/241919>

A 40192
Phys
11002

F. W. Raabe,

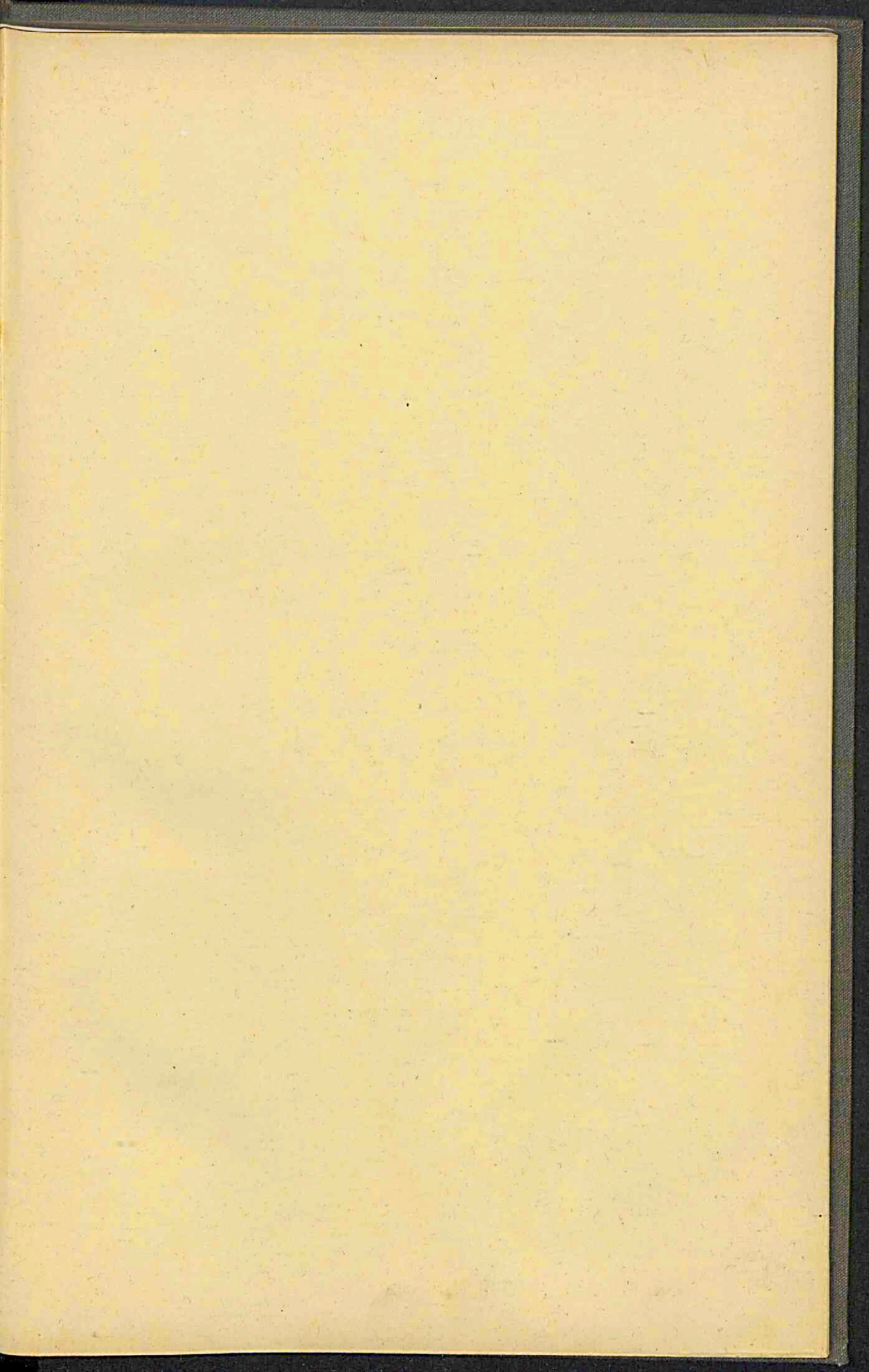


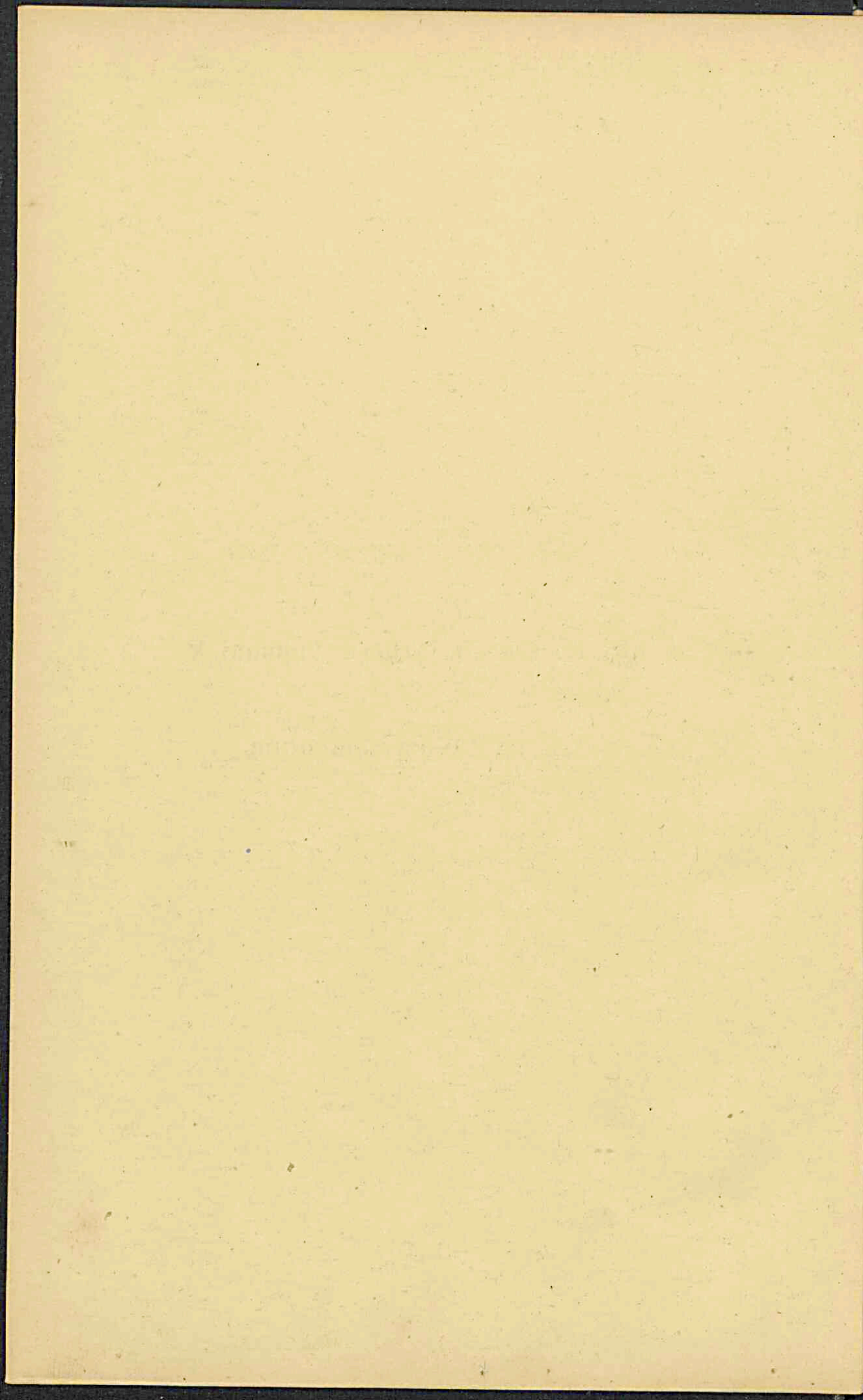
ACADEMISCHE PROEFSCHRIFT.



recht

12





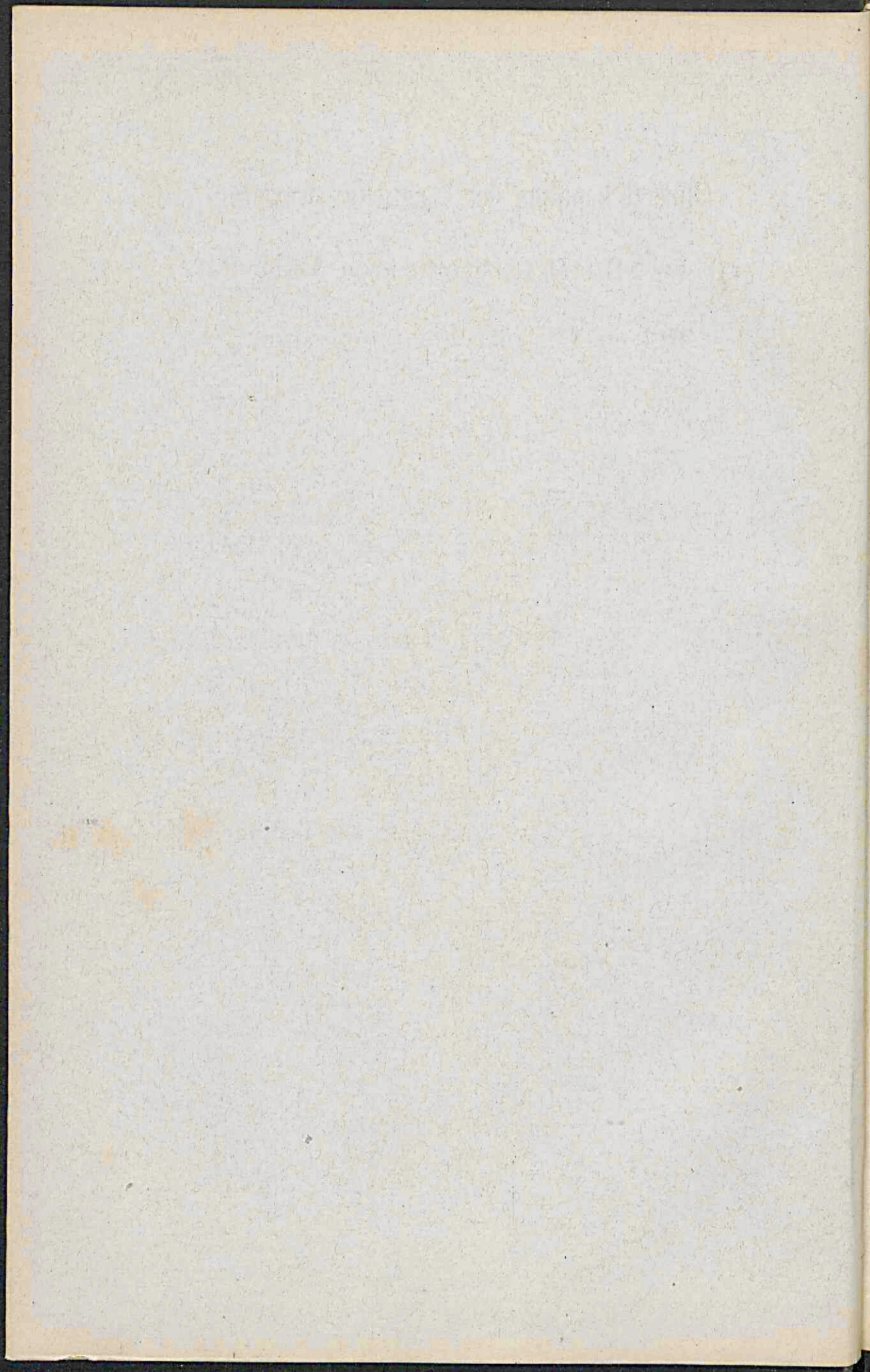
DIRECTE BEPALING DER VERBINDINGSWARMTE

VAN

CO_2 en NH_3 tot Carbaminzuren Ammoniak

EN VAN

HCl en NH_3 tot Chloorammonium.



Directe bepaling der Verbindingswarmte
VAN
CO₂ en NH₃ tot Carbaminzuren Ammoniak
EN VAN
HCl en NH₃ tot Chloorammonium.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE,

AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. S. TALMA,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT,

EN

OP VOORDRACHT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag, den 30^{sten} Juni 1882, des namiddags te 2 uren,

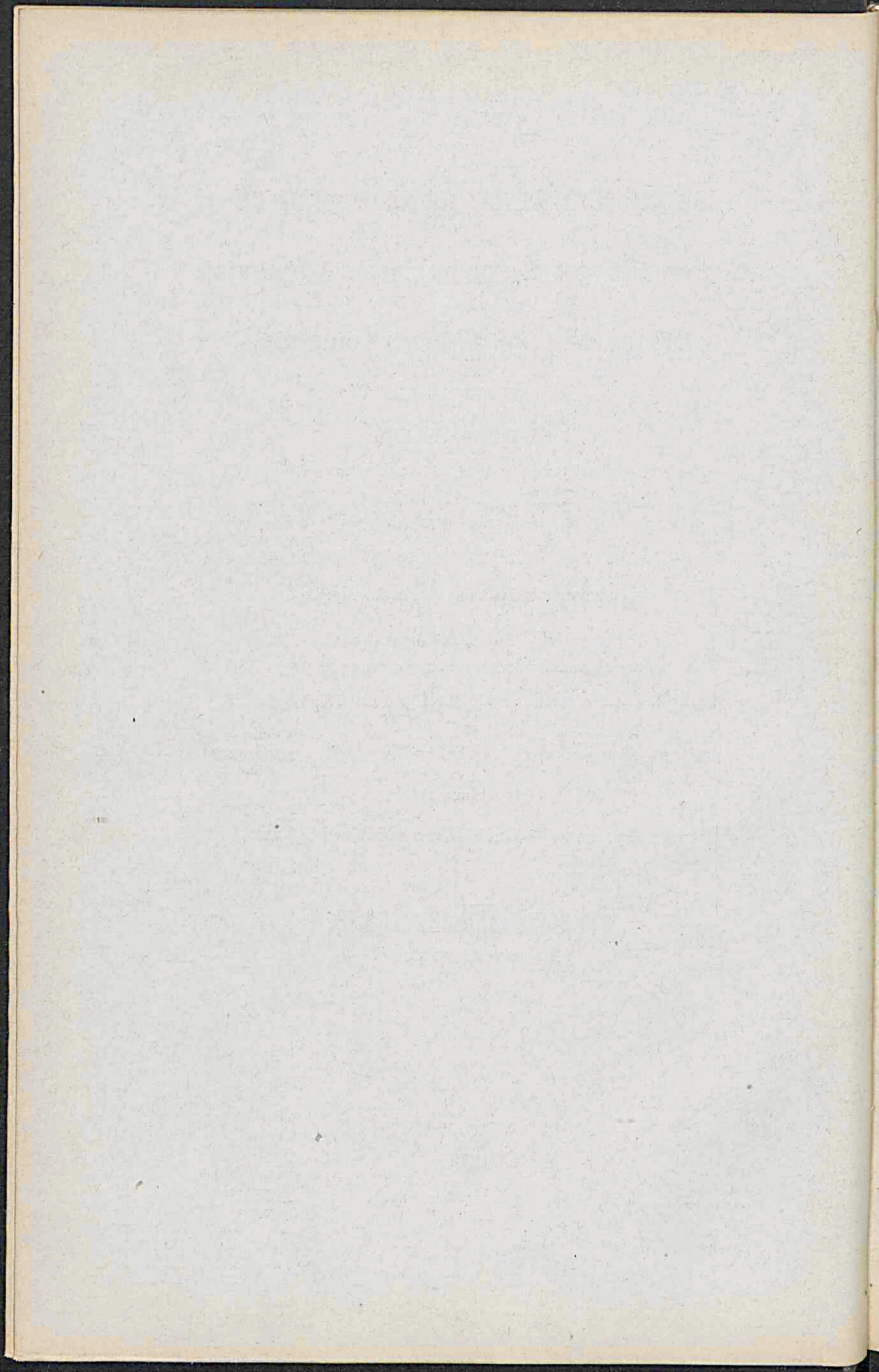
DOOR

Frederik Willem Raabe,

GEBOREN TE NIJMEGEN.



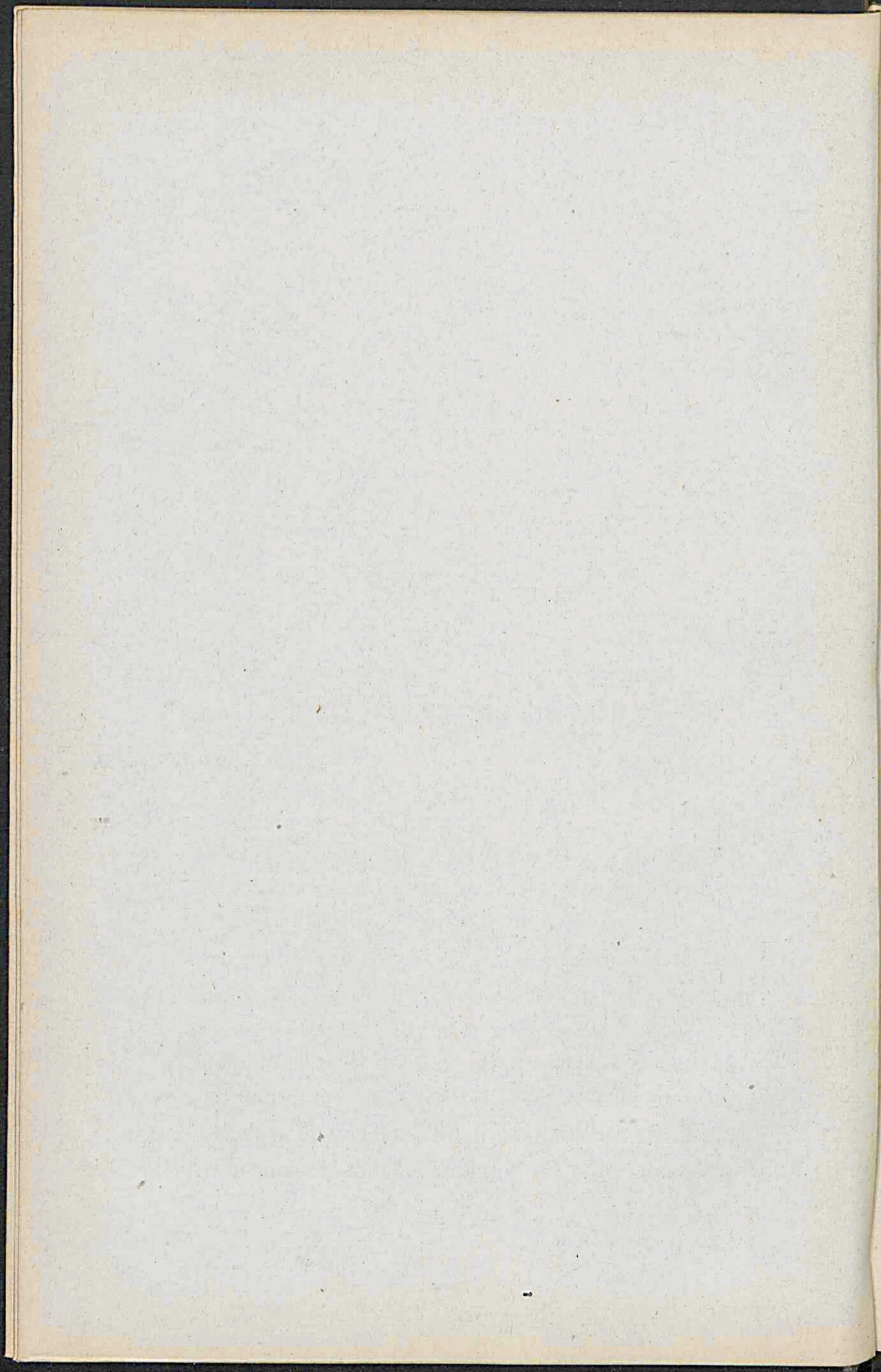
LEIDEN. — A. W. SIJTHOFF.
1882.



Aan mijnen Vader

EN

aan de nagedachtenis mijner Moeder.



Gaarne maak ik van deze gelegenheid gebruik U, Hooggeleerde Heeren, Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, mijnen dank te betuigen voor de blijken van welwillendheid, die ik van uwe zijde mocht ontvangen. Heb ik slechts de lessen van enkelen Uwer mogen volgen, waar het noodig was, heb ik nooit te vergeefs Uwe hulp ingeroepen.

Hooggeleerde Mulder, Hooggeachte Promotor, ontvang mijnen hartelijken dank voor Uw hooggewaardeerd onderwijs. De bereidwilligheid, waarmede Gij

mij altijd, ook bij het vervaardigen van dit proefschrift, met Uw raad hebt terzijde gestaan, heeft mij zeer aan U verplicht. Steeds zal ik erkentelijk blijven voor hetgeen ik U verschuldigd ben.

Ook een woord van dank aan U, waarde H. G. L. Van der Meulen, voor de trouwe hulp, die gij mij bij het nemen der proeven hebt verleend.

A. Carbaminzure ammoniak.

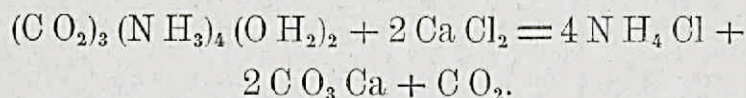
Historisch overzicht.

In 1799 nam Humphrey Davy proeven ¹⁾ met verschillende zouten van ammoniak en voornamelijk met de carbonaten. Hij bevond, dat bij langzame verhitting van het handelszout (sesquicarbonaat) verschillende zouten ontstonden, en hoewel algemeen aangenomen wordt, dat zijne resultaten onjuist zijn, zoo wordt hij toch door velen voor den ontdekker van den carbaminzuren ammoniak gehouden ²⁾. Ten onrechte echter. De anderhalf koolz. ammoniak heeft tot formule $(C O_2)_2 (N H_3)_2 H_2 O$, terwijl het zout, dat vroeger onder dien naam voorkwam, eene geheel andere samenstelling had en het best door

¹⁾ Edinb. phil. new Journ. XVI. 245.

²⁾ Watt's Diction.

$(\text{C O}_2)_3 (\text{N H}_3)_4 (\text{O H}_2)_2$ zou kunnen worden uitgedrukt ¹⁾; uit dit zout ontstaat door verhitting, zelfs onder bijvoeging van Ca Cl_2 , geen carbaminz. ammoniak:



Wie tot de ontdekking kwam, dat ammoniakgas en koolstofdioxyde zich vereenigen tot een vast lichaam, is onbekend; alleen weet men, dat Gay-Lussac het eerst vaststelde, dat 2 vol. ammoniak en 1 vol. koolstofdioxyde dit lichaam vormen.

John Davy ²⁾, die in 1834 de proeven ter bereiding van carbaminz. amm. door middel van de droge gassen herhaalde, kwam tot hetzelfde resultaat, wat de samenstelling aangaat, als Gay-Lussac en geeft als eigenschappen op: „it possesses singularly alkaline properties, it is decomposed by a solution of the neutral muriate of lime, without effervescence, producing a neutral mixture”. Het neemt den gasvorm aan bij 60°.

Bineau ³⁾, die eenige ammoniakale verbindingen onderzocht met het oog op de rol, die ammoniakgas in chemische reacties speelt, merkt op: „si on

¹⁾ Divers. Journ. Ch. Soc. 23, 239.

²⁾ Edinb. Phil. new. Journ. XVI, 248.

³⁾ Ann. de chim. et de phys. 67, 240.

chauffe le sel (carbonate d'ammoniaque anhydre s. carbam. ammon.) dans un tube gradué, comme pour prendre la densité de sa vapeur, par le procédé de M. Gay-Lussac, on le verra bien avant 100° donner lieu à un volume gazeux, égal à la somme des gaz employés, toutes corrections faites pour les changements de pression et de température. Qu'on laisse ensuite le produit gazeux se refroidir, il ne se condensera qu'à une température beaucoup plus basse que celle à la quelle il s'était formé."

Hij was tevens de eerste ¹⁾, die de densiteit bepaalde, door het zout langen tijd bij gewone temperatuur, 20—30°, met een bepaald volumen lucht in aanraking te brengen en het daarin te laten verdampen. Eenige cub. centimeters van dit mengsel werden afwisselend behandeld met droog oxaalzuur en met kali; zodoende verkreeg hij de volumina CO₂ en NH₃.

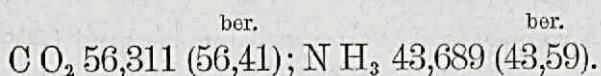
Hij komt tot het volgende resultaat: „La vapeur du sel contient $\frac{1}{3}$ de son volume de gaz carbonique et $\frac{2}{3}$ de son volume de gaz ammoniaque. La condensation est nulle par conséquent; et la vapeur du carbon. d'amm. anhydre a pour densité 0,902."

Hünefeld ²⁾ verkreeg dit zout door handelskoolz. amm. met 90 % alcohol tot kokens te verhitten; er

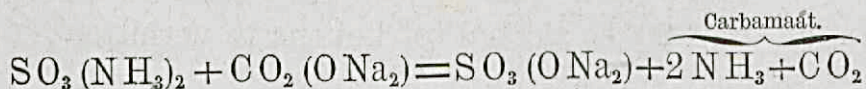
¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 68,435.

²⁾ Journ. für pract. Chemie 7,25.

sublimeert dan een wit zout, dat sterk naar amm. ruikt en tot procentische samenstelling heeft:



Rose ¹⁾, die het ammon. carbamaat nauwkeurig onderzocht, vond, evenals Bineau, voor het spec. gew. van carbam. amm. in gasvorm 0,90213. Hij beweert echter, in tegenstelling met Bineau, dat het verschil in temperatuur bij evaporatie en condensatie niet bestaat. Rose volgde de methode van Dumas. Het zout, op de wijze door Hünefeld aangegeven bereidende, was het hem onmogelijk dit droog te verkrijgen. Hij verving den alcohol door aether, maar zonder resultaat. Alle middelen werden aangewend, om het gevormde zout te drogen: luchtledig boven zwavelzuur, luchtledig en kaliumhydroxyde, gesmolten chloorcalcium, etc.; doch geen enkel met goed gevolg. Hij bereidde het, behalve volgens de bekende methode, (door de droge gassen bij elkaar te laten stroomen) door watervrijen zwavelz. ammoniak s. ammoniumsulphamate met sodium carb. anhydr. te destilleeren; het amm. carbamaat condenseerde zich dan op de wanden van het vat:



¹⁾ Poggend. Ann. 46, 353.

Zonder de cijfers zijner analyse op te geven, zegt Rose, dat het zout, op deze wijze verkregen, even zuiver is als dat, ontstaan door directe verbinding der twee gassen. Verscheidene eigenschappen van het carbamaat zijn door hem gevonden: met droog SO_2 behandeld, wordt het reeds in de koude zwak geel; droog H_2S heeft in de koude geene inwerking, bij verwarming echter vormt zich zwavelammonium zonder vorming van water; door dampen van watervrij zwavelzuur over het zout te laten strijken, verliest het CO_2 zonder opbruisen; droog chloorgas heeft in den beginne geene inwerking, langzaam wordt het echter hierdoor ontleed zonder vorming van water.

Het was Basaroff ¹⁾, die de bezwaren van Rose, om het zout droog te verkrijgen, uit den weg ruimde. Hij voerde namelijk de twee gassen CO_2 en NH_3 , na ze goed gedroogd te hebben, in absoluten alcohol, waarin zich dan een fijn kristallijn praecipitaat afscheidt. Deze kleine kristallen worden met een gedeelte van den alcohol in een toegesmolten buis gedurende ± 15 minuten in een zoutwaterbad tot 110° verhit; na langzame afkoeling zetten zich prachtige naaldvormige kristallen af, die, na tusschen filtreerpapier gedroogd te zijn, onder een exsiccator met kaliumhydroxyde gemakkelijk volkomen droog te verkrijgen zijn.

¹⁾ Journ. of ch. Society (2) VI, p. 194.

Basaroff verkreeg door analyse de cijfers, zooals zij door de formule aangewezen zijn: $C O_2$ 56,41%, $N H_3$ 43,59%. Zelf de methode van Basaroff gevolgd hebbende, verkreeg ik door elementair-analyse:

C	15,54	15,6	Berekond. 15,39 %.
H	7,98	7,97	7,7 %.

Lecher, die Basaroff's methode volgde, verhitte het zout in een goed gesloten flesch; oogenschijnlijk is dit zeer eenvoudig, maar het heeft toch eenige bezwaren, daar de spanning bij 110° vrij aanzienlijk wordt. Ik gebruikte champagneflesschen, die met eene goede kurk gesloten werden, en plaatste dan de flesch in een koperen armature (zie fig. 1), waardoor de kurk vast op de flesch werd geschroefd. De flesch, zoo gemonteerd, werd dan op een tochtvrije plaats in een zoutwaterbad verhit, en geen enkele maal mislukte de bereiding; in betrekkelijk korten tijd had ik 100 gr. carbamaat verkregen. Als ik de kurk met koper- of looddraad op de flesch bevestigde, mislukte de bereiding telkens.

Divers ¹⁾, die eene grondige studie van de verschillende zouten, gevormd door $C O_2$, $N H_3$ en $H_2 O$, gemaakt heeft, geeft onder anderen ook eenige nieuwe

¹⁾ Journ. chem. Society, New Series 8, 23, p. 214.

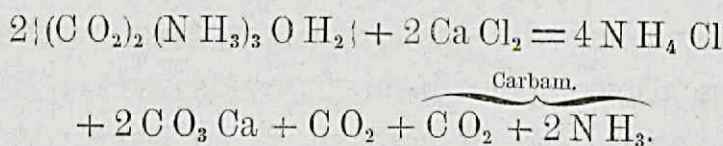
methoden op ter bereiding van het carbamaat. De interessantste is wel die, waarbij N H_3 en C O_2 gevoerd worden in een geconcentreerde oplossing van ammonia in water. „A little normal carbonate usually separates along with the carbamate.” (Het is Basaroff's methode, waarin de alcohol door ammoniakwater vervangen is). Het is een bekend feit, hoe gemakkelijk het carbamaat in eene waterige oplossing zich omzet in het carbonaat; het N H_3 geeft het carbamaat stabiliteit.

Verder geeft hij, onder meer, nog de volgende methoden aan, bij welke echter ook altijd eenig koolz. amm. gevormd wordt:

a. het handelszout langzaam verhitten; $\frac{5}{6}$ van de aanwezige ammoniak kwam voor als carbamaat;

b. het handelszout langzaam verhitten met eene voldoende hoeveelheid potass. carbon. anhydr. tot een temperatuur van 50° — 80° .

c. het handelszout destilleeren met calciumchloride:



Hij ¹⁾ geeft als kenmerkende reactie tusschen ammon. carbamaat en ammon. carbonaat, dat, wan-

¹⁾ Journ. of ch. Soc., New Ser. 8,23. p. 363.

neer zij in overmaat gevoegd worden bij eene oplossing van ammonia en calciumchloride, het carbamaat het calcium zeer langzaam, het carbonaat daarentegen onmiddellijk praecipiteert. Door een overmaat van oplossing van amm. en calciumchloride wordt het praecipiteeren van het carbonaat zeer vertraagd.

Ook vond hij, even als Bineau, dat het gasvormig product, verkregen door het zout aan hitte bloot te stellen, gasvormig blijft bij eene lagere temperatuur, dan bij welke het gevormd is.

Het vervluchtigde bij eene temperatuur van ongeveer 59° (John Davy 60°).

„I observed,” zegt hij ¹⁾, „that on allowing the apparatus (Gay-Lussac's apparaat ter bepaling van het specif. gew. van gassen) to cool, the gas produced, only slowly condensed as the temperature fell. The condensation was complete before the temperature had fallen below about 55° , but the cooling proceeded only slowly, and I have no doubt, that by rapid cooling the gas could have been brought to a much lower point before it condensed.”

Het was ook dit carbamaat, dat Deville als een der beste voorbeelden koos ter bevestiging zijner dissociatie-theorie, later als voorbeeld om het ver-

¹⁾ Ibid. p. 225.

schil aan te toonen tusschen ontleding en dissociatie in den meer beperkten zin, waarin thans het woord dissociatie gebruikt wordt.

Naumann ¹⁾ heeft het eerst de dissociatie van carbam. ammoniak nauwkeurig onderzocht bij verschillende temperaturen en kwam onder anderen tot de volgende resultaten:

Carbam. amm. is onontleed niet vluchtig, maar vervalt, bij den overgang tot gas, volkomen in koolstofdioxyde en amm.; het dissociëert en vormt zich uiterst langzaam, zoodat een evenwichts-toestand bij eene bepaalde temperatuur soms eerst na dagen tot stand komt. Dat zich 2 moleculen NH_3 en 1 molecuul CO_2 in gunstigen bewegings-toestand moeten bevinden, ten einde zich te kunnen verbinden, zou volgens hem misschien niet voldoende zijn, om deze langzame vorming te verklaren; hij neemt bovendien eene verschuiving der atomen als waarschijnlijk aan. De dissociatie-spanningen bij verschillende temperaturen, door Naumann aangegeven, worden vrij algemeen erkend juist te zijn.

Isambert ²⁾ betwijfelt deze nauwkeurigheid, en de cijfers, door dezen aangegeven, verschillen aanmerkelijk van die van Naumann.

¹⁾ Ann. de Ch. et de Pharm. CLX. 16. Ber. deutsche chem. Gesellschaft IV. 779 en 816.

²⁾ Compt. Rend. XCIII N°. 19.

Zoo vindt Naumann.	Isambert.
36° — 191 mm.	37° — 252 mm.
38° — 219 „	
46° — 354 „	46,9 — 435 „
48° — 402 „	49,6 — 500 „
50° — 470 „	55,6 — 684 „
55° — 600 „	59,5 — 871 „
60° — 770 „	60,4 — 918 „

Isambert werd tot deze bepaling aangespoord door de onderzoekingen van Engel en Moitessier ¹⁾.

Deze beweerden, dat: „si l'on met un corps dissociable en présence d'un seul des produits de sa dissociation à une tension égale ou supérieure à la tension de dissociation à la température où l'on opère; ou en présence d'un mélange en proportions quelconques des composants; pourvu que la somme de leurs tensions soit égale à la tension de dissociation, la dissociation n'aura pas lieu.” Zij kozen tot voorbeeld het carbamaat van amm., en bevonden de cijfers, door Naumann voor de spanning bij dissociatie van carbam. amm. aangegeven, juist te zijn. Isambert herhaalde de proeven van E. en M. en bevond, dat er, onder de door hen genoemde omstandigheden, wel dissociatie plaats vond: „les différences atteignent dans bien des cas, des valeurs supérieures

¹⁾ Comptes Rend. XCIII. 595.

à 100^{mm}, elles sont alors bien au dessus de la limite des erreurs que l'on peut commettre dans des mesures de ce genre."

Mijne onderzoekingen, hoewel in eene geheel andere richting genomen, schijnen de juistheid van E. en M.'s bewering te staven, n. m. dat er onder die omstandigheden geen dissociatie plaats grijpt. Zie pag. 30.

Onderzoek van Lecher. Lecher ¹⁾ bepaalde op verzoek van Pfaundler de verbindingswarmte van koolstofdioxyde en ammoniak tot carbaminzuren ammoniak. „Seine (P) dabei gemachten Erfahrungen und freundlich gegebenen Andeutungen benützend." Hij koos den indirecten weg en maakte gebruik van het principe, dat, wanneer men uitgaat van twee verschillende aanvangs-toestanden, en door twee reeksen van reacties tot denzelfden eind-toestand geraakt, het verschil in de hoeveelheid warmte, die in de twee gevallen ontwikkeld wordt, juist gelijk is aan de warmte, die zich ontwikkelt bij den overgang van den eenen aanvangs-toestand tot den anderen.

Zijne methode was de volgende: Hij liet ammoniakgas door verdund zwavelzuur, en koofstofdioxyde door verdunde kaliloog absorbeeren, en mengde de dus ontstane vloeistoffen in zulke hoeveelheden, dat de daarin bevatte grammen ammoniak en koolstofdioxyde zich verhielden als 34 : 44. Vervolgens bracht

¹⁾ Sitz. B. der K. Akad. d. Wissensch. II Abth. Oct. 1878.

hij hetzelfde zuur, dezelfde loog (beide zonder gas) en vasten carbaminzuren ammoniak in overeenkomstige hoeveelheden bij elkaar.

Werd b. v. bij de eerste proef a gram zwavelzure ammoniak gebruikt, waarin p gram NH_3 was en eveneens b gram kaliumcarbonaat, waarin q gram CO_2 was, zoo werd thans

$a - p$ gram zwavelzuur,

$b - q$ gram kaliloog en

$p + q$ gram carbaminzure ammoniak gebruikt.

Zijn onderzoek splitst zich dus in de volgende afdeelingen:

A. I. *a.* Bepaling van de hoeveelheid warmte W_1 , ontstaan door het invoeren van ammoniakgas in zeer verdund zwavelzuur.

b. Bepaling der hoeveelheid geabsorbeerd NH_3 .

II. *a.* Bepaling van de hoeveelheid warmte W_2 , ontstaan door het invoeren van koolstofdioxyde in verdunde kaliloog.

b. Bepaling der hoeveelheid geabsorbeerd CO_2 .

III. *a.* Van deze vloeistoffen werden zulke hoeveelheden genomen, dat de daarin geabsorbeerde volumina CO_2 en NH_3 zich verhielden als 1 tot 2. Noemen wij de boven bepaalde W_1 en W_2 voor deze hoeveelheden w_1 en w_2 .

b. Bepaling van de hoeveelheid warmte w_3 , ontstaan bij de menging dezer hoeveelheden.

B. Ten slotte werden nu van dezelfde loog en

van hetzelfde zwavelzuur als sub A (natuurlijk zonder gas) dezelfde hoeveelheden genomen als bij A III, en daarin de berekende hoeveelheid ($p + q = n$ gram) vaste carbaminz. ammoniak opgelost. Laat de hoeveelheid warmte, hierbij ontstaan, w' zijn, en noemt men de verbindingswarmte van n gram carbaminz. amm. x , dan is $w_1 + w_2 + w_3 = w' + x$.

Dus de verbindingswarmte voor 't moleculair gewicht $= \frac{78}{n} (w_1 + w_2 + w_3 - w')$.

Lecher verkreeg uit de twee proeven, die hij mededeelt:

$$\begin{array}{r} 38817 \text{ calor.} \\ 36642 \quad \text{,,} \\ \hline \text{Verschil: } 2175 \text{ calor.} \end{array}$$

en neemt het gemiddelde 37700° als de waarde aan voor de verbindingswarmte van 34 gr. NH_3 en 44 gr. CO_2 tot carbaminz. ammoniak bij eene temperatuur van 17° C. en een luchtdruk van ± 710 mm.

Hoewel men Lecher zal toegeven, dat dit is „eine in Anbetracht der vielen in die Berechnung des Resultats eingehenden Versuchsdaten” (behalve de zes genoemde moest hij nog drie bepalingen doen:

- a. Specif. warmte van amm. sulf. oplossing.
- b. " " " kalium carb. "
- c. " " " mengsel a en b.)

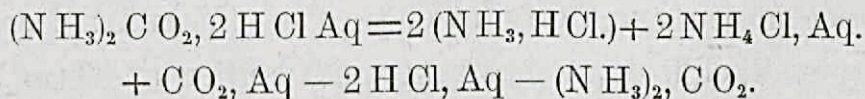
„wohl zufriedenstellende Uebereinstimmung”, zoo kan men toch niet ontkennen, dat een verschil van 2100 caloriën vrij aanzienlijk is.

Theoretisch is tegen zijne methode niets in te brengen; maar in ieder geval is een grooter aantal proeven dan twee wenschelijk, waar zij onderling zulke groote verschillen vertoonen.

Eigen onderzoek.

De bron van fouten, die zulk een groot aantal bepalingen, als Lecher noodig had, onvermijdelijk medebrengt, deden mij omzien naar een eenvoudiger methode, om de verbindingswarmte van C O_2 en N H_3 tot carbam. amm. op indirecte wijze te bepalen. Door dit zout in verdund zoutzuur op te lossen, en de temperatuursverhooging te bepalen, meende ik mijn doel te kunnen bereiken.

In de thermochemische vergelijking:



namelijk komt dan alleen $(\text{N H}_3)_2, \text{C O}_2$ als onbekende voor, daar de overige termen als voldoende bepaald kunnen beschouwd worden. Ik stiet ech-

ter weldra op zoo vele bezwaren, dat ik besloot deze methode te laten varen en de verbindingswarmte direct te bepalen, door CO_2 en NH_3 droog bij elkander te brengen. De uiterst langzame verbinding dezer gassen leverde wel weder bezwaren op; ik kwam die echter na velerlei proefnemingen te boven.

Beschrijving der Apparaten. De calorimeter, die bij dit onderzoek gebruikt werd, was een gewijzigde watercalorimeter van Bunsen. Het binnenste vat ter grootte van een liter was van platina, terwijl de drie andere van koper waren vervaardigd; het buitenste vat was, even als het deksel, met vilt bekleed. De verdere beschrijving van dit instrument schijnt mij overbodig. Als roerder van het water in den calorimeter gebruikte ik den koperen toestel (fig. 2); die niets anders is dan de roerder in helixvorm van Berthelot, en die de dubbele eigenschap bezit van het water goed in beweging te brengen en niet te spatten. De thermometers, gefabriceerd door den mechanicus, dien Berthelot aanbeveelt, namelijk Baudin te Parijs, hadden 50 deelstrepen in één graad Celsius, en met een kijker kon zeer gemakkelijk $\frac{1}{200}^\circ$ met zekerheid worden afgelezen.

Ten einde den calorimeter, de thermometers en de nauwkeurigheid van waarnemen te controleeren, bepaalde ik de oplossingswarmte van verschillende zouten, o. a. van chloorkalium.

De oplossingswarmte van dit zout is door een aantal thermochemici bepaald, als Thomsen, Berthelot, Favre & Valson en Rudorf; terwijl v. Rechenberg en Winkelmann eene speciale studie er van gemaakt hebben.

De resultaten dezer verschillende waarnemers vindt men in de volgende tabel:¹⁾

Naam.	Temperatuur.	Sterkte der oplossing.	Caloriën.
Thomsen	18°	2,07 %	— 4455
v. Rechenberg . . .	17—20°	2,07	4448
Berthelot	18°	1—2	4476
Favre & Valson . .	15°	7,45	4331
Rudorf	13°	28,6	3905
Winkelmann	0°	2,07	5142
Idem	50°	2,07	3364

Dit zout scheen mij daarom bij uitnemendheid geschikt voor contrôle. Het zout, na goed gedroogd te zijn, werd quantitatief op chloor bepaald, en bevonden volkomen zuiver te zijn.

Ik verkreeg uit een achttal proeven, die ik op achtereenvolgende dagen nam, als resultaat:

¹⁾ Journ. pract. Chem. Neue Folg. Bd. 19.

Nº.	Temperatuur.	Sterkte der oplossing.	Caloriën.
1	15°,6	2,07 %	- 4557
2	15,6	"	4515
3	14,9	"	4556
4	15	"	4546
5	15	"	4539
6	15,5	"	4520
7	16,5	"	4489
8	17	"	4452

De temperatuur van het lokaal werd bij geen mijner proeven op kunstmatige wijze constant gehouden. Bij de berekening maakte ik gebruik van de volgende formule:

$$s = [(G + g)w + W][t_a - t_z],$$

$$S = \frac{s}{g} \times 74,6,$$

waarin:

s = warmte-effect voor g gram K.Cl.

G = gewicht van het water in den calorimeter in gr.

g = gewicht van het zout in gr.

w = spec. warmte der oploss. G : g.

W = waterwaarde van den calorimeter.

t_a = aanv.-temperatuur.

t_z = eind-temperatuur.

S = warmte-effect voor het molecuul. gew.

Voor de specif. warmte der oplossing nam ik, even als Thomsen, 0,97 aan (Winkelmann neemt 0,973). Von Rechenberg ¹⁾ vond uit een 7-tal proeven:

N ^o .	Temperatuur.	Sterkte der oplossing.	Caloriën.	Gemiddeld.
1	17°	2,07 % ₀	— 4459	} — 4421.
2	18,6	„	4364	
3	20,3	„	4459	
4	20,1	„	4364	
5	19,9	„	4442	
6	19,9	„	4402	
7	19,8	„	4459	

Neemt men nu in aanmerking, dat, zooals Winkelmann ²⁾ gevonden heeft, bij gelijke gewichtsverhoudingen der oplossing de hoeveelheid warmte met stijgende temperatuur proportioneel afneemt, dan blijken de cijfers, door mij gevonden, volkomen overeen te stemmen met die der genoemde onderzoekers. Ik meende dus instrumenten en manier van waarnemen te kunnen vertrouwen. De thermo-

¹⁾ Journ. für pr. Ch. neue Folg. Bd. 19.

²⁾ Pogg. Ann. 149.

meters werden bovendien nog onderling en met den standaard-thermometer gecontroleerd.

Het kolfje, waarin de beide gassen in den calorimeter bij elkander kwamen (zie fig. 3), was geheel van dun glas vervaardigd. De twee aanvoerbuisjes *a* en *b*, resp. voor CO_2 en NH_3 , mondden uit in twee kleine holten in den bodem van het kolfje. Het derde buisje *c* was capillair en diende tot afvoer der gassen, die zich niet verbonden. Ter hoogte van het water in den calorimeter waren deze drie buisjes door ebonietschroeven met de aanvoerbuizen *e*, *e* en de afvoerbuis *f* verbonden. Bij de berekening van de hoeveelheid warmte kwam nu alleen dat gedeelte van het kolfje, hetwelk door het water van den calorimeter omgeven was, in aanmerking; de buizen *e*, *e* en *f* werden bij iedere weging vóór en na de proef van het kolfje gescheiden. Er was natuurlijk zorg gedragen, dat de verschillende verbindingen volkomen sloten, door caoutchoucplaatjes met een opening tusschen de goed vlak geslepen uiteinden der buizen te schroeven.

Bij mijne eerste proeven had het capillaire buisje een uiterst fijn lumen; ik kreeg dan goed overeenstemmende resultaten, als het buisje *c* niet verstopt raakte; daar dit laatste echter dikwijls het geval was, werd het door een iets wijder vervangen.

Had deze verstopping reeds bij den aanvang der proef plaats, dan kon deze als mislukt beschouwd

worden, daar het carbamaat zich niet in genoegzame hoeveelheid vormde; zelfs niet, als men de gassen in de gashouders aan een veel grooteren druk onderwierp. Had de verstopping echter tegen het einde der proef plaats, dan was de berekening van het resultaat onzeker, daar men dan niet wist, in welke verhouding het CO_2 en NH_3 in het kolfje aanwezig waren. Uit een der proeven, willekeurig gekozen, berekende ik, dat iedere cub. centim. NH_3 , als CO_2 in rekening gebracht, reeds een verschil gaf van ± 80 caloriën; f was een capillaire buis met tamelijk wijd lumen, die onder kwik uitmondde. Bij eenige proeven werd zij nog verbonden met een kraanbuis, die ook bij latere proeven gediend heeft; hierdoor kon de ontsnapping der gassen naar willekeur geregeld worden. Dit gaf echter hier geen noemenswaard verschil in de resultaten.

In het kolfje werd een weinig zuiver, droog kwik gedaan, dat de beide holten in den bodem vulde, waardoor de aanvoerbuisjes a en b van onderen werden afgesloten. Dit verhinderde de vorming van carbaminz. amm. in de aanvoerbuisjes zelf. De inhoud van het kolfje was door weging met water en met droge lucht nauwkeurig bepaald en bedroeg 65,866 cc.; het had een waterwaarde van 3,3 gr. De slechte geleiding van glas kan niet in aanmerking komen; vooreerst was het kolfje uiterst dun, en ten anderen zet, zooals bekend is, het carbamaat zich

vast tegen den wand van het glas aan, en dit te meer, als die wand kunstmatig wordt afgekoeld. Bij voorloopige proeven merkte men dan ook terstond, na den toevoer der gassen, eene rijzing van den thermometer.

Het vertrek, waar de nauwkeurige proeven genomen werden, had dikke muren; het directe zonlicht drong er niet in door. De temperatuur bleef dan ook gedurende den loop van den dag vrij wel constant. Het water, dat ik gebruikte, had vooraf dagen lang in hetzelfde vertrek gestaan en had dus de temperatuur van de omgeving.

Bereiding en droging der gassen. De gassen CO_2 en NH_3 werden beide opgevangen boven kwik. Het CO_2 werd ontwikkeld uit marmer en verdund zoutzuur. Het werd eerst gevoerd door een groote buis, gevuld met natronkalk, (vooraf reeds met CO_2 verzadigd) en vervolgens door verschillende groote buizen, gedeeltelijk gevuld met sterk zuiver zwavelzuur, en kwam dan in den kwikgashouder.

Het NH_3 gas werd ontwikkeld door zachte verwarming van een mengsel van chloorammonium en ongebluschte kalk; het werd, voordat het in den gashouder kwam, gevoerd door een Woulfscbe flesch ter grootte van \pm een liter, geheel gevuld met stukjes ongebluschte kalk, en vervolgens door twee buizen, gevuld met gebrand marmer.

Nadat de gassen op deze wijze gedroogd waren,

werd een vijftal voorloopige proeven genomen. Ik verkreeg de volgende waarden voor C O_2 , 2 N H_3 :

35800	caloriën
37265	„
35834	„
36445	„
38710	„

Het gemiddelde dezer waarden 36800° komt vrij wel met het cijfer van Lecher (37700) overeen. De groote verschillen echter, die de resultaten onderling ver- toonden, bevredigden mij niet. Bij de berekening dezer uitkomsten was niet met die nauwkeurigheid te werk gegaan, als wel mogelijk was: gedurende de proeven had ik het N H_3 en C O_2 zooveel moge- lijk in de verhouding van 2 tot 1 laten toestroomen, en er werd nu aangenomen, dat bij het einde der proe- ven de onverbonden gassen ook in deze verhouding in het kolfje aanwezig waren. Van welken invloed eene fout, die men op deze wijze maakt, op het resul- taat kan zijn, is reeds boven aangetoond.

Bij de eigenlijke proeven werd dan ook het kolfje bij het einde der proef geheel met C O_2 gevuld; ook werkte ik doorgaans met een overmaat van C O_2 , daar ik meende opgemerkt te hebben, dat het car- bamaat zich dan sneller vormde. Ik veronderstelde echter, dat, behalve deze mogelijke fouten, ook het

nog niet volkomen droog zijn der gassen storend had gewerkt.

De gassen werden dus nog verder gedroogd, nadat zij uit de gashouders kwamen. Het CO_2 gas werd gevoerd door een klein buisje, gedeeltelijk gevuld met zuiver sterk zwavelzuur, dat tevens als indicator voor den loop van het gas diende; het NH_3 gas nog door een buis met gebrand marmer en eindelijk door een buis, met stukjes natrium gevuld. Op deze wijze was ik volkomen zeker, droge gassen bij mijne proeven te gebruiken. Ik verkreeg nu ook cijfers, die zeer na met elkander overeenstemden, en waarvan het gemiddelde hooger was dan het bovengenoemde 36800.

Gang en berekening der proeven. Al de wegingen geschieden op eene fijne balans. Temperatuur en barometerstand werden daarbij in aanmerking genomen. Vóór iedere proef werd het kolfje, dat met de meeste zorg gedroogd was, van de noodige hoeveelheid droog, zuiver kwik voorzien, en, na doorvoering van droge lucht, gewogen; het werd in den calorimeter geplaatst en geheel met CO_2 gas gevuld, nadat de buizen *e*, *e* en *f* er aan bevestigd waren. Vervolgens werd de thermometer in den calorimeter gezet, en werd deze voorzien van de afgewogen hoeveelheid gedestilleerd water ± 655 gram. Nadat de calorimeter gesloten was door drie verschillende deksels, waarin alleen de openingen waren, noodig

tot doorlating van de buisjes, den thermometer en den roerder, werd de roerder in beweging gebracht, en gedurende 5 à 6 minuten, iedere 20 seconden, de thermometer afgelezen. (Deze aflezingen geschieden altijd met de meeste zorg door den heer v. d. Meulen). De NH_3 kraan werd nu langzaam geopend en tevens de CO_2 kraan; de gassen stroomden langzaam toe. Na ongeveer 25 minuten werd de NH_3 kraan gesloten, terwijl het CO_2 bleef toestroomen. De thermometer werd al dien tijd, iedere 20 seconden, afgelezen. Na vijf of zes minuten werd dan bevonden, dat het kolfje geheel met CO_2 gevuld was; dit werd gecontroleerd, door het uitstroomende gas boven kaliloog op te vangen.

Het kolfje werd vervolgens van de buisjes *e, e* en *f* losgemaakt, goed gesloten, goed afgedroogd en gewogen.

Stel bij de weging vóór de proef:

$$\begin{aligned} \text{Gewicht van kolfje} + \text{kwik} + \text{lucht} &= b \text{ gram.} \\ 65^{\text{cc}} \text{ lucht bij } t \text{ gr. en } h \text{ mm. barometerstand} &= c \text{ " } \\ \hline \text{Gewicht van kolfje} + \text{kwik} &= b - c \text{ gram.} \end{aligned}$$

Na de proef:

$$\begin{aligned} \text{Gewicht van kolfje} + \text{kwik} + \text{carbam. amm.} + \text{CO}_2 \text{ gas} &= b' \text{ gr.} \\ 65^{\text{cc}} \text{ CO}_2 \text{ bij } t' \text{ gr. en } h' \text{ mm. barometerstand} &= c' \text{ " } \\ \hline \text{Gewicht van kolfje} + \text{kwik} + \text{carbam. amm.} &= b' - c' \text{ gr.} \end{aligned}$$

Het verschil $(b' - c') - (b - c) = s$ is dan de hoeveelheid carbaminz. amm., die gevormd is. Daar de proeven vrij lang duurden, werden, ofschoon de afkoeling gering was, de gevondene temperatuursverschillen gecorrigeerd volgens de bekende formule Regnault—Pfaundler:

$$c = nv + \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \left(\sum_1^{n-1} \vartheta_r + \frac{\vartheta_n + \vartheta}{2} - n\tau \right)$$

De gezochte moleculaire verbindingswarmte R volgt dan uit de formule:

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

waarin:

m = molec. gewicht van carbam. amm. = 78.

s = gevormde hoeveelheid carbam. amm. in gr.

a = water in den calorimeter in gr.

p = waterwaarde van calorimetervat, thermometer, kolfje, kwik en roerder in gr.

$t_2 - t_1$ = gecorrigeerd temperatuursverschil in graden Celsius.

Ter verduidelijking volgt hier één der proeven:

AANVANGS-PERIODE.	11°,047 ⁵		11,210	11,335	11,475	11,630	EIND-PERIODE.
	047 ⁵	11,045	220	342 ⁵	480	630	
	047 ⁵	050	230	355	490	630	
	047 ⁵	060	235	360	500	630	
	047 ⁵	067 ⁵	245	367 ⁵	502 ⁵	630	
	047 ⁵	075	255	375	510	630	
	047 ⁵	077 ⁵	260	380	520	630	
	047 ⁵	085	265	387 ⁵	522 ⁵	630	
	047 ⁵	095	270	390	527 ⁵	630	
	047 ⁵	105	280	392 ⁵	530	627 ⁵	
	047 ⁵	115	280	395	540	627 ⁵	
	047 ⁵	125	282 ⁵	400	552 ⁵	627 ⁵	
	047 ⁵	135	285	407 ⁵	560	627 ⁵	
	045	140	287 ⁵	415	570	625	
	045	142 ⁵	290	420	582 ⁵	625	
		145	295	430	595	625	
		152 ⁵	302 ⁵	440	607 ⁵	625	
		160	310	447 ⁵	615	625	
		170	320	455	622 ⁵	625	
		180	320	462 ⁵	625	625	
	185	325	465	630	625		
	190	327 ⁵	467 ⁵		622 ⁵		
	200	330	470		622 ⁵		

Hier is:

$$n = 99$$

$$v = \frac{0,0025}{13}$$

$$v' = \frac{0,0075}{13}$$

$$\tau' = 11,625$$

$$\tau = 11,0472$$

$$\left(\sum_1^{n-1} \vartheta_r\right) = 1114,7525$$

$$\frac{\vartheta_n + \vartheta}{2} = 11,3362$$

$$n\tau = 1093,6728$$

$$\text{Correctie} = 0,025^\circ$$

$$\text{Waargenomen temperatuursverhooging} = 0,585^\circ$$

$$t_2 - t_1 = 0,610^\circ \text{C.}$$

Vóór de proef:

$$\text{Gewicht van kolfje + kwik + lucht} = 68,4988 \text{ gram.}$$

$$65^{\text{cc}} \text{ lucht bij } 11^\circ \text{ en } 756,5 \text{ mm. barometerstand} = 0,0764 \text{ „}$$

$$\text{Kolfje + kwik} = 68,4224 \text{ gram.}$$

Na de proef:

$$\text{Gewicht van kolfje + kwik + carbam. amm. + C O}_2 = 69,3620 \text{ gr.}$$

$$65^{\text{cc}} \text{ C O}_2 \text{ bij } 11\frac{1}{2}^\circ \text{ en } 753,5 \text{ mm. barometerstand} = 0,1223 \text{ „}$$

$$\text{Kolfje + kwik + carbam. amm.} = 69,2397 \text{ gr.}$$

$$\text{Tweede weging} = 69,2397 \text{ gram.}$$

$$\text{Eerste „} = 68,4224 \text{ „}$$

$$s = 0,8173 \text{ gram.}$$

Waterw. van platinavat + kolfje + therm. + roerder = 22,27 gr.

Waterwaarde van 40 gr. kwik = 1,13 „
 $p = 23,40$ gr.

Hoeveelh. water $a = 650,4$ „
 $a + p = 673,8$ gr.

$R = 39226$ caloriën.

Resultaten. De uitkomst van zeven proeven vindt men in onderstaande tabel, waarin:

T = temperatuur der omgeving.

t_a = aanvangstemperatuur.

t_b = eindtemperatuur.

$t_2 - t_1$ = gecorrigeerde temperatuursverhooging.

$a + p$ = waterwaarde van den calorimeter.

s = hoeveelheid gevormd carbamaat.

R = moleculaire verbindingswarmte.

N ^o .	T.	t_a .	t_b .	$t_2 - t_1$.	$a + p$.	s .	R.
1	10°,5	10°,7175	11°,240	0°,526	679,57 gr.	0,7102 gr.	39256 ^c
2	10,5	10,700	11,291	0,6026	677,24	0,8071	39440
3	11	11,045	11,630	0,610	673,8	0,8173	39226
4	10,5	10,715	11,259	0,5598	680,47	0,7537	39422
5	7	7,280	7,619	0,343	675,18	0,461	39184
6	6,5	6,223	6,436	0,221	675,44	0,2938	39630
7	6,5	6,6725	7,082	0,4129	676,6	0,5599	39000

Ik verkrijg dus uit mijne proeven gemiddeld

39300 caloriën

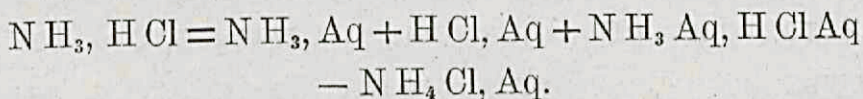
als de waarschijnlijkste waarde voor de warmtehoe-

veelheid, die vrij komt, wanneer zich 44 gr. CO_2 en 34 gr. NH_3 verbinden tot 78 gram carbaminzuren ammoniak bij een temperatuur van 7—11 graden en een gemiddelden barometerstand van 765 mm. De grootste afwijkingen van het gemiddelde zijn + 330 en - 300, een resultaat, dat zeer bevredigend mag genoemd worden. In het bijzonder vestig ik nog de aandacht op de goede overeenkomst van n^o. 3 en n^o. 6. In het eerste geval was er 0,8173 gram, in het tweede 0,2938 gram carbamaat gevormd, terwijl de waarden voor R slechts 400^c verschillen.

Opmerking. Reeds voordat het stuk van Engel en Moitessier (zie pag. 11) mij in handen kwam, was ik tot de overtuiging gekomen, dat de gevormde carbaminz. ammoniak zich niet dissociëerde, wanneer bij het einde der proef CO_2 door het kolfje werd gevoerd. De voorwaarden voor dissociatie zouden hier zeer gunstig geweest zijn, daar de carbam. amm. zich in een uiterst dun laagje tegen den geheelen binnenwand van het kolfje aanzette, en een dissociatie van slechts 0,006 gram zou bij een mijner proeven reeds eene daling van $\frac{1}{200}$ graad veroorzaakt hebben, eene daling te groot, om onopgemerkt te kunnen blijven, daar $\frac{1}{500}$ graad nog wel kon geschat worden. Ik heb mij overtuigd, dat de geringe waargenomen daling bij het einde der proeven alleen aan afkoeling was toe te schrijven.

B. Chloorammonium.

De verbindingswarmte van NH_3 en HCl tot NH_4Cl is door verschillende onderzoekers, Thomsen, Berthelot, Favre en Silbermann op indirecte wijze bepaald volgens de thermochemische formule:



Favre en Silbermann ¹⁾ hebben ook nog getracht die verbindingswarmte direct te bepalen, door de gassen droog bij elkander te brengen; zij verkrijgen voor die verbindingswarmte 39770 caloriën. Zelfen hechten zij echter weinig waarde aan dit cijfer, en geven

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. ser. III, t. 37, p. 421.

de voorkeur aan het cijfer 43240, op indirecte wijze verkregen. Zij schijnen geneigd, om het lage cijfer, op directe wijze verkregen, te verklaren, door aan te nemen, dat het poreuse chloorammonium ammoniak absorbeert. Deze absorptie zou ten gevolge gehad hebben, dat er meer chloorammonium in rekening gebracht werd, dan er gevormd was; van den anderen kant zou zij ook wel eene temperatuursverhoging te weeg gebracht hebben; het resultaat zou echter geweest zijn, dat het gezochte cijfer te laag uitviel.

Het scheen mij wel der moeite waard, de proeven van Favre en Silbermann te herhalen. Dit was gemakkelijk te doen; het chloorammonium vormt zich veel sneller dan de carbam. amm., en met geringe wijziging kon ik mijne toestellen voor dit onderzoek inrichten. Hetzelfde kolfje werd gebruikt, alleen werd het capillaire buisje *c*, daar dit spoedig verstopt raakte, door een wijder buisje vervangen. Ook het kwik, dat bij de vorige proeven de aanvoerbuisjes der gassen afsloot, kon niet gebruikt worden, wegens de gezamenlijke inwerking van lucht, HCl , NH_3 en NH_4Cl op 't kwik. Er vormde zich dus eenig chloorammonium in de aanvoerbuisjes. De vraag zou kunnen gedaan worden, of de warmte, die hier ontstaat, zich wel geheel aan het water van den calorimeter mededeelt. Als dit niet het geval is, moet het eindcijfer te laag uitvallen. De fout, indien zij bestaat,

is in ieder geval zeer gering; bij den carbam. amm. was zij geheel vermeden.

Het NH_3 gas werd op dezelfde wijze als bij de vorige proeven bereid en gedroogd. Het HCl gas werd, op de wijze door Solvay aangegeven, bereid, n. m. door chloorcalcium op te lossen in zoutzuur en deze oplossing zacht te verwarmen, waardoor het HCl gas zich droog ontwikkelt. Het werd opgevangen boven sterk zwavelzuur. Ik was dus verzekerd, ook ditmaal volkomen droge gassen te gebruiken.

Het kolfje werd met droge lucht gevuld en in den calorimeter geplaatst; nadat gedurende ongeveer vijf minuten de temperatuur was waargenomen, werden de NH_3 en HCl gashouders geopend en de gassen zeer langzaam bij elkaar gebracht. Iedere 20 sec. werd de thermometer afgelezen. Nadat eene genoegzame hoeveelheid NH_4Cl gevormd was, na ongeveer 25 minuten, werd eerst de NH_3 - en daarna de HCl -kraan gesloten. Er werd nu zoo lang droge lucht door het kolfje gevoerd, dat blauw lakmoespapier niet meer rood gekleurd werd.

Het kolfje was vóór de proef gewogen, gevuld met droge lucht; bij het einde der proef werd het opnieuw gewogen; het verschil der beide wegingen wees de hoeveelheid NH_4Cl aan, die gevormd was.

Hier volgt één der proeven:

	12°,338	12,380	12,680	12,777 ⁵	
AANVANGS-PERIODE.	338	382 ⁵	690	777 ⁵	EIND-PERIODE.
	338	387 ⁵	700	777 ⁵	
	338	390	710	777 ⁵	
	338	392 ⁵	712 ⁵	777 ⁵	
	338	410	715	777 ⁵	
	338	422 ⁵	720	777 ⁵	
	338	430	730	777 ⁵	
	338	460	740	777 ⁵	
	337 ⁵	480	750	777 ⁵	
	337 ⁵	482 ⁵	760	777 ⁵	
	337 ⁵	487 ⁵	770	777 ⁵	
	335	490	772 ⁵	777 ⁵	
	335	500	772 ⁵	777 ⁵	
	332 ⁵	527 ⁵	772 ⁵	777 ⁵	
			530	772 ⁵	
			540	775	
			540	775	
		542 ⁵	775		
332 ⁵	570	777 ⁵			
340	580				
345	582 ⁵				
350	585				
360	600				
365	620				
367 ⁵	650				
370	660				
380	665				

Waargenomen temperatuursverhooging = $0,445^\circ$.

Correctie = $0,0086^\circ$.

$t_2 - t_1 = 0,4536^\circ \text{ C.}$

Gewicht van het kolfje na de proef = $28,6965 \text{ gr.}$

" " " " vóór " " = $28,3270 \text{ „}$

$s = \text{gew. van het N H}_4 \text{ Cl} = 0,3695 \text{ gr.}$

Water = $a = 653,3 \text{ gr.}$

Waterw. van den calorimeter = $p = 22,27 \text{ „}$

$a + p = 675,57 \text{ gr.}$

$m = \text{molecul. gew. van N H}_4 \text{ Cl.} = 53,5$

$R = 44363 \text{ caloriën.}$

In de volgende tabel vindt men de resultaten van 4 proeven.

De letters hebben dezelfde beteekenis als op pag. 29.

T	$12^\circ,5$	$11^\circ,5$	10°	9°
t_a	12,3325	11,680	10,148	9,260
t_b	12,7775	12,120	10,585	9,7825
$t_2 - t_1$	0,4536	0,455	0,447	0,530
$a + p$	675,5 gr.	672,07 gr.	674,7 gr.	676,5 gr.
s	0,3695	0,3669	0,3635	0,431
R	44363 c	44591 c	44387 c	44500 c

Gemiddeld:

$R = 44460 \text{ caloriën.}$

Op indirecte wijze vonden:

		Thomsen.	Berthelot.	Favre.
Voor	N H_3 , Aq.	8435	8820	8743
"	H Cl, Aq.	17314	17430	17479
"	N H_3 Aq, H Cl Aq.	12270	12450	13536
"	N H_4 Cl, Aq.	3880	4000	3482
Voor	N H_3 , H Cl.	41899 c.	42700 c.	43240 c.

In strijd met Favre en Silbermann, blijkt het cijfer, door mij op directe wijze gevonden, eer te hoog dan te laag te zijn. Ik durf niet beslissen, of de door hen vermoede absorptie van N H_3 gas door chloorammonium niet bestaat, of waaraan hun laag cijfer is toe te schrijven. Dat het door mij gevonden cijfer werkelijk te hoog zou zijn, komt mij niet zeer waarschijnlijk voor. Wel bestaat de mogelijkheid, dat kleine kristalletjes N H_4 Cl, in den calorimeter gevormd, naar buiten zijn gevoerd (eenige milligrammen zouden bij mijne proeven reeds een aanmerkelijk verschil teweeg gebracht hebben); de proeven stemmen echter onderling zoo goed overeen, dat men moeielijk dergelijke, zeker inconstante, fouten kan aannemen.

Hoe het zij; deze fouten bestonden niet bij het carbamaat van ammonium. De kristallen van chloorammonium zijn vlokkig, die van den carbaminzuren ammoniak zetten zich dadelijk vast tegen den wand van het glas aan.

Bijvoegsel.

Op pag. 24 werd het vermoeden uitgesproken, dat de gassen bij de voorloopige proeven niet volkomen droog waren. Ik heb het verschil bepaald in de oplosingswarmte van NH_3 in water, als het NH_3 op de eerste en op de tweede daar vermelde methode gedroogd was.

Het NH_3 werd door een dun glazen buisje in het met water gevulde platinavat van den calorimeter gevoerd. Als roerder gebruikte ik een dunnen glazen klok (zie fig. 4), die eene op- en nederwaartsche beweging maakt, het water goed in beweging brengt en het ontsnappen van gas, dat waterdeeltjes mede zou kunnen voeren, verhindert.

Het gewicht van het geabsorbeerde NH_3 werd op de door Thomsen ¹⁾ aangegeven wijze bepaald door

¹⁾ Poggend. Ann. 148. pag. 382.

titreering met salpeterzuur, welks aeq. $N = 10892$ gram was.

Indien a gram van het gevormde ammoniakwater b gram van het zuur verzadigt, dan is in de A gram water van den calorimeter een gewicht ammoniak opgelost:

$$x = \frac{b. A. N H_3}{N. a - b. N H_3}$$

en de warmteontwikkeling voor het moleculair gewicht van ammonia wordt dan, indien δ de rijzing van de temperatuur is en p de waterwaarde van den calorimeter:

$$R = \delta \frac{A + p}{A} \left(\frac{N. a}{b} - N H_3 \right).$$

Thomsen vond met $N = 1871,8$:

T	18°,9	19°,3	19°,4
t_a	17,912	18,025	17,690
t_b	19,950	20,660	21,300
$\delta = t_2 - t_1$	2,038	2,635	3,610
a	67,53 gr.	51,62 gr.	25,11 gr.
b	30,48	30,34	20,21
x	3,733	4,813	6,627
R	8444 c.	8436 c	8425 c

gemiddeld: $N H_3, Aq = 8435$ kaloriën.

Berthelot ¹⁾, die deze bepaling ook gedaan heeft, zegt daaromtrent niets anders dan: „J'ai mesuré la chaleur dégagée par la dissolution du gaz ammoniac sec, dans l'eau.

$$\text{N H}_3 + 250 \text{ H}_2 \text{ O}_2 = 8880 \text{ cal.}$$

$$,, + 280 \text{ H}_2 \text{ O}_2 = 8910.$$

$$,, + 370 \text{ H}_2 \text{ O}_2 = 8660.$$

$$\text{moyen} = 8820 \text{ cal.}$$

Favre: 8740 c. et Thomsen: 8440 c. Ce dernier chiffre semble un peu faible.”

Ik verkreeg uit mijne proeven, als de ammoniak op de 2^{de} wijze gedroogd was:

T	11°,5	11°	10°,5
t_a	11,480	11,0375	10,3925
t_b	11,960	11,5275	10,9075
$\delta = t_2 - t_1$	0,489	0,502	0,517
a	48,29 gr.	53,116 gr.	54,39 gr.
b	30,24	34,09	36,09
x	0,6428	0,658	0,6807
R	8686 ^c	8694 ^c	8660 ^c

gemiddeld: $\text{N H}_3, \text{Aq} = 8680$ kaloriën.

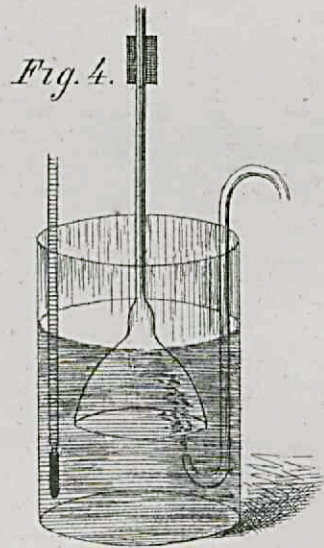
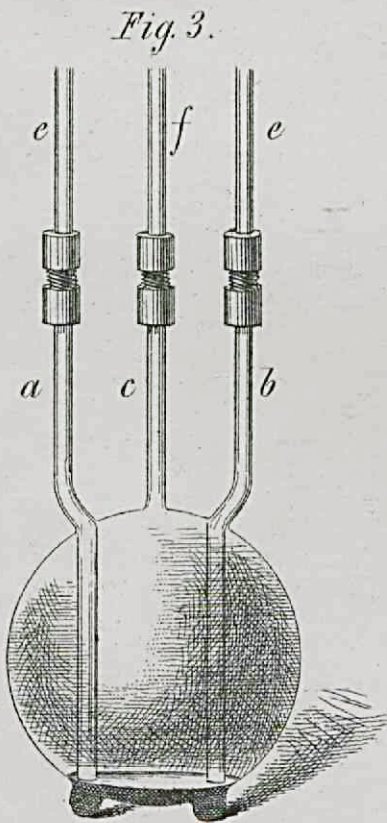
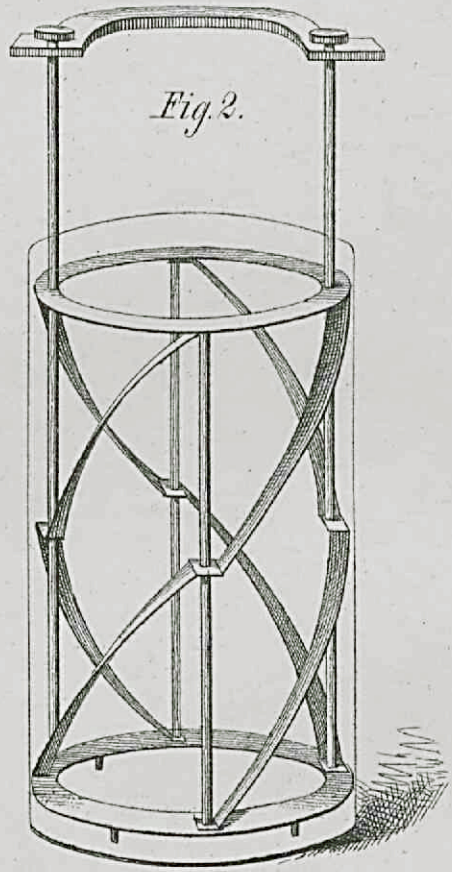
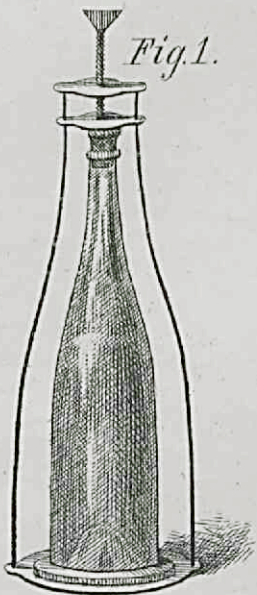
¹⁾ Compt. Rend. 76, p. 1106.

Dit cijfer ligt dus tusschen dat van Thomsen en Berthelot.

Als het gas slechts op de eerste wijze gedroogd was, verkreeg ik:

$$\text{N H}_3, \text{Aq} = 8560 \text{ calorïën.}$$

Mijn vermoeden, dat de ammoniak bij de voorloopige proeven niet volkomen droog geweest was, werd dus bevestigd. Het is gemakkelijk in te zien, dat het niet droog zijn van den ammoniak op de oplossingswarmte een veel geringeren invloed zal hebben, dan op de verbindingswarmte van den carbaminzuren ammoniak.



STELLINGEN.

I.

De watercalorimeter verdient verreweg de voorkeur boven den kwikcalorimeter van Favre en Silbermann.

II.

Terecht zegt Berthelot: „Le système de compensations de Rumford, si élégant en principe, est presque toujours illusoire dans la pratique.

Berthelot, Essai de mec. chim. Tome 1, p. 204.

III.

Berthelot's theorie, dat bij iedere chemische verandering, welke zonder bemiddeling van vreemde energie plaats grijpt, die lichamen gevormd worden, waarbij de meeste warmte ontwikkeld wordt, is onjuist.

IV.

De onderzoekingen van Thomsen over dubbelbindingen bewijzen evenmin als die van Brühl iets omtrent de samenstelling van de benzolkern.

V.

Het vacuum is een goede geleider voor Electriciteit.

VI.

Legeeringen zijn chemische verbindingen.

VII.

Valentie is eene relatieve eigenschap der elementen.

VIII.

De vorming van waterstofhyperoxyde moet niet aan oxydatie van water; maar aan reductie worden toegeschreven.

IX.

De zoogenaamde contactwerking moet door tusschen-reacties verklaard worden.

X.

Bij waterleidingen kan men, zonder gevaar voor vergiftiging, van looden buizen gebruik maken.

XI.

Rathke „verklaart” niets, als hij beweert, dat de omzetting: $2 \text{N H}_4 \text{Cl} + \text{K}_2 \text{CO}_3 = 2 \text{K Cl} + (\text{N H}_4)_2 \text{CO}_3$, „sich ganz einfach so erklärt, dass die stärkere Säure (H Cl) und die stärkere Base (K H O) einander aufsuchen.”

Rathke, Ueber Princip. d. Thermochemie. Pag. 22. Anm.

XII.

Kleur en constitutie der koolstofverbindingen hebben een nauw verband met elkander.

XIII.

De beste classificatie der elementen berust op de wet van periodiciteit.

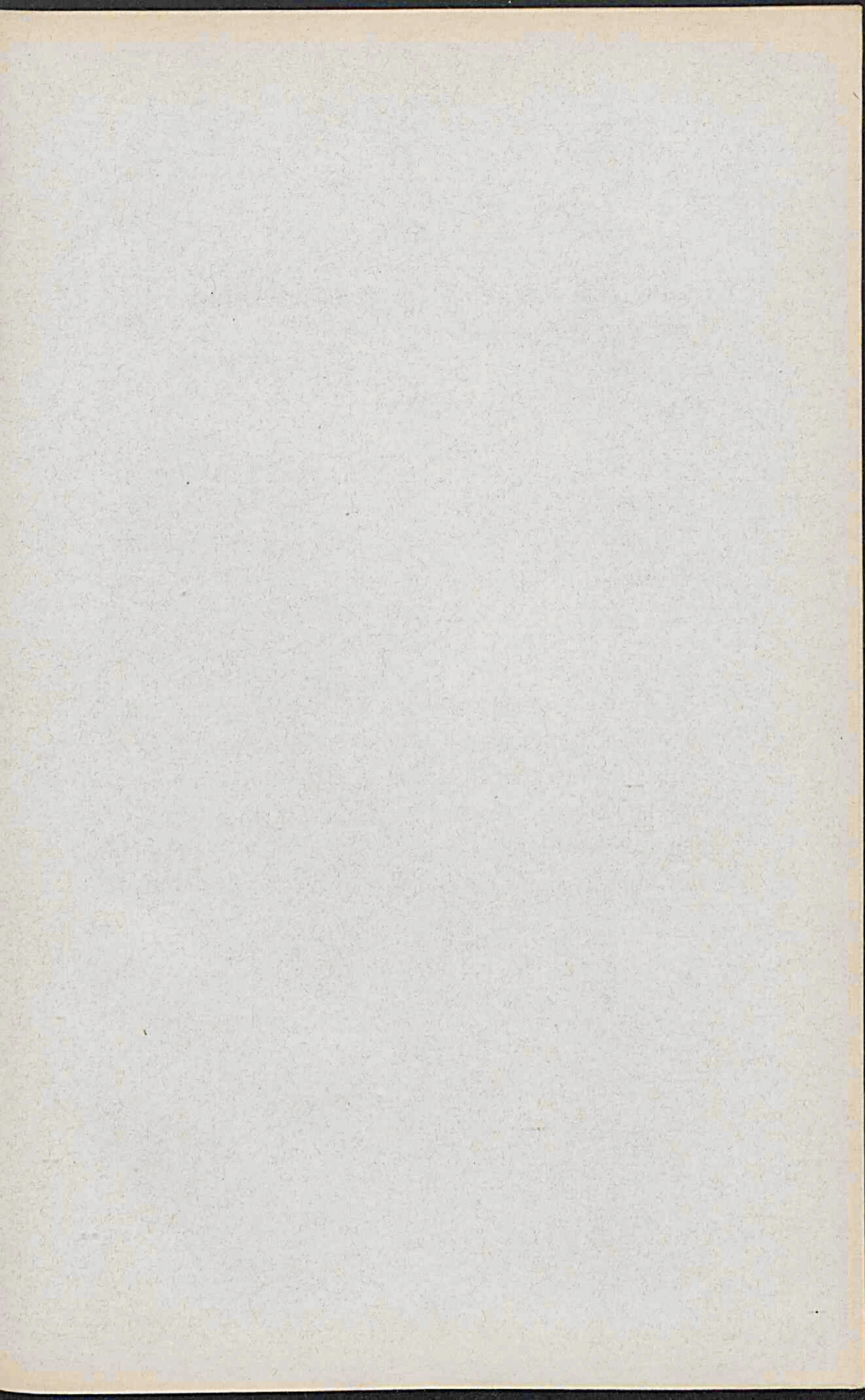
XIV.

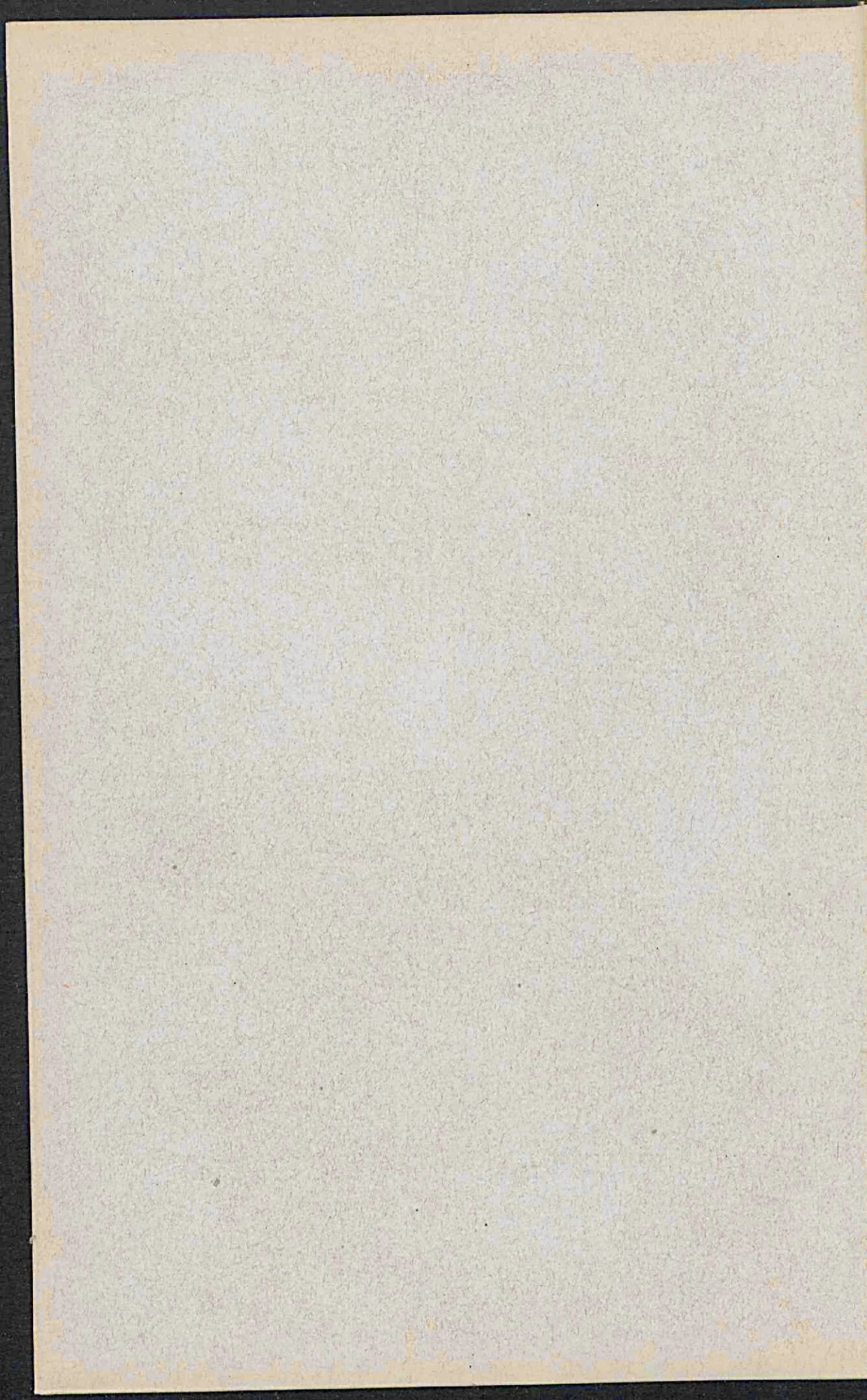
Bij onderzoekingen omtrent de constitutie van chemische verbindingen kan de bepaling van het moleculair volumen, in vele gevallen, goede diensten bewijzen.

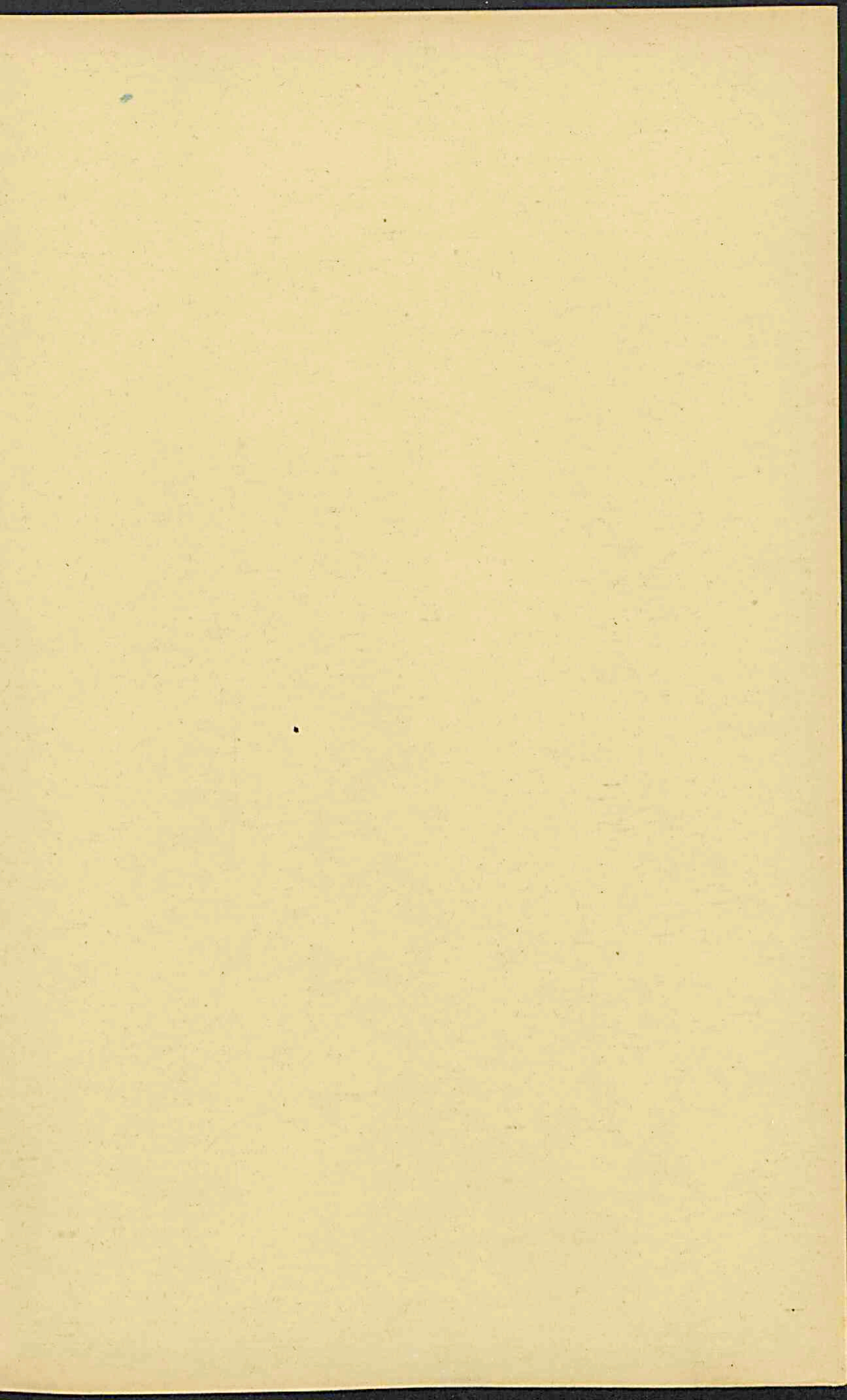
XV.

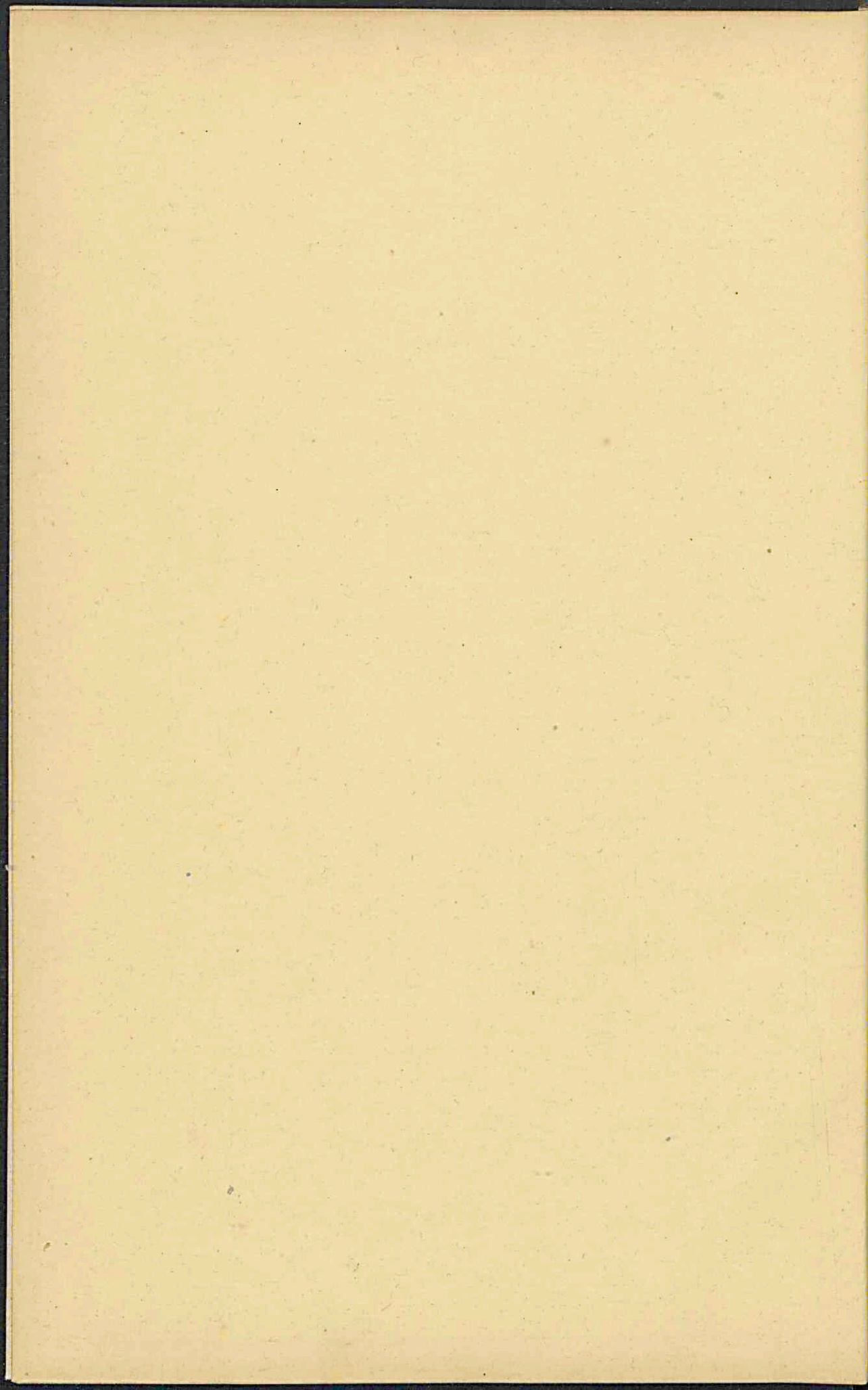
Les phénomènes thermo-chimiques peuvent être attribués aux transformations de mouvement, aux changements d'arrangement relatif, enfin aux pertes de force vive qui ont lieu, dans le moment où les molécules hétérogènes se précipitent les unes sur les autres pour former des composés nouveaux.

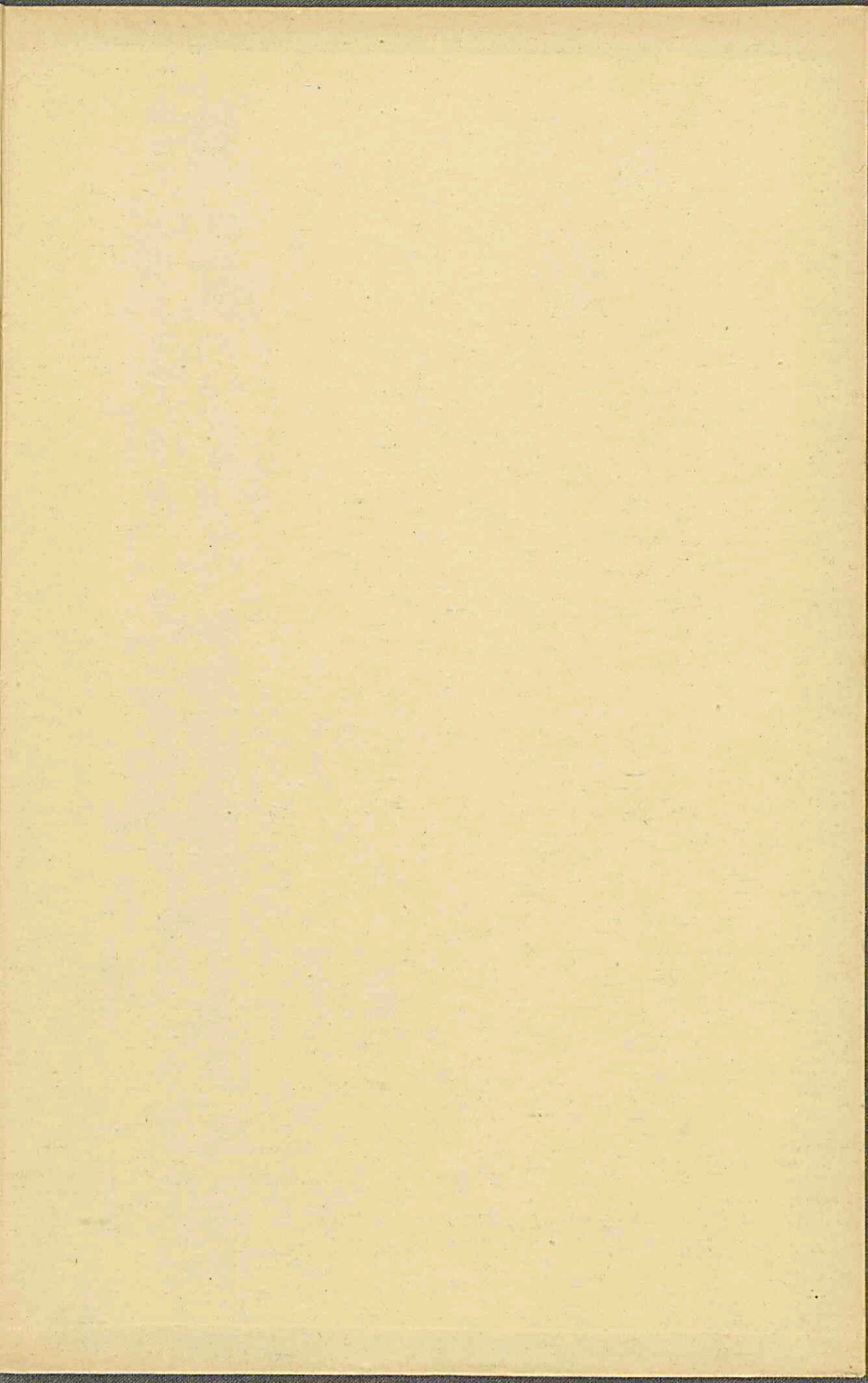
Berthelot.

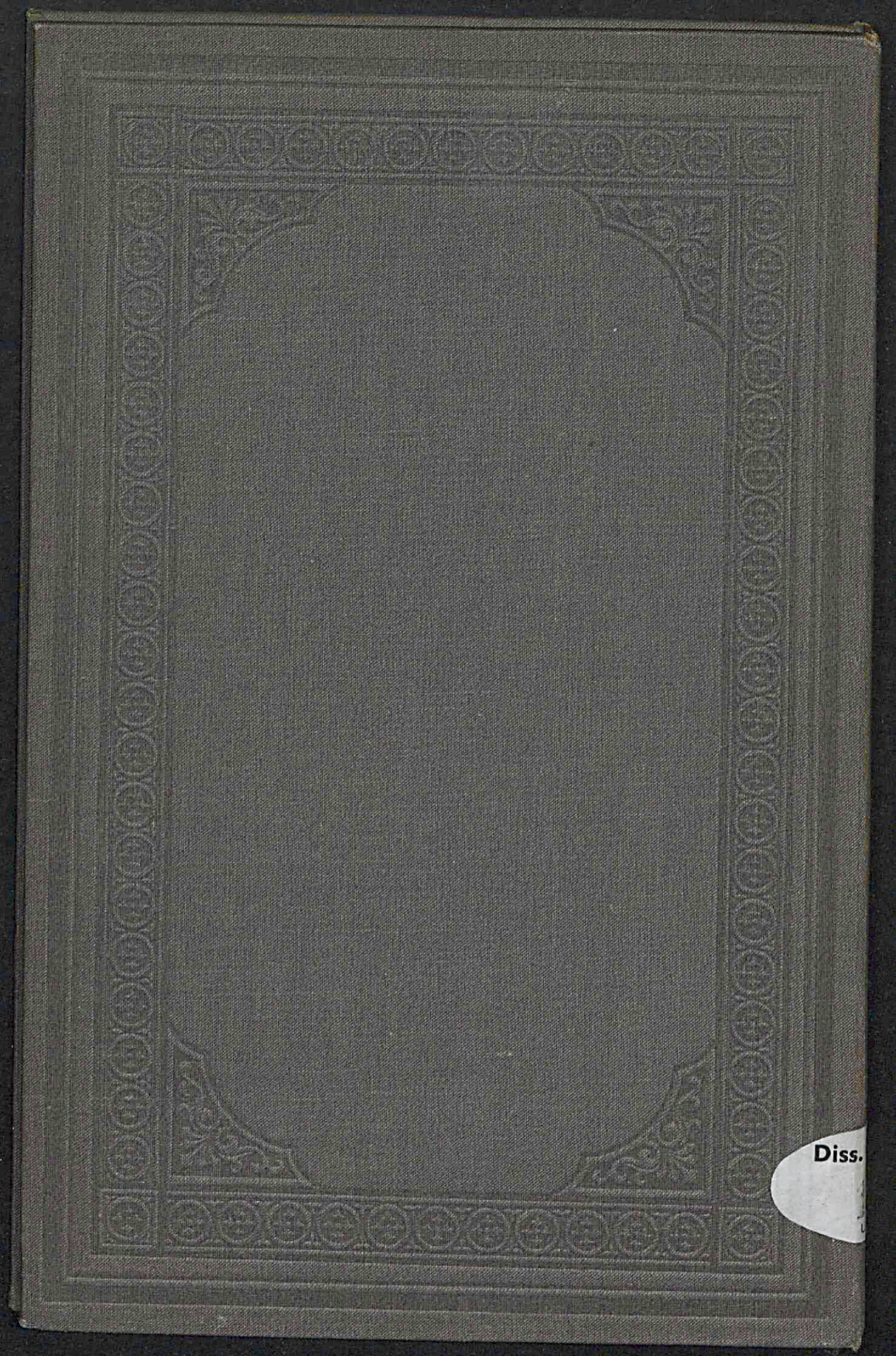












Diss.