



De pomp-barometer, een toestel voor dissociatie-onderzoek

<https://hdl.handle.net/1874/253173>

DE POMP-BAROMETER,

EEN

TOESTEL VOOR DISSOCIATIE-ONDERZOEK.

DE TONN-BAROMETER

HOESTEL VOOR DISSEMINATIE-DOELDOEL



DE POMP-BAROMETER,

EEN

TOESTEL VOOR DISSOCIATIE-ONDERZOEK.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE

HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACTHIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. C. H. C. GRINWIS,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag den 21^{sten} December 1875, des namiddags ten 1 ure,

DOOR

ANTONIUS HENRICUS PAREAU,

GEBOREN TE ASSEN.



UTRECHT, — G. A. VAN HOFTEN, — 1875.

THE HOUSE OF REPRESENTATIVES

COMMITTEE ON THE BUDGET

REPORT

ON THE BUDGET FOR THE FISCAL YEAR 1912

IN SENATE CONFIRMED

APPROVED

BY THE SENATE

ON THE 15TH DAY OF MARCH 1912

BY THE SENATE

IN SENATE CONFIRMED

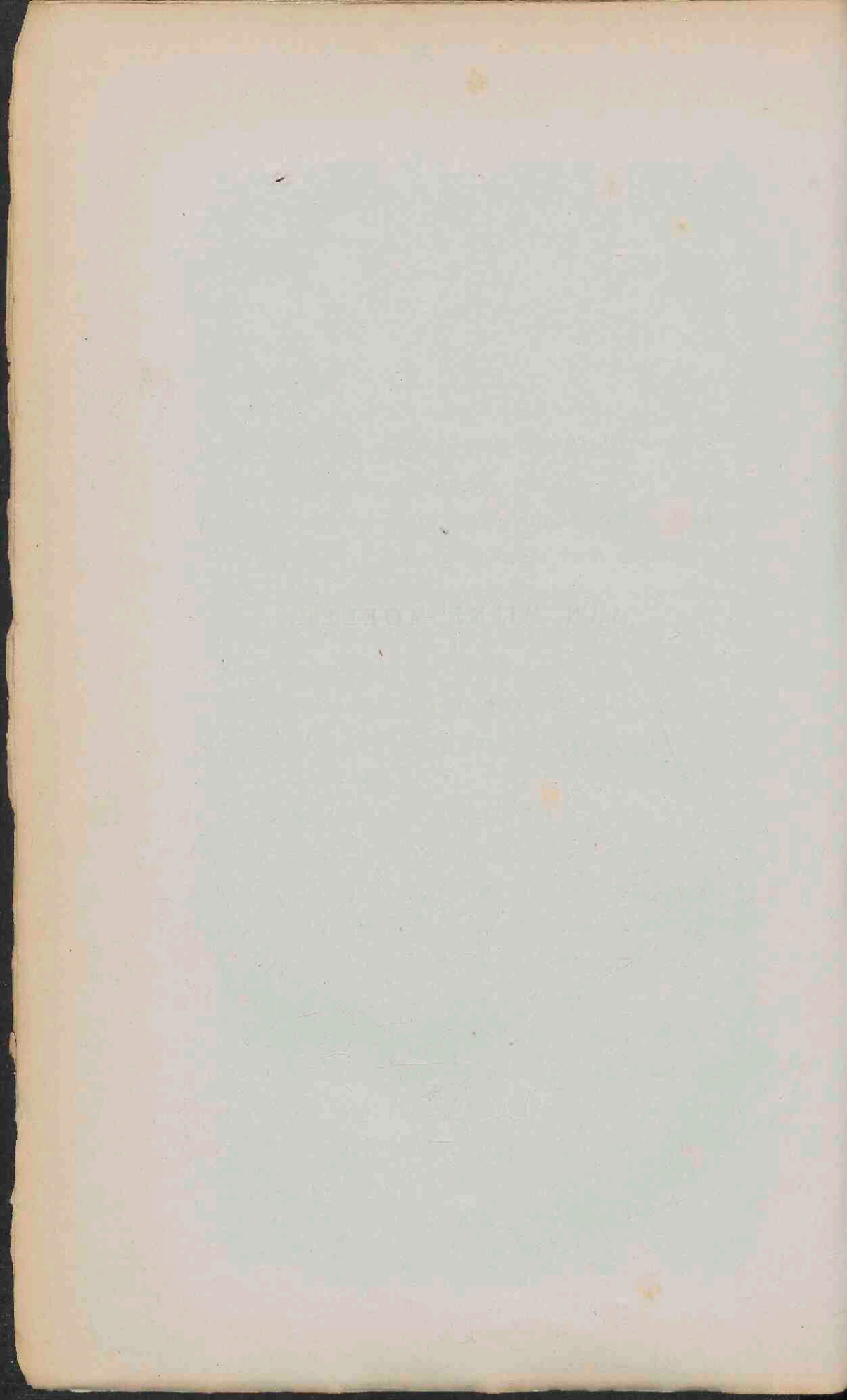
BY THE SENATE

ON THE 15TH DAY OF MARCH 1912

ANTONIO HENRICO PABEAU



AAN MIJNE MOEDER.



Het proefschrift waardoor ik mijne academische studien besluit, biedt mij een gewenschte gelegenheid aan om openlijk mijne erkentelijkheid uit te spreken voor zooveel dat ik thans meer dan ooit gevoel.

Allereerst zij u, mijne hooggeschatte moeder, aan wie ik deze proeve opdraag, mijn innige dank toegebracht, u, die mij het onschatbare voorrecht schonkt van een opleiding aan de hoogeschool. Dat voorrecht, steeds meer gewaardeerd, zal altijd een gevoel van dankbare liefde in mij levendig houden.

In de tweede plaats bied ik u, Hooggeleerde Heeren Professoren der Philosophische Faculteit, de betuiging aan, dat alles wat gij op zoo velerlei wijze hebt toegebracht aan mijne vorming en opleiding, door mij op de volle waarde geschat wordt.

De leiding vooral, die mij zoo langdurig mocht ten deel vallen van u, zeer geachte promotor Professor VAN KERCKHOFF, de meer dan belangstellende wijze waarop gij mij wven steun schonkt in den loop mijner latere studien, maar vooral bij de vele moeilijkheden die zich

opdeden bij de onderzoekingen in dit geschrift vervat, zullen steeds bij mij in dankbare herinnering blijven.

Met oprechte erkentelijkheid gedenk ik daar nevens Hooggeleerde HARTING, GRINWIS en MULDER, wat ik ook van uwe zijde mocht ondervinden aan deelneming zoowel in mijne studie als in mijn persoon, en niet minder de belangrijke wenken, mij door u, Hooggeleerde BUIJS BALLOT, bij mijn arbeid medegedeeld.

Mijne laatste woorden mogen tot u gericht zijn, mijne vrienden aan de Academie in vroeger of later tijd. Zij u dit proefschrift een herinnering aan vervlogen dagen, een groet, der Academie gebracht en u.

INLEIDING.

Nog altijd is de vraag of de dissociatiespanning bij kristalwaterhoudende zouten al dan niet afhankelijk is van den ontledingstoestand, onbeslist.

Dat ook de proeven van WIEDEMANN niet konden leiden tot een definitieve oplossing dier vraag, wees Dr. J. I. ANDREAE reeds aan in zijne dissertatie in het jaar 1874. Een nader onderzoek seheen hem noodzakelijk en daarom spoorde hij mij aan dit te ondernemen. Ik heb die taak aanvaard met een nieuwen toestel, dien ik den naam heb gegeven van pomp-barometer. Gedurende mijne werkzaamheden hiermede zijn door anderen nieuwe proeven genomen: uit het tweede hoofdstuk zal blijken dat deze het beoogde doel niet hebben bereikt.

De bedoelde toestel is in 't algemeen ingericht voor het onderzoek van vaste stoffen, welke bij dissociatie deels gasvormige producten leveren; in opvolgende ontledingstoestanden meet hij daarvan de spanningen bij verschillende temperaturen.

Deze stoffen moeten beneden 100° dissocieeren; aan dit vereischte voldoen in de eerste plaats de meeste kristalwaterhoudende zouten en verder de bicarbonaten en haemoglo-

bine, welker onderzoek voor de jongste ademhalingstheorie van het grootste belang is.

Bovendien kan de toestel goede diensten bewijzen voor het onderzoek van de spanningen der zoutoplossingen.

Had de tijd, die na het in orde brengen van den toestel beschikbaar bleef, het gedoogd, het zou voorzeker der moeite waard geweest zijn eenige gegevens bijeen te brengen voor de zoo schoone ademhalingstheorie, en evenzeer om aan te toonen dat WÜLLNER'S wet slechts een benaderende is, aan de limieten zoo veranderende dat de spanningen bij opvolgende concentraties eener zoutoplossing de schakels blijken te zijn, welke de spanning van zuiver water verbinden aan die van het gekristalliseerde zout.

Dan, de omstandigheden beperkten het onderzoek tot enkele kristalwaterhoudende zouten.

HOOFDSTUK I.

DE POMP-BAROMETER.

Met het oog op de meer algemeene toepassing van den toestel waarover in de Inleiding gesproken is, wordt hij hier beschreven niet alleen zooals hij werkelijk bij de gedane proeven gebruikt is, maar in den algemeenen vorm, waarin hij tot bovenstaande doeleinden bruikbaar kan zijn.

α. DE EIGENLIJKE POMP-BAROMETER 1).

In principe berust deze op een combinatie van JOLLY's barometer en de GEISSLER'sche luchtpomp.

AF (fig. 1) is een in m.m. verdeelde glazen klok, die bij F met kit is bevestigd in een hulsel, welks ondervlakte op den bodem van den verwarmingsbak rust, en welke overgaat in een buis, die bij H gewelfd is, zoodat een caoutchoueslang stevig daarom door koperdraad kan vastgesnoerd worden. Bij G is op de buis draad gesneden, opdat een uit twee stukken bestaande moer het hulsel tegen den bodem van den bak kan vastdrukken. Hulsel en buis zijn uit één stuk geslagen ijzer vervaardigd. HE is een roode caoutchoueslang, welks vrij dikke wanden linnen

1) Deze werd vervaardigd door den ervaren kunstglasblazer W. GEISSLER.

bevatten; zekerheidshalve is zij nog met breed lint omwonden, omdat men niet licht te voorzichtig kan zijn ter voorkoming van het scheuren der slang. Het uiteinde E is ook om een ijzeren buis vastgesnoerd. Deze buis behoort aan een ijzeren kraanstuk; uit fig. IV en fig. V zal blijken, hoe daaraan kan gekoppeld worden een ijzeren hulsel, waarin een glazen buis L met kit is vastgezet. Deze glazen buis, het observeerglas, kan met behulp van een schuifstuk K (fig. I) op verschillende hoogten aan een houten paal worden vastgezet.

Denkt men zich nu voor een oogenblik dat de glazen klok bij A eindigt, en onderstelt men eens dat zij omgekeerd en omlaag wordt vastgehouden, opdat men haar kunne vullen door kwik in het observeerglas te gieten, dan zou men, wanneer de klok weer overeind gezet werd, een toestel hebben, die slechts hierin van den JOLLY'schen barometer verschilde, dat een der beenen beweegbaar is in plaats van beide.

Aan dat boveinde nu is in werkelijkheid een glazen kraanstuk aangezet, waarvan de kraan met Vvormige opening gemeenschap kan geven hetzij tusschen de buis N (fig. I) en de gasklok, hetzij tusschen deze en het glazen buisje O; dit laatste heeft een geslepen uiteinde, waarop het stoffleschje P hermetisch sluit. Indien het stoffleschje luchtledig gepompt is en de glazen kraan in stand II staat, dan is de toestel een barometer, in welks luchtledige ruimte zich een dissocieerende stof kan bevinden.

Vervangt men de klos met het observeerglas door de klos met het tafeltje (fig. VI), plaatst men hierop de getubuleerde kwikflesch, en koppelt men het ijzeren buisje, dat uit den ondersten tubulus steekt, aan het ijzeren kraanstuk van de caoutchoueslang, dan is de toestel veranderd in een GEISSLER'sche kwikluchtpomp.

β. HET ABSORPTIE- EN DROOGAPPARAAT.

De glazen buis N (fig. VII) staat in verband met een reservoir, gevuld met een droog gas, volkomen vrij van de producten welke de dissocierende stof afgeeft; dit reservoir kan in een zandbad verhit worden. Hierdoor is het, zooals blijken zal, mogelijk om ook die gassen, welke dicht bij het condensatiepunt zijn, uit te pompen en door absorptie te wegen. Meestal geschiedt deze weging om den ontledingsstaat van de dissocierende stof te kennen, maar ook kan zij dienen om, ingeval een gemeten spanning afkomstig is van een mengsel van dissociatieproducten, het deel der spanning te berekenen dat aan ieder van die producten toekomt.

De schematische teekening (fig. VII) geeft een voorstelling van den absorptietoestel. De buis N steekt uit den waterbak en wordt door middel van caoutchouc bevestigd aan een glazen vork met twee kranen B en C¹⁾. De eerste leidt naar de Uvormige weegbuisjes U'', welke een stof bevatten, die de gedissocieerde gassen opvangt. Een glazen buis verbindt deze met grootere Uvormige buizen U', welke ten allen tijde ehloorcalcium en bovendien dezelfde stof als de weegbuisjes bevatten. Tusschen U' en het reservoir bevindt zich de kraan D. Voor de juiste duiding dezer inrichting zal het noodig zijn een concreet geval te nemen. Onderstelt men bijv. dat het luchtledige stoffleschje een dissocierende stof bevat welke waterdamp afgeeft, en dat een gedeelte hiervan aan het zout moet ontnomen worden, dan is het voldoende dat het reservoir gevuld worde met drooge atmosferische lucht. Nadat

1) In de teekening staan de weegbuisjes en de kranen B en C veel te ver van den verwarmingsbak; ook moet het buisje, dat uit den bak steekt, schuin naar beneden loopen.

de weegbuisjes verwijderd zijn, zoodat de atmosfeer bij V vrijen toegang heeft tot de met chloorcalcium gevulde buizen U', zette men de ijzeren kraan E benevens B open, terwijl A stand I inneemt; de kwikflesch worde zoo hoog gesteld dat het kwikniveau in de buis AN tot aan N reikt. Schuift men nu, nadat B gesloten en C en D geopend zijn, de kwikflesch omlaag, dan dringt drooge lucht het reservoir binnen. Daarna wordt C gesloten, B geopend en de kwikflesch omhoog gebracht: de waterdamphoudende lucht verdwijnt langs B. Nadat B is gesloten en C geopend, herhaalt men dezelfde handgrepen, en dit geschiedt totdat men kan aannemen dat W niets dan drooge lucht bevat.

Na afloop van deze operatie, die slechts éens voor altijd geschiedt, worden de weegbuisjes wederom ingelascht.

De waterbak wordt op een zoo hoog mogelijke temp. en het zandbad tot 100° verhit. Terwijl het kwikniveau tot N reikt wordt A in stand III gesteld, en de kwikflesch omlaag geschoven totdat het niveau in de gasklok ongeveer tot F is gedaald (het overblijvende kwikkolometje NA dient tot volkomen afsluiting der glazen kraan). Gedurende een korten tijd, afhankelijk van de snelheid waarmede de stof den waterdamp afgeeft, wordt A in stand II geplaatst, zoodat de luchtledige gasklok gevuld wordt met damp. Is de spanning hiervan groot genoeg dat het der moeite van 't pompen waard is, dan wordt de ijzeren kraan gesloten; C wordt geopend en A in stand I gezet, zoodat warme drooge lucht in de gasklok treedt; daarna wordt D geopend om in alle deelen een even groote drukking te krijgen. Het toetreden van *warme* lucht is een absoluut vereischte opdat het water gasvormig blijve.

Om de met waterdamp bezwangerde lucht te verwijderen wordt de kwikflesch omhoog gebracht, B geopend en C gesloten. Zoodra de ijzeren kraan geopend wordt

dringt het kwik den inhoud van de gasklok langs U' en U'' naar het reservoir terug; in U'' geeft de lucht zijn waterdamp af. Wanneer het kwik tot aan N gekomen is worden B , C en D gesloten; de oorspronkelijke toestand is weer bereikt, terwijl een volumen damp is verwijderd.

Deze geheele operatie zal voortaan met den naam „pompslag” worden bestempeld.

De inrichting van het absorptie- en droogapparaat kan veel vereenvoudigd worden wanneer het gedissocieerde gas niet dicht bij het condensatiepunt is. Bijv. bij zuurstof voldoet een inrichting zooals in fig. VII β geteekend is; men vulle het reservoir met droog koolzuur, dat heen en terug door de van pyrogalluszuur-oplossing voorziene weegbuisjes stroomt.

Nog eenvoudiger wordt de toestel wanneer het gedissocieerde gas noch zuurstof noch stikstof is. Voor koolzuur bijv. heeft men slechts, zooals fig. VII γ zien laat, groote U -vormige buizen noodig, gevuld met natronkalk en chloorcalcium, en weegbuisjes met natronkalk.

γ. DE VERWARMINGSBAK.

De vorm van dezen bak (fig. VIII) is ontleend aan dien, welken HERWIG gebruikt heeft bij zijne onderzoekingen over de verhouding van dampen tot de wet Boyle-Gay-Lussac. Zoowel de bak als de mantels, die voor de gaslampen tot schoorsteen dienen, zijn uit blik vervaardigd. De voorste ruit is van spiegelglas, de andere van fransch glas; beide zijn met geklopte menie in de sponningen van den bak vastgezet — een schijnbaar weinig verbeterende verandering van HERWIG's drukplaten met caoutchouc, doch uit een praktisch oogpunt zeker niet te verwerpen, omdat hierdoor het springen der ruiten wordt voorkomen.

Behalve de eigenlijke pomp-barometer die in Fig. VIII duidelijkshalve is weggelaten, bevinden zich in dien bak nog twee toestellen, waarvan de een de temp. constant moet houden, en de andere moet zorgen dat de geheele watermassa zooveel mogelijk gelijkmatig verwarmd worde. De eerste (Y) staat op den weg van 't gas naar de lampen; hij gelijkt op een grooten kwikregulator, waarvan het omgebogen kwikvat eindigt in een bol met lucht. Door deze verandering is de gevoeligheid voor kleine temperatuurs-verschillen vergroot, doch eveneens de gevoeligheid voor veranderingen in gasdruk; de toestel is zeer geschikt om gedurende eenige uren de temperatuur tusschen enge grenzen constant te houden, doch waarschijnlijk niet in staat hetzelfde te doen gedurende dag en nacht. Deze regulator is uit twee deelen saamgesteld. Aan het stuk (a) is een buisje geblazen voor de caoutchoucslang, die naar de gaslampen gaat, terwijl de bovenste kurk een dunne glazen buis draagt waardoor het gas wordt toegevoerd. Met een kurk sluit a om het omgebogen kwikvat (b), dat bevestigd is aan een houten standaard.

Het roerstelsel (Z) bestaat uit twee ramen van glasreepen; aan de hoekpunten zijn zij verbonden met 4 glasstaven, die een eind uit den bak steken. De uiteinden zijn door caoutchoucbuisjes bevestigd aan een glazen kruis (X); dit hangt aan een zijden koord, dat op en neer bewogen wordt door een kruk die in verband staat met een klok.

De beschrijving van enkele bijzonderheden vindt men in het begin van het derde hoofdstuk.

HOOFDSTUK II.

OVER DISSOCIATIE VAN VASTE STOFFEN, WELKE DEELS
GASVORMIGE PRODUCTEN LEVEREN.

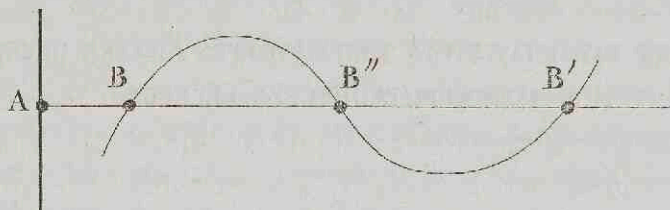
H. ST. CLAIRE DÉVILLE heeft proefondervindelijk bewezen dat een stof bij meer dan een bepaalde temperatuur ontleed kan worden; hij vergeleek de ontleding van chemische verbindingen met verdamping van vloeistoffen en voerde het woord dissociatie in. — Het groote bezwaar tegen deze vergelijking lag hierin, dat men zich moeilijk kon denken hoe een stof in een besloten ruimte *op den duur* slechts voor een deel ontleed zal worden, terwijl alle moleculen dezelfde temperatuur hebben — en werkelijk schijnt dit ook geheel in strijd met het begrip van een eigen ontledingstemperatuur voor elke verbinding.

Reeds in 1849 heeft BUYS BALLOT ¹⁾ beschouwingen medegedeeld en die in 1857 herhaald ²⁾, waardoor men zich een voorstelling kan vormen hoe ontledingen en verbindingen tot stand komen.

1) Schets eener physiologie van het onbewerkte rijk der natuur.

2) Verslagen en Mededeelingen der Kon. Ak. van Wet. (Afd. Nat.) Vijfde deel. — Pogg. Ann. 103.

Alle lichamen zegt hij, kunnen in verschillende toestanden in evenwicht zijn, welke aan elkaar zijn verbonden door de continuïteit van de werkende krachten. Hier van uitgaande verklaart hij bij homogene stoffen den overgang in de verschillende aggregaat-toestanden, en geheel analoog daarmede de scheikundige ontleding en verbinding van heterogene stoffen. Van de beide laatste verschijnselen zal ik trachten zijne voorstelling weer te geven.



AB is de evenwichtsafstand van een atoom kwik tot een atoom zuurstof in den gebonden toestand, en AB' de evenwichtsafstand in den vrijen staat. De kromme lijn stelt voor de kracht, die tusschen kwik en zuurstof werkzaam is, zoodanig dat de positieve ordinaten aantrekkende, en de negatieve afstootende krachten beduiden. Neemt men nu aan dat de atomen om den evenwichtstoestand slingeren, dan zal het atoom zuurstof in B en in B' in stabiel evenwicht verkeeren, omdat in beide gevallen een verwijdering van het zuurstofatoom aantrekking, en een toenadering afstooting ten gevolge heeft. — Zoolang het molecule kwikoxyde een lage temp. heeft, zullen de amplituden kleiner zijn dan BB'', maar bij stijgende temp. zal een moment komen dat de amplitude deze grens overschrijdt; doch eens voorbij B'', de afstand van het labiele evenwicht, gekomen, is het zuurstofatoom voor goed van het kwikatom gescheiden en zal het om den nieuwen evenwichtsafstand B' gaan slingeren.

Omgekeerd zal bij lage temperatuur het vrije kwik geen

invloed op de zuurstof uitoefenen, maar wanneer de temperatuur klimt worden ook de amplituden grooter, totdat de labiele evenwichtstoestand wordt overschreden en de zuurstof zich met het kwik verbindt.

Hierbij is de verandering der amplitude slechts beschouwd als het gevolg van de temperatuursverandering van het geheele systeem.

Doch uitdrukkelijk zegt BUYS BALLOT dat „de amplituden door wrijving, dat is door de elkander storende werking van alle omringende deelen”, kunnen gewijzigd worden. Hiermede heeft hij de grondgedachte der dissociatietheorie uitgesproken, want de amplituden zijn de temperaturen der respectieve atomen: dus bij constante temperatuur van het geheele systeem kunnen de temperaturen der afzonderlijke atomen uiteenloopen.

Toen 9 jaren later in Pogg. Ann. 129 een scheeve voorstelling van de dissociatie door MÜLLER werd gegeven, sprak BUYS BALLOT dat principe nog sterker uit ¹⁾. „Hoe zou een (voor een temp. T en een massa $M = m + m' + m'' + \text{enz.}$) standvastige som Σmv^2 gelijk over elk deeltje m , m' , m'' enz. verdeeld kunnen zijn? Beurtelings moct het eene, dan weer het andere grootere excursies maken. Juist de vele verschillende trillingen, die eenzelfde deeltje moet maken, brengen tewegg dat het zich de eene maal veel verder van het evenwichtspunt verwijdert dan de andere. Zulke toevallig versnelde deeltjes worden ontbonden of verbonden.

Zoowel als goud verdampt in onze temperatuur, zoowel kan men evenzoo zeggen dat waterdamp ontleed wordt; maar als het vrij geworden hydrogenium niet in een ander

1) Brief aan F. C. DONDEERS (Febr. 67) medegedeeld in Ned. Arch. voor Genees- en Natuurkunde 1868.

gas ontwijkt, niet door een poreusen wand ontsnappen kan, niet door wat anders gegrepen wordt, schiet het weder in het naaste damp-atoom, en zoo gaat licht van deeltje tot deeltje dit II weder voort, totdat het zijn O gevonden heeft, overeenkomstig met de theorie van GROTHUSS."

Onafhankelijk van BUYS BALLOT heeft PFAUNDLER in 1867 ¹⁾ eenige onderling analoge verschijnselen, waaraan hij den naam gaf van partieele ontledingen, volgens diezelfde grondgedachte verklaard.

Deze verschijnselen hebben twee karakteristieke eigenschappen gemeen: 1°. in een besloten ruimte is de ontleding tussehen zekere temperatuurgrenzen niet volledig; 2°. de reactie is bij elke temperatuur omkeerbaar. — Een korte verklaring van deze eigenschappen volgens PFAUNDLER moge hier volgen.

I. ONTLEDING VAN EEN STOF AB ALLEEN DOOR WARMTE.

Voor deze categorie bespaart hij den naam dissociatie. Aannemende dat bij een bepaalde temp. de verschillende moleculen van een systeem in warmtegraad kunnen verschillen, onderstelt hij dat bij een lage gemiddelde temp. geen enkel molecuul een inwendige beweging heeft, groot genoeg om de affiniteit van A tot B te overwinnen: er heeft dan nog geen ontleding plaats.

Bij een hoogere gemiddelde temp. bereiken sommige moleculen de temperatuur waarop zij ontleed worden; in gelijke tijden zal hun aantal hetzelfde zijn. Is de ruimte gesloten, dan zal het aantal ontlede moleculen toenemen, maar tegelijkertijd zullen vrije moleculen A en B elkaar ontmoeten en het daarbij gevormde momentane molecuul AB

1) Pogg. Ann. 131.

zal als zoodanig blijven bestaan, indien de na den stoot ontvangen inwendige beweging te klein is om de affiniteit te overwinnen. Hun aantal zal in gelijke tijden toenemen, omdat het aantal ontlede moleculen in de gesloten ruimte grooter wordt. Er moet dus eindelijk een oogenblik komen, waarin het aantal moleculen, dat in de tijdseenheid verbonden wordt, gelijk is aan dat, hetwelk in de tijdseenheid wordt ontleed: de evenwichtstoestand is bereikt.

Bij een hoogere gemiddelde temp. zal wederom een evenwichtstoestand optreden. De kans der moleculen A en B op een inwendige beweging, te klein om de affiniteit te overwinnen, is wel geringer geworden, doch hierdoor verbindt zich *alleen in den beginne* een kleiner aantal dan bij den vorigen evenwichtstoestand; evenals vroeger groeit dit aantal totdat het gelijk is geworden aan dat der ontleed wordende moleculen, en daar het aantal der laatsten grooter is dan bij den vorigen evenwichtstoestand, zal de besloten ruimte meer moleculen A en B bevatten, en ingeval van gassen zal de dissociatiedruk dus grooter zijn.

Wordt de verwarming voortgezet, dan zal eindelijk een middeltemperatuur bereikt worden, welke aan geen der ontlede moleculen A en B de kans overlaat op een inwendige beweging, zwakker dan de affiniteit: de moleculen zullen steeds ontleed worden, en eenmaal ontleed zich niet kunnen herreenigen.

Hiermede is een verklaring gegeven van de eerste der twee karakteristieke eigenschappen.

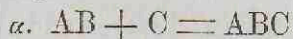
Wanneer nu bij zekere temp. een evenwichtstoestand is bereikt, en aan de besloten ruimte een deel van de dissociatieproducten A en B wordt onttrokken, dan zal het aantal verbindingen kleiner geworden zijn dan het aantal ontledingen; om dus wederom tot den evenwichtstoestand te geraken zal de stof AB verder ontleed worden. Het

omgekeerde heeft plaats wanneer aan die besloten ruimte moleculen A en B worden onttrokken. Hieruit blijkt hoe het proces bij eenzelfde temp. kan omgekeerd worden.

II. ONTLEDING VAN EEN STOF AB DOOR WARMTE MET
BEHULP VAN EEN STOF C, DIE AFFINITEIT
TOT B HEEFT.

Er wordt ondersteld dat de moleculen AB en C zich in een besloten ruimte bevinden, terwijl de middeltemp., liggende tusschen de grenzen van dissociatie, constant wordt gehouden.

Bij de ontmoeting van een molecuul AB met C zal tijdelijk het molecuul ABC gevormd worden, en het hangt af van de inw. en uitw. beweging der moleculen vóór den stoot en van de wijze waarop deze stoot plaats heeft, welke der 4 volgende reactiën zal plaats vinden :



Het aantal moleculen dat de reactie $AB + C = ABC$ ondergaat, zal in gelijke tijden hetzelfde blijven, en de gesloten ruimte zou steeds meer met moleculen ABC gevuld worden, zoo niet daarentegen ook meer moleculen ABC ontleed werden. Juist door het aangroeien der moleculen ABC vermeerdert ook het aantal ontledingen van deze, totdat het gelijk is aan het aantal verbindingen in denzelfden tijd: dan is, wat deze reactie aangaat, de evenwichtstoestand bereikt.

Het aantal moleculen dat de reactie $AB + C = A + BC$ ondergaat, zal ook in gelijke tijden hetzelfde blijven, doch hiertegenover staat dat de moleculen A en BC elkaar ontmoeten en aanleiding kunnen geven tot de

omgekeerde reactie, die de andere ten slotte zal compenseren. Eveneens zal de vierde reactie een reciproque te voorschijn roepen, die eindelijk evenwicht met haar zal maken; de derde reactie oefent natuurlijk geen invloed uit op den evenwichtstoestand.

Voor het tot stand komen der eerste en laatste reactie wordt een grooter afwijking van den gemiddelden bewegingstoestand gevorderd dan voor de beide andere; de moleculen die haar ondergaan, zullen het minst in aantal zijn; het kan zelfs gebeuren dat zij geheel ontbreken: in dit geval (het meest voorkomende) wordt de evenwichtstoestand bepaald alleen door de reactie $AB + C = A + BC$ en hare reciproque. De verklaring van de tweede karakteristieke eigenschap geschiedt evenals in I.

III. ONTLEDING VAN EEN STOF AB DOOR WARMTE MET
BEHULP VAN EEN LICHAAM CD, WAARVAN C
AFFINITEIT TOT B, EN D TOT A HEEFT.

Wanneer in een besloten ruimte de lichamen AB en CD op een bepaalde temp. verwarmd worden, zullen zij elkaar ontmoeten; deze ontmoeting kan aanleiding geven tot de volgende hoofdgevallen:



Evenals bij de vorige partieele ontledingen heeft ook hier elke reactie hare reciproque, waardoor de evenwichtstoestand geboren wordt.

In het algemeen is dus het aantal moleculen, ontstaan bij de onspronkelijke reactie, in gelijke tijden hetzelfde; dit aantal is afhankelijk van de temp. De reciproque reactiën daarentegen hangen af van de onspronkelijke;

in 't begin doen zij een klein aantal moleeulen ontstaan, en dit aantal vermeerdert totdat het gelijk is geworden aan dat der oorspronkelijke reactie.

Na PFAUNDLER hebben vele schrijvers het woord dissociatie toegepast op alle partieele ontledingen; de groote overeenkomst tusschen de drie groepen en het weinig essentieele onderscheid wettigt deze gewoonte.

Bovendien brengt men daartoe vele verschijnselen, waaraan PFAUNDLER eigenlijk niet heeft gedacht. Opdat de bij de reactiën ontstane lichamen elkaar kunnen ontmoeten, heeft hij slechts op die gevallen 't oog, waarbij de dissocierende en gedissocieerde stoffen alle of voor een deel gasvormig zijn.

Doch deze ontmoeting kan ook zeer goed bij niet-gas-
 sen plaats vinden. Zoo spreekt men zeer terecht van dissociatie van zouten in oplossing. Zoolang alle in 't spel komende stoffen in het oplossingsmiddel even oplosbaar zijn, kan de vloeistof beschouwd worden als de besloten ruimte waarin de dissociatie plaats vindt — zonder meer. Doch zoodra de eene stof gemakkelijker oplost dan de andere, moet het oplossingsmiddel in rekening worden gebracht als een factor, die de eene reactie boven de andere bevoordcelt.

Vijf jaren nadat PFAUNDLER zijne theorie had bekend gemaakt heeft HORSTMANN de grondslagen gelegd tot een mathematische behandeling van diezelfde reeks van verschijnselen ¹⁾. Na een vergeefsche poging om op PFAUNDLER's waarschijnlijkheidstheorie een mathematische ontwik-

1) Liebig's Annalen 170.

keling te bouwen, nam hij tot uitgangspunt het algemeene principe: de oorzaak van elken mobielen evenwichtstoestand is, dat de entropie zoo groot is geworden als onder de gegeven omstandigheden mogelijk is. Noemt men Q de hoeveelheid warmte, welke onder die omstandigheden vereischt wordt om een molecul. gewicht van een lichaam geheel te ontleden, en x het onontlede gedeelte van dat gewicht, dan kan, indien Z de disgregatietoestand en T de absol. temp. van het systeem beduidt, de entropie S voorgesteld worden door:

$$S = \frac{Qx}{T} + Z.$$

De conditie voor de max. waarde van S is:

$$\frac{dS}{dx} = \frac{1}{T} \left(Q + x \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{dZ}{dx} = 0.$$

Een overzicht van de ontwikkeling dezer formule voor verschillende gevallen van dissociatie zou te ver voeren; slechts dat geval dient uitvoerig behandeld te worden, hetwelk slaat op de dissociatie van een vaste stof, welke deels gasvormige producten geeft, omdat de pomp-barometer voor het onderzoek dezer stoffen is aangelegd. Een vast lichaam worde door warmte ontleed in twee bestanddeelen, waarvan het eene gasvormig is en de wet Boyle-Gay-Lussac volgt. Wanneer elk molecuul zich splitst in r en s moleculen der ontledingsproducten, en een van deze in overmaat voorhanden is, dan zijn de relatieve hoeveelheden der drie reageerende lichamen

$$x, r(1-x) + m, s(1-x),$$

zoodat de disgregatie Z dan is:

$$Z = Z_1 x + Z_2 \{r(1-x) + m\} + Z_3 s(1-x),$$

wanneer Z_1, Z_2, Z_3 de disgregatie van telkens een molecul van die drie lichamen beduidt. Z_1 en Z_2 zijn onaf-

hankelijk van x , omdat de corresponderende lichamen vast zijn, en Z_3 is volgens CLAUSIUS:

$$Z_3 = Z'_3 + AR \lg \frac{u}{u_0}$$

Hierin beteekent Z'_3 de disgregatietoestand van dezelfde hoeveelheid gas, gereduceerd tot het normaal volume u_0 , terwijl u het specifiek volume van het gas voorstelt; A is het cal. equivalent, R de constante van de wet B.—G. De hoofdvergelijking:

$$\frac{1}{T} \left(Q + x \frac{dQ}{dx} \right) + \frac{dZ}{dx} = 0 \dots (1)$$

wordt nu volgens HORSTMANN:

$$\frac{1}{T} \left(Q + x \frac{dQ}{dx} \right) + Z_1 - rZ_2 - sZ'_3 - sAR \lg \frac{u}{u_0} = 0$$

of als men bedenkt dat Q bestaat uit twee deelen: de ontledingswarmte q en die ter overwinning van uitw. arbeid $Apu = ART$, welke beide deelen onafhankelijk zijn van x , dan krijgt men ¹⁾:

$$\frac{q}{T} - AR \left(s \lg \frac{u}{u_0} - 1 \right) + C = 0 \dots (2)$$

waarin $C = Z_1 - rZ_2 - sZ'_3$.

Uit vergelijking (2) trekt HORSTMANN de conclusie dat u en bij gevolg de dissociatiespanning p (omdat $up = RT$), slechts afhangt van T en niet van den ontledingstoestand x .

Evenwel schijnt het mij toe dat deze conclusie geen noodzakelijk gevolg is van het principe der entropie, maar dat zij reeds als onderstelling bij de ontwikkeling der formule (2) is opgenomen.

1) In het oorspronkelijk stuk van HORSTMANN staat in plaats van de tweede term: $- AR \lg \frac{u}{u_0}$; deze vergissing oefent geen invloed uit op zijne verdere redeneering.

Immers komt men tot vergelijking (2) door

$$Z = xZ_1 + \left\{ r(1-x) + m \left\{ Z_2 + s(1-x)Z_3 + \right. \right. \\ \left. \left. s(1-x)AR \lg \frac{u}{u_0} \right. \right.$$

te differentieeren, aannemende dat u onafhankelijk van x is, en de waarde van $\frac{dz}{dx}$ in (1) te substitueeren. Wanneer die aanname, welke met het begrip van entropie niets heeft te maken, gewettigd is, dan is de geheele berekening van HORSTMANN overbodig. Zijne conclusie (p is onafhankelijk van x) is namelijk identisch met zijne onderstelling (u is onafhankelijk van x), omdat $up = RT$.

ANDREAE heeft er in zijne dissertatie ¹⁾ op gewezen dat de dissociatie van vaste stoffen, welke deels gasvormige producten leveren, veeleer te vergelijken is met verdamping van zoutoplossingen dan met die van water. Evenals de dampspanning der zoutoplossing toeneemt bij concentratie, zoo ook zou de dissociatiespanning toenemen met het vorderen van den ontledingstoestand.

Deze zienswijze is geheel in overeenstemming met de theorie van PFAUNDLER. Immers kan uit zijne redeneeringen, ofschoon hij zich over dit vraagstuk niet heeft uitgelaten, de volgende consequentie afgeleid worden.

Men neme het klassieke voorbeeld: een zekere hoeveelheid koolzure kalk die in een overigens ledige ruimte op een zekere gemiddelde temperatuur wordt verhit. De oorspronkelijke reactie doet in de tijdsceenheid steeds hetzelfde

1) J. L. ANDREAE over dissociatie en hare invloed op de dichtheid van gasvormig azijnzuur.

aantal moleculen koolzuur ontstaan, of juistcr: het procentgehalte der ontlede moleculen blijft hetzelfde, en zoolang het aantal onontlede zeer groot is in vergelijking van dat der ontlede moleculen, hebben beide uitdrukkingen dezelfde beteekenis. Door de omgekeerde reactie worden in 't begin weinig koolzure kalk-moleculen hersteld, doch dit aantal groeit totdat het in de tijdseenheid gelijk is geworden aan het aantal moleculen koolzure kalk, die de oorspronkelijke reactie ondergaan. De snelheid waarmede dcze reciproque reactie groeit, bepaalt den tijd binnen welken de evenwichtstoestand wordt geboren. De spanning nu hangt af van het aantal moleculen koolzuur, dat zich bij 't begin van den evenwichtstoestand in de ledige ruimte bevindt, en dit aantal is toegenomen tegelijk met den tijd, noodig voor 't bereiken van den evenwichtstoestand. Dus: de snelheid, waarmede de reciproque reactie dezelfde hoogte heeft bereikt als de oorspronkelijke, bepaalt de grootte van de dissociatiespanning.

Wat gebeurt nu indien een groot aantal moleculen koolzuur aan het systeem wordt onttrokken?

De oorspronkelijke reactie zal nog wel in gelijke tijden gelijke aantallen moleculen koolzuur leveren, maar dit aantal zal kleiner zijn dan in 't vorige geval; want het procentgehalte blijft hetzelfde, zoodat, daar het aantal moleculen koolzure kalk nu merkbaar is verminderd, het absolute aantal der moleculen, die in de tijdseenheid ontleed worden, geringer moet zijn. Bovendien is de snelheid waarmede de reciproque reactie toeneemt, grooter dan in 't vorige geval, omdat meer vrije kalkmoleculen zich in de ruimte bevinden, zoodat de kans voor de ontmoeting van CaO en CO_2 grooter is geworden. De reciproque reactie behoeft bij den nieuwen ontledingstoestand in de eerste plaats slechts een geringere hoogte te bereiken, in de tweede plaats doet zij dit met

grootere snelheid; de evenwichtstoestand wordt alzoo om twee redenen spoediger bereikt: de dissociatiespanning zal geringer zijn.

Behalve de afhankelijkheid van den ontledingstoestand volgt hieruit, dat de dissociatiespanning op een zekere temperatuur verandert door elke oorzaak, die invloed uitoefent op den tijd noodig voor 't bereiken van den evenwichtstoestand. Wil men dus den invloed van een dezer oorzaken, bijv. den ontledingstoestand, onderzoeken, dan moeten alle andere influenceerende omstandigheden, bijv. het dissociërend oppervlak, zooveel mogelijk gelijk blijven tijdens dit onderzoek.

Niet alleen uit een theoretisch oogpunt maar ook op 't stuk van experimenten staan de voor- en tegenstanders van de stelling, dat de dissociatiespanning afhangt van den ontledingstoestand, lijnrecht tegen elkaar over. Aan de eene zijde heeft men de proeven van DÉBRAY, JOULIN en WIEDEMANN, aan den anderen kant die van WEINHOLD, NAUMANN, KRAUT en PRECHT.

In een porceleinen buis, die aan de eene zijde met een manometer en aan de andere met een kwikluchtpomp communiceerde, plaatste DÉBRAY ¹⁾ een platinaschuitje met koolzure kalk. De porceleinen buis stak horizontaal door een ijzeren vat waarin metalen gekookt werden, welker dampen zich condenseerden in een schuine ijzeren buis, die in den deksel van het vat was bevestigd. Nadat de toestel luchtledig gepompt was, begon de verhitting. Bij 860° bedroeg de spanning 85 m. m.; drie keeren werd een volumen koolzuur uitgedompt en telkens kwam de spanning, die even daalde, tot 85 m. m. terug. Bij

1) Compt. Rend. 64 en 66.

1040° klom de spanning tot 520 m. m., en na verwijdering van een groote hoeveelheid koolzuur, bereikt de spanning wederom dezelfde hoogte.

In 't geheel was bij deze proeven de kalkspaaht slechts voor $\frac{1}{10}$ gedeelte ontleed. — Hierna herhaalde hij de proef op nog sprekender wijze. In het schuitje deed hij 11 gram kalk en daarna liet hij in den toestel 400 c.c. koolzuur, zoodat de koolzure kalk als voor $\frac{2}{5}$ ontleed kan beschouwd worden; bij 1040° klom desnietteenstaande de spanning tot 520 m.m. — Bij het onderzoek van de dissociatie van kristalwater gebruikte DÉBRAY een andere inrichting. In een glazen buis werd een afgeknotte manometer en een zekere hoeveelheid gekristalliseerd zout gedaan; hierna werd de buis van boven uitgetrokken, met een kwikluchtpomp tot $\frac{1}{10}$ m.m. luchtledig gepompt en dan dicht gesmolten. De buis werd in een waterbad met glazen wanden geplaatst, en bij constante temperaturen werden de daarbij behoorende spanningen met behulp van een cathetometer afgelezen. Slechts bij een enkel zout schijnt DÉBRAY de afhankelijkheid der spanningen van den ontledingstoestand onderzocht te hebben, nl. bij $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{ aq.}$ Terwijl hij in het buisje steeds meer en meer geëffloresceerde kristallen deed, bleef de spanning constant totdat er ongeveer 7 moleculen water overbleven; toen daalde de spanning plotseling en bleef dezelfde voor kristallen die nog minder water bezitten. Daar hier geen sprake is van een regelmatig afnemen van de spanning, beschouwt hij het alsof er in 't begin slechts kristallen met 12 aq. zijn die een van den ontledingstoestand onafhankelijke spanning hebben, terwijl er later slechts kristallen zijn met 7 aq. die een lagere spanning hebben, welke eveneens onafhankelijk is van den ontledingstoestand.

WEINHOLD ¹⁾ heeft ook met koolzure kalk proeven genomen. Zijne resultaten zijn de volgende:

1.803 gram CaCO_3 (overeenkomende met 402.7 c.c. koolzuur).

Uitgepompt kool- zuur in c.c.	Temp.	Spanning.
	742°	238 m.m.
74	805°	320 "
53.2	806°	392 "
49.8	806°	402 "

Nadat door afkoeling de druk nul is geweest en op nieuw werd verhit:

Uitgepompt kool- zuur in c.c.	Temp.	Spanning.
	750°	157 m.m.
14.1	750	103.5 "
7.8	iets lager	50

Uit deze getallen meent WEINHOLD te mogen besluiten dat de dissociatiespanning van koolzure kalk afhangt van den ontledingstoestand. ANDREAE heeft waarschijnlijk de ware oorzaak van deze raadselachtige getallen gevonden: hij wantrouwt WEINHOLD's proeven, omdat deze vergat de voorzorg te nemen van DÉBRAY om de koolzure kalk in een platinaschuitje te plaatsen. De kaustische kalk zou volgens zijne meening het porcelein aangetast hebben onder vorming van kiezelzure kalk, zoodat het koolzuur zich ophoopt tot grootere spanningen dan die welke DÉBRAY vond.

En terwijl DÉBRAY bewoert dat bij afkoeling alle koolzuur weder opgenomen wordt, wil WEINHOLD uit de volgende proef tot het tegenovergestelde besluiten. Toen de toestel met CaCO_3 verhit was op een temperatuur, zoo hoog

1) Pogg. Ann. 149.

dat de spanning 644 m.m. bedroeg, liet hij plotseling afkoelen en noteerde de spanningen:

3.40	644 m.m.	
3.45	303	"
3.50	279	"
4.0	249	"
4.50	202	" vat nauwlijks warm.
6.0	193	"
8.20	182.5	"
volg. morgen		

Deze waarneming heeft evenwel geen beteekenis, daar DÉBRAY uitdrukkelijk zegt dat de afkoeling zeer langzaam moet geschieden, opdat niet een hoeveelheid koolzuur bij rood-gloeihitte onverbonden overblijve. Rood-gloeihitte is nl. de laagste temperatuur, waarop koolzuur en kalk zich verbinden kunnen. Bovendien kan wederom de vorming van kiezelzure kalk hiervan de oorzaak zijn.

Behalve met koolzure kalk heeft WEINHOLD hetzelfde vraagstuk onderzocht bij chloorcalciumammoniak; de toestel die hij hiertoe bezigde is vrij gecompliceerd, omdat deze stof zich zeer gemakkelijk ontleedt. Ziehier zijne getallen waaruit hij dezelfde conclusie trekt als boven:

4.1685 $\text{CaCl}_2 + 8\text{H}_3\text{N}$, waarin 2.252 ammoniak.

Uitgepompte ammoniak in c.c.	Temp.	Spanning.
17	0°.0	114 m.m.
de helft	0°.0	77 "
121.7	0°.0	69 "

De proeven van JOULIN ¹⁾, genomen met koolzuur man

1) Compt. Rend. 76,

gaanoxydule in een dergelijken toestel als die van DÉBRAY voor koolzure kalk, geven geen voldoende resultaten, omdat hierbij het koolzuur voor een gedeelte oxydeerend werkt.

Veel beter dan de proeven van beide voorgaande onderzoekers zijn die van WIEDEMANN ¹⁾. Met een toestel, ingericht als die waarmede WÜLLNER de spanningen van zoutoplossingen bepaald heeft, onderwierp hij de sulfaten van magnesium, zink, cobalt, nikkel en ijzer aan een nauwkeurig onderzoek. Het verschil in ontledingstoestand verkrijgt hij door in de 6 barometerruimten, die van 4 tot 2.8 c.c. bevatten, verschillende gewichtshoeveelheden zout te doen; ook kan hij de kwikkolommen een weinig van hoogte doen veranderen. Van elk zout worden meestal 10 verschillende quantiteiten genomen; deze 10 proeven zijn in twee groepen ingedeeld: bij de eerste wordt de temperatuur 10, bij de tweede 30 à 40 min. constant gehouden. — De spanningen welke WIEDEMANN boven 30° bij de verschillende hoeveelheden van hetzelfde zout waarnam, stemmen zeer goed overeen, zoodat hij daaruit meent te moeten besluiten dat de dissociatiespanning der kristallen onafhankelijk is van de hoeveelheid zout en van de ruimte voor den damp, wanneer ten minste de hoeveelheid water, welke van de oppervlakte van het zout ontwijken kan, voldoende is om onder de bestaande omstandigheden die ruimte met damp te vullen. De minder goede overeenkomst beneden 30° schrijft WIEDEMANN toe aan het hygroscopische water, dat zijn invloed doet gevoelen als het de ruimte boven de kristallen kan vullen met damp van een grootere spankracht dan de bij die temp. behorende dissociatiespanning. — Op de proeven

1) Pogg. Ann. Jubelband.

van WIEDEMANN valt weinig af te dingen; alleen het feit, dat de spanningen der tweede groep doorgaans iets grooter zijn dan die der eerste, doet vermoeden dat althans bij de eerste groep de temperatuur niet lang genoeg constant is geweest. Maar in elk geval mag WIEDEMANN's conclusie slechts gelden binnen enge grenzen omdat, zooals ANDREAE reeds opmerkte, de gegevens voor zwavelzure magnesia tot de uitkomst leiden dat de ontleding zich in het gunstigste geval slechts tot ongeveer $\frac{1}{100}$ der zoutmassa uitstrekke.

De volgende proeven zouden bijna doen twijfelen aan de mogelijkheid van een experimenteele oplossing van dit vraagstuk. NAUMANN 1) heeft de dissociatie van $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$ onderzocht in HOFFMAN's toestel voor dampdichtheidsbepaling, welken hij door alcohol damp tot 78° verwarmde. Hij deelt van zijne proeven de 9^{de}, 10^{de}, 11^{de}, 7^{de} en 6^{de} mede en trekt hieruit het besluit, dat *voor een bepaalde temperatuur geen constante spanning van een waterhoudend zout kan waargenomen worden.* Deze uitspraak, die gebaseerd is op het feit dat hij zelf, noch bij herhaling van dezelfde proef, noch bij verschillende proeven, bij overeenstemmende temperaturen na gelijke tijden dezelfde spanning heeft waargenomen, kan in dien apodictischen vorm zeker aanmatigend genoemd worden, vooral omdat de oorzaak van zijne uiteenlopende getallen voor de hand ligt; zijne eigene proeven konden hem den weg gewezen hebben.

Ik wil alleen spreken over de spanningen, die hij bij 78° en bij de kamertemperatuur heeft gemeten. Dat de waarnemingen bij de tusschen gelegen temperaturen niet

1) Ber. der Chem. Gesell. Berlin. Band 7.

overeenstemmen spreekt van zelf, omdat gedurende de verwarming geen sprake kan zijn van constante temperatuur, voordat de toestel op 78° is gebracht.

De spanningen bij de kamertemperatuur zijn in de eerste plaats onderhevig aan den storenden invloed van het aanhangende water, waardoor zelfs WIEDEMANN bij lage temperaturen geen overeenkomende resultaten kreeg. De omstandigheid dat NAUMANN voor elke proef slechts één groot kristal bezigde, hetwelk niet totaal vrij van opgesloten water kan beschouwd worden, is de tweede storing, waardoor de spanning, op een lage temperatuur vóór de verhitting waargenomen, geringer kan zijn dan die welke optreedt bij bekoeling nadat het zout tot 78° is verhit geweest.

Diezelfde omstandigheid maakt dat de spanning belemmerd wordt in het bereiken van haar maximumwaarde, omdat een betrekkelijk klein gedeelte der moleculen aan de oppervlakten ligt; hoe minder gaaf het kristal wordt (bijv. door verhitting), des te gemakkelijker zal de spanning opklimmen tot de maximumwaarde.

Wanneer de spanning zeer langzaam aangroeit, kan zij, gedurende enkele uren bij constante temperatuur steeds groeiende, toch nog niet de maximumwaarde bereiken hebben welke bij een iets lagere temperatuur behoort, zoodat gedurende een korte afkoeling de spanning zich zelf gelijk kan blijven of zelfs aangroeien.

Deze gegevens zullen voldoende zijn om alle abnormaliteiten te verklaren in de volgende tabel, die ontleend is aan NAUMANN'S negende proef. De getallen in de kolom „tijdsduur” beduiden de tijden, welke verlopen zijn tusschen de corresponderende aflezing en de vorige; de eerste waarneming telt van het oogenblik af waarop het zout in de buis werd gebracht.

PROEF IX.

0.141 gram $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$

Temperatuur.	Tijdsduur.	Spanning.
15°	3 min.	1 m.m.
16°	1 dag 4 uur.	1 "
78°	15 min.	172 "
78°	15 "	175 "
78°	15 "	178 "
78°	15 "	181 "
78°	15 "	183.5 "
afkoeling tot kamertemperatuur.		
10°	1 dag 2 uur.	7.2 m.m.
78°.1	4 uur	182.5 "
78°.3	30 min.	190.0 "
gedurende korten tijd staking der verwarming.		
77°.5	5 min.	190 m.m.
77°.7	5 "	190 "
78°	10 "	191 "
78°	5 "	191.5 "
78°	5 "	192 "
78°	5 "	192.5 "
afkoeling tot kamertemperatuur.		
9°.5	1 dag	6.8 m.m.
78°.3	3 uur 20 min.	193 "
78°.5	50 min.	199 "
gedurende korten tijd staking.		
76°	5 min.	193 m.m.
77°.7	15 "	197 "
78°.	10 "	197.8 "
78°.2	10 "	199.0 "
afkoeling tot kamertemperatuur.		
10°.	1 dag	8.6 m.m.
8°.8	"	7.4 "
14°.4	3 uur	11.0 "

Op dezelfde wijze kan elk der proeven voor zich zelf verklaard worden. De mogelijkheid van het waarnemen eener constante spanning daargelaten, wil ik constateeren dat bij alle proeven de spanningen beneden de maximumwaarde zijn gebleven, omdat nergens sprake is van een op- en neergaan der aflezingen. Vergelijkt men nu de spanningen bij 78° in de verschillende proeven, dan vindt men zelfs na een gelijk aantal verwarmingen en bij gelijken tijdsduur geen overeenkomstige getallen. Maar durf ik vragen, is het denkbaar dat bij verschillende kristallen, welke gedurende denzelfden tijd op constante temperatuur zijn verhit, de spanning een even grooten weg naar de maximumwaarde zal afleggen? Dit hangt natuurlijk van allerlei omstandigheden af; bijv. ook van de grootte van het kristal, en dit is zeer duidelijk uit NAUMANN'S tabellen te zien.

De grootste waarde bereikt de spanning in de zesde proef, de eenige waarbij het kristal is fijn gewreven; wanneer men opmerkt dat bij deze proef de spanningen, corresponderende met 78° , na verschillende verwarmingen constant zijn ¹⁾ en dat bij de vorige proeven bij de herhaalde verwarmingen de spanningen duidelijk toenemen, is het dan niet bevreemdend dat NAUMANN niet op het denkbeeld is gekomen, dat het niet fijn wrijven de oorzaak is van zijn ontmoedigend resultaat?

1) Proef VI geeft de volgende getallen bij 78°

	m.m.
78.01	233.5
77.8	233.4
78	234
78	233
78	234

De eenige waarneming op 78° waarbij 240 m.m. spanning gevonden werd, moet aan eene waarnemingsfout worden toegeschreven.

Onlangs hebben KRAUT en PRECHT proeven gepubliceerd, die bij den eersten oogopslag de quaestie ten gunste van de afhankelijkheid der dissociatiespanning van den ontledingstoestand schijnen te beslechten. Zij gebruikten evenals NAUMANN den toestel van HOFFMANN, waaraan zij enkele veranderingen aanbrachten, die echter het principe niet raakten. Door verschillende hoeveelheden te nemen brachten zij het zout in verschillende ontledingstoestanden. Voor een juiste beoordeeling zal het noodig zijn hunne tabellen voor een groot deel over te nemen. Aan elke tabel, welke zonder verdere inlichting wel duidelijk zal zijn, heb ik de twee laatste kolommen toegevoegd.

Bij 100° $\text{CaSO}_4 + 2aq$, waarin 20.9% kristalwater.

Gewicht der stof in m.g.	Duur van de proef.	Spanning van het zout in m.m.	Volumen van den damp in c.c.	Waterverlies in %.	Quantiteit water in de stof.	Quant. water noodig om het vacuum tot 519 m.m. te vullen.
4.2	2.15	13.4	78.2	19.36	0.9 m.g.	31.4 m.g.
13.6	3.30	35.6	84.3	17.14	2.8 "	33.9 "
21.0	2.45	50.8	85.2	16.02	4.4 "	34.3 "
29.5	5.10	67.7	89.4	15.56	6.2 "	36.0 "
50.4	4.20	94.2	98.4	14.28	10.5 "	39.6 "
74.9	6.5	140.0	104.2	13.85	15.7 "	41.9 "
103.6	5.50	170.8	106.2	13.59	21.7 "	42.7 "
133.2	6.0	205.8	111.9	13.42	27.8 "	45.0 "
184.7	9.0	251.2	126.4	13.35	38.6 "	50.8 "
342.4	9.10	351.2	141.2	11.23	71.6 "	56.8 "
543.7	10.0	417.2	153.8	9.14	113.6 "	61.8 "
776.5	10.0	474.0	164.4	8.66	162.3 "	66.1 "
921.3	11.0	507.2	170.9	7.29	192.6 "	68.7 "
1000	14.0	519.1	172.2	6.94		

Uit die twee laatste kolommen volgt dat de eerste negen proeven van nul en geener waarde zijn, omdat daarbij de quantiteit water te gering is om de barometer-ruimte te vullen met damp totdat de constante dissociatiespanning bereikt is, die bij 100° gelijk of grooter dan 519.1 m.m. moet zijn. Men zou even goed dezelfde proeven met zuiver water kunnen herhalen en daaruit het besluit mogen trekken, dat de spanning van waterdamp niet alleen van de temp. maar ook van de quantiteit water en de ruimte voor den damp afhangt. De laatste vijf proeven zijn evenmin concludeerend. Vergelijkt men proef 10 met proef 11, dan kan de grootere spanning van de laatste daaraan worden toegeschreven, dat een grootere hoeveelheid stof 50 minuten langer op constante temperatuur is gehouden. Immers zoowel de grootere quantiteit als de langere duur van de proef maken dat de spanning dichterbij de ware dissociatiespanning komt. De grootere spanning bij proef 12 dan bij proef 11, vindt hare verklaring in de grootere hoeveelheid bij gelijken tijdsduur, terwijl de opklimmende spanningen der drie laatste proeven op dezelfde wijze als bij 10 en 11 kunnen verklaard worden. Alle getallen laten zich dus ongedwongen met aannahme van constante dissociatiespanning verklaren.

Wanneer men de tweede kolom beschouwt, dan ziet men dat op een paar uitzonderingen na de tijdsduur eener proef des te langer is naarmate de hoeveelheid stof grooter is, hoewel met recht het tegenovergestelde mag geëischt worden, omdat natuurlijk een grootere hoeveelheid gunstig is voor het spoedig optreden van de maximumspanning. Toch laat het zich zeer goed verklaren hoe KRAUT en PRECHT daartoe gekomen zijn. De experimentator kan nooit met zekerheid aantonen dat een

spanning constant is; hij noemt ze constant wanneer de laatste waarnemingen op en neer gaan. Dit schijnbare constant zijn hangt af 1°. van de willekeur des experimentators, in zooverre hij den tijd vaststelt, die tusschen twee waarnemingen verlopen zal; 2°. van de nauwkeurigheid, waarmede het instrument verschillen in spanning meet, en 3°. van de snelheid waarmede de spanning verandert. Neemt men nu als het meest waarschijnlijke aan, dat KRAUT en PRECHT bij alle proeven in dezelfde intervallen en met hetzelfde instrument de spanningen hebben afgelezen, dan zullen bij de proeven met kleine quantiteiten de spanningsgetallen eerder op en neergaan dan bij de grootere quantiteiten; vandaar de opklimming in tijdsduur in de tweede kolom.

Men zou den voorstanders der constante dissociatiespanning kunnen tegenwerpen de onwaarschijnlijkheid van de aanname, dat bij een verhitting van 10 uren en meer het op en neer gaan der waarnemingsgetallen moet toegeschreven worden aan een *schijnbaar* constant blijven van de spanning. En toch valt van dat onwaarschijnlijke veel weg, indien men bedenkt dat het bij mijne proeven, waar slechts spanningen van hoogstens 60 m.m. voorkomen, dikwijls 3 à 4 uur duurde eer de constante spanning optrad, terwijl het gewicht van het zout, ook in vergelijking tot de den damp aangeboden ruimte, veel grooter was.

Aan de volgende tabellen, die de proeven van KRAUT en PRECHT met cadmiumsulfaat bevatten, heb ik wederom twee kolommen toegevoegd; de getallen van de eerste dezer kolommen heb ik berekend alsof het zout slechts 5 moleculen aq. had, omdat zooals KRAUT en PRECHT zeggen, slechts 5 van de 8 moleculen een meetbare spanning bij 100° uitoefenen.

3 CdSO₄ + 8 aq. Bij 79°.
5 mol. aq. geven 11.7%.

Gewicht der stof in milligr.	Duur van de proef.	Spanning in m.m.	Volumen van den damp in c.c.	Waterverlies in %.	Quantiteit water in stof.	Quant. water noodig om het vacuum te vullen met damp tot 305 m.m.
99.9	1 ⁿ .30	131.80	105.0	11.48	11.7 m.g.	26.3 "
136.0	2 .0	170.82	111.1	11.48	15.9 "	27.9 "
168.9	1 .45	199.72	116.3	11.32	19.8 "	29.2 "
211.0	3 .0	234.97	123.6	11.32	24.7 "	31.0 "
309.7	3 .45	298.90	135.1	10.58	36.8 "	33.9 "
348.7	2 .50	305.41	135.9	9.29		

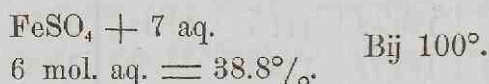
Bij 100°. 3CdSO₄ + 8 aq., waarvan 5 mol. over-
eenkomen met 11.7%.

Gewicht der stof in milligr.	Duur der proef.	Spanning in m.m.	Volumen van den damp in c.c.	Waterverlies in %.	Quantiteit water in het zout.	Quant. water noodig om het vacuum te vullen tot 385.8 m.m.
34.7	1 ^b	57.86	88.4	11.47	4.1 m.g.	26.3 m.g.
70.6	1 .5	106.39	98.3	11.50	8.3 "	29.2 "
136.0	1 .30	178.44	112.6	11.48	15.9 "	33.5 "
168.9	2	210.47	118.6	11.49	19.8 "	35.3 "
348.7	2	355.64	145.0	11.48	40.8 "	43.1 "
389.6	2 .5	385.77	149.9	11.53	45.6 "	

In de eerste tabel bewijzen de eerste 4 proeven wederom niets, omdat daarbij de hoeveelheid zout te gering is om het vacuum met damp tot de bij 79° behorende dissociatiespanning ($=$ of $>$ 305.41) te vullen. De spanning van proef 5 is kleiner dan die van proef 6, hoewel de duur bijna een uur meer bedraagt; trouwens de spanningen verschillen ook slechts 6 m. m.

De 6-proeven bij 100° bewijzen niets, zooals uit de laatste twee kolommen te zien is.

De derde proef namen KRAUT en PRECHT met $\text{FeSO}_4 + 7 \text{ aq.}$, waarvan zij beweren dat het zevende molecuul bij 100° nog geen merkbare spanning geeft; daarom heb ik in de voorlaatste kolom de quantiteit van 't kristalwater berekend alsof er slechts 6 mol. aanwezig waren.



Gewicht der stof in milligr.	Duur der proef.	Spanning in m.m.	Volumen van den damp in c.c.	Waterverlies in %.	Quantiteit water in het zout.	Quant. water noodig om het vacuum te vullen met damp tot 451.8 m.m.
35.3	0 ^h .50	171.7	108.4	38.20	13.8 m.g.	45.5 m.g.
62.3	1 .5	247.6	124.7	38.36	24.2 „	52.3 „
71.1	1 .5	265.2	130.2	37.71	28.0 „	54.6 „
142.8	1 .15	431.8	158.9	37.31	44.1 „	66.7 „
167.1	2 .0	478.9	167.4	38.12	65.0 „	70.2 „
200.8	2 .10	541.8	178.3	37.33		

De proeven met ijzervitriool bewijzen geen van alle iets, zooals uit de laatste kolommen blijkt. — Het verdient opmerking dat de grootste spanning 541.8 m.m. nog beneden de spanning ligt, welke WIEDEMANN als gemiddelde uit 4 waarnemingen vindt bij een lagere temp., nl. 548.9 m.m. bij 93°5, vooral in verband met de op zich zelf staande verklaring van KRAUT en PRECHT dat de door hen gevonden spanningen bij 66° en 77°5 ongeveer overeenkwamen met die van WIEDEMANN.

Behalve deze zouten zijn er door dezelfde waarnemers nog drie onderzocht.

Bij het een (H_4NMgPO_4) bestaat twijfel over het vrijkomen van ammoniak, en van de beide andere staan

slechts enkele proeven opgeteekend; over deze zal daarom niet verder gesproken worden. De behandelde zullen trouwens wel voldoende zijn om te doen inzien hoe verkeerd de conclusie is, die men bij den eersten aanblik zou willen trekken uit de regelmatige opklimming der spanningsgetallen zooals ze telkens in de derde kolom staan opgeteekend, en die werkelijk ook getrokken is door KRAUT en PRECHT. Deze toch beweren dat de dissociatiespanning van het kristalwater der zouten afhankelijk is van de hoeveelheid zout en de ruimte voor den damp.

Hiermede is alles medegedeeld wat mij bekend is met betrekking tot het onuitgemaakte vraagstuk, of de dissociatiespanning al dan niet afhangt van den ontledings-toestand.

Tot nu toe heeft men de dissociatie van die vaste stoffen, welke deels gasvormige producten leveren, bijna uitsluitend beschouwd uit het oogpunt van deze quaestie. De enkele andere gezichtspunten wil ik nu kort vermelden.

Reeds lang geleden heeft MITSCHERLICH er op gewezen dat het verschil tusschen de dissociatiespanning van een kristal en de maximumspanning van zuiver water een directe maat zou zijn voor de aantrekkingskracht van zout tot water bij die temp. Zeer terecht brengt WIEDEMANN ¹⁾ daartegen in dat deze verschillen klimmen met de temp., zoodat MITSCHERLICH's hypothese ons zou voeren tot de onaannemelijke consequentie dat de aantrekkingskracht grooter zou worden met de temp. WIEDEMANN

1) Pogg. Ann. Jubelband.

stelt geen andere berekening voor die aantrekkingskracht in de plaats, maar ontwikkelt een formule, waaruit men, de dissociatiespanning op een gegeven temp. kennende, de hoeveelheid warmte berekenen kan, die vrij wordt bij de verbinding van 1 kilo vloeibaar water met een aequivalente hoeveelheid watervrij zout tot een gekristalliseerd lichaam. Deze formule luidt:

$$W = A \frac{v_0 p_0}{a} \frac{T^2 d \log \frac{P}{P}}{dT}$$

(v_0 , p_0 volumen en druk van 1 kilo damp bij 0° , $a = 273$, p dissociatiespanning, P maxsp. van zuiver water bij de absolute temperatuur T , A cal. aeq.)

De ontwikkeling zal ik hier achterwege laten, omdat volgens WIEDEMANN zelf het practisch nut dezer formule niet groot is: de laatste factor is zeer klein (voor ZnSO_4 bij $50^\circ = 0.0028$), zoodat een kleine verandering in p een groote fout te weeg brengt. Voor de berekening van diezelfde hoeveelheid warmte heeft HORSTMANN een beteren weg ingeslagen ¹⁾. Hij gaat uit van de formule:

$$Q = AT \frac{dp}{dT} dv$$

waarin Q de hoeveelheid warmte voorstelt, noodig voor die verandering in toestand, waarbij het volumen met dv , de druk met dp en de absolute temperatuur met dT vermeerdert. Past men deze formule toe op het geval dat 1 kilo water bij T uit een gekristalliseerd zout wordt omgezet in S cub. meter damp van de dissociatiespanning p , dan is de voor dezen arbeid gebruikte warmte

$$Q = AT \frac{dp}{dT} S \dots (I)$$

¹⁾ Liebig's Annalen Supplement-Band. VIII.

omdat de volumenverandering van het zout mag waarloosd worden. Deze warmte wordt verbruikt 1°. om aan het kristal vloeibaar water te onttrekken, 2°. om het vloeibare water om te zetten in damp tot de bij T behorende dissociatiespanning. De warmtehoeveelheid sub. 2° is gelijk aan de latente warmte, waardoor 1 kilo vloeibaar water wordt omgezet in damp tot de bij T behorende maximumspanning van zuiver water, plus de hoeveelheid warmte noodig om dit volumen te vergrooten totdat de dissociatiespanning is bereikt. Noemt men de warmtehoeveelheid sub. 1°, die de verbindingswarmte van het kristalwater voorstelt, q ; de latende warmte λ ; de maximumspanning van zuiver water P , en het volumen, dat het bij die spanning inneemt, S , dan is

$$Q = q + \lambda + A \frac{1}{2} (P + p) (s - S) \dots \dots \dots (II)$$

Want bij het vergrooten van het volumen damp kan men met benadering aannemen dat de geheele uitzetting plaats heeft onder een druk, die het gemiddelde is tusschen de maximumspanning van zuiver water en de dissociatiespanning; ook mag men hierbij onderstellen dat de waterdamp zich gedraagt als een permanent gas, zoodat slechts uitwendige arbeid bij die volumenverandering wordt verricht.

De pomp-barometer is in staat de voor de berekening van I noodige grootheden T , $\frac{dp}{dT}$ en S met tamelijk groote nauwkeurigheid te meten, zooals later blijken zal. De verbindingswarmte q kan dan uit II berekend worden.

HOOFDSTUK III.

ONDERZOEK VAN EENIGE KRISTALWATERHOUDENDE ZOUTEN.

De voor dit onderzoek gebruikte toestel komt in hoofdzaak overeen met den pomp-barometer, zooals deze beschreven is in Hoofdstuk I, en wel in dien vorm waarin hij geschikt is voor gassen, welke dicht bij het condensatiepunt zijn. — In de volgende punten wijkt hij daarvan af. Het buisje N (Fig. VII), dat nog beneden den waterspiegel in schuine richting uit den verwarmingsbak moet treden, is in werkelijkheid een rechtopstaande buis, die 1 d.m. boven den deksel uitsteekt. Hieraan is het euvel verbonden dat bij het uitpompen de damp zich in het uitstekende gedeelte voor een klein deel condenseert — groot genoeg evenwel om de weging der uitgedreven dampen onjuist te maken. Daarom verschilt het gebruikte droog- en absorptieapparaat in zooverre van fig. VII α , dat de weegbuisjes vervangen zijn door een glazen buis, zoodat de bepaling van het uitgedreven water op een veel omslachtiger manier moet geschieden. Bij elken pompslag wordt nl. kraan A in stand III gesteld, waarna het volumen, de temperatuur en de druk van den damp worden gemeten. — Telkens wordt ook met een penneschaacht de aanslag in de buis weggeveegd.

Hoewel de bezwaren, verbonden aan een verandering van den toestel in den aangeduiden zin, niet onoverkomelijk zijn, bleken zij toch zoo groot dat voorloopig deze zeer wenschelijke verbetering achterwege moest blijven.

Om het overzicht te bekorten is er in hoofdstuk I geen melding van gemaakt dat het gedeelte van de caoutchoucslang bij I vervangen is door een gebogen glazen buis; deze buis, die bij groote negatieve spanningen het dichtslaan der slang voorkomt, doet tevens dienst als stille verklikker van hetgeen in die slang geschiedt. Het vastsnoeren met koperdraad is bij het stukje caoutchoucslang, dat de glazen buis aan II verbindt, niet voldoende geacht: de aanhechtpunten zijn met geklopte menie en het caoutchouc met menieverf bestreken.

De inrichting van het schuifstuk zal wel duidelijk zijn uit de dwarse doorsnede in fig. III, wanneer men daarbij opmerkt dat a de paal is, welke aan een muur is vastgespijkerd, en cd een ijzeren band, die met behulp van de schroef e de houten klos f, waarin het observeerglas hangt, tegen de paal vastklemt.

Aan de beschrijving van het glazen kraanstuk dient nog het volgende toegevoegd te worden. Buiten den verwarmingsbak wordt de glaskraan gedraaid door twee ijzeren hefboomen (fig. II R R), die geleed zijn aan een rond stukje ijzer (Q), hetwelk een achtkantige opening heeft, juist passende over het uit zijn huis stekende gedeelte van de glaskraan. De hefboomen gaan door twee openingen van een dwarslegger (T), die op de randen van den verwarmingsbak rust; aan het uitstekende gedeelte van elk loopt een moertje (S) langs een fijnen schroefdraad, waardoor de uiterste standen van de kraan kunnen bepaald worden. — De kraan is gedompeld in een kwikzakje van caoutchouc, omgeven van linnen; dit hangt van

boven aan een houten ring, door metaaldraden aan den dwarslegger bevestigd; van onderen is het met ijzerdraad om de glazen buis vastgesnoerd.

De kraan en de geslepen mond van het fleschje worden gesmeerd met een mengsel van olie en witte was. Boven 60° is dit mengsel zoo vloeibaar dat het uitgedreven wordt en de kraan zich vastzet; er bestaat bijna geen twijfel dat dit bezwaar uit den weg te ruimen zou zijn door een hooger smeltende wassoort.

Voordat kan overgegaan worden tot de beschrijving van de eigenlijke proeven, dienen eerst enkele voorloopige werkzaamheden vermeld te worden.

1. CALIBRAGE VAN GASKLOK, ENZ.

De inhoud van het stoffleschje, van de verdeelingen der gasklok- en van de buis die beide verbindt, moet nauwkeurig bepaald worden om de ruimte te kennen waarin zich de damp kan ontwikkelen. — De inhoud van de gasklok heeft ook dienst bewezen bij de bepaling van den uitgedreven waterdamp. — Zij is op de gewone wijze gecalibreerd, nog voordat zij in het ijzeren hulsel werd vastgezet; de inhoud van het maatglasje voor het kwik was 8.354 c.c. Met behulp van de graphische methode kan de inhoud tot een willekeurige afdeeling van de gasklok bepaald worden.

Inhoud van stoffleschje en buis werden op later te vermelden wijze bepaald.

2. VERGELIJKING DER THERMOMETERS.

In den verwarmingsbak fig. IX hangen drie in m. m. verdeelde thermometers, waarvan de onderling vergelijk-

bare schalen gemaakt zijn naar denzelfden normaalthermometer van KEW.

Zoowel vóór als na het maken dezer schalen, waartoe ettelijke dagen vereischt werden, zijn de beide vaste punten van den normaalthermometer met groote nauwkeurigheid bepaald. Daar deze slechts in geheele graden is verdeeld, werd met behulp van den cathetometer eenige malen de afstand gemeten van de beide deelstrepen waartusschen zich het kwik bevond bij het kookpunt of bij het vriespunt; daarna werd in beide gevallen de afstand van de kwikkolom tot de deelstreep eenige malen gemeten: uit de verhouding van de gemiddelden dezer getallen kan dan berekend worden een hoeveelste gedeelte van een graad kook- en vriespunt van 100 en 0 afwijken.

Dat deze afwijking in die dagen weinig is veranderd blijkt uit de volgende cijfers:

	Vóór het gebruik.	Na het gebruik.
Afw. van vriespunt	0.143	0.112
„ „ kookpunt	0.132	0.141

Met inachtneming van de gemiddelden dezer afwijkingen komt men tot de volgende formule voor den normaalthermometer:

$$T = (t + 0.137) \frac{1}{1.0001}$$

In een houten hanger werden nu de drie thermometers met den normaal-thermometer opgehangen midden in den verwarmingsbak, en terwijl de temperatuur van de watermassa zeer langzaam steeg werden de drie thermometers elk tweemaal, en de normaalthermometer driemaal afgelezen, telkens om 5 graden. De volgorde dezer aflezingen was zoo, dat men, de gemiddelden nemende, de fout elimineerde welke veroorzaakt werd door de kleine

temperatuursverhooging gedurende den tijd der waarnemingen.

Tot contrôle werden nu nog twee reeksen van waarnemingen gedaan bij constante temperaturen. Daar deze arbeid veel tijdroovender is dan de voorgaande, bestaan deze reeksen hoogstens uit 10 waarnemingen.

Met behulp dezer drie reeksen is voor elken thermometer een schaal gemaakt, met interpolaties voor elke m. m. afdeeling.

De onderling vergelijkbare thermometers werden nu in verschillende deelen van den waterbak geplaatst om te zien of de temperatuur gelijkmatig verdeeld was.

N ^o . 1	N ^o . 2.	N ^o . 3.
73.2 = 20°.03	70.8 = 20°.03	65.0 = 20°.04
104.0 = 32 .20	100.0 = 32 .20	92.4 = 32 .17
123.4 = 39 .82	119.0 = 40 .0	110.0 = 39 .86
137.0 = 45 .13	131.4 = 45 .24	121.9 = 45 .16
150.0 = 50 .25	143.6 = 50 .36	133.3 = 50 .30
165.3 = 56 .36	158.0 = 56 .42	147.0 = 56 .50

Wanneer men bedenkt dat bij absoluut gelijkmatige temperatuur toch nog verschillen van $\frac{1}{10}$ graad te wachten zijn wegens de gemiddelde fout der thermometerschalen, dan is de overeenkomst zeker zeer voldoende.

Doch niet langen tijd mocht ik mij verheugen over de met zooveel moeite verkregen vergelijkbare schalen. Ongelukkigerwijze waren de thermometers pas kort geleden vervaardigd; spoedig begonnen zij uit elkaar te loopen, en nu na een jaar wijst N^o. 3 een halven graad lager dan N^o. 1 en een vollen graad lager dan N^o. 2 aan. Met meer kans van slagen zou nu de arbeid kunnen herhaald worden, doch daartoe ontbreekt mij de tijd.

3. HET IN ORDE BRENGEN VAN DEN TOESTEL.

Dit geschiedt op de volgende wijze:

De eerste operatie heeft ten doel alle ruimten die met kwik zullen gevuld worden van tamelijk drooge lucht te voorzien, en tevens die wanden waarmede het kwik in aanraking zal komen, grootendeels van de aanhangende vochtigheid te bevrijden. — Dit doel wordt bereikt door gedurende 24 uren een langzamen stroom drooge lucht uit de chloorealciumbuizen door de gasklok, de caoutchoucslang en de kwikflesch te laten gaan. Hiertoe behoeft slechts het verband bij V (fig. VII) te worden verbroken, kraan C geopend en kraan A in stand I gezet te worden, terwijl de kwikflesch in verbinding wordt gebracht met een druppelaspirator.

Nu kan de kwikflesch en vervolgens de geheele pompbarometer met het boven 100° gedroogde kwik gevuld worden. Met groote omzichtigheid moet men het kwik uit de flesch in de slang laten vloeien, opdat zich hierin geen groote luchtbellcn verzamelen.

Wanneer de noodige hoeveelheid kwik in den toestel is, wordt geklaard water in den verwarmingsbak overgeheveld, en deze verhit evenals het zandbad met het luchtreservoir.

Eenige malen wordt nu de kwikflesch op en neer geschoven, opdat de luchtbellcn tusschen het kwik en de wanden zich kunnen verzamelen in de gasklok. Daarna begint de tweede drooging van dat gedeelte van den toestel, hetwelk dienen moet als vacuum, nl. de gasklok en het stoffleschje. Daartoe worden beide eenige malen beurtelings luchtledig gepompt en met drooge warme lucht gevuld, een zeer tijdroovende bewerking, die slechts hierin verschilt van het uitpompen van waterdamp, zoo

als in Hoofdstuk I is beschreven, dat nu door het om-draaien van kraan A ook het stoffleschje telkens van drooge warme lucht wordt voorzien. — Wanneer de pomp-barometer met den gewonen barometer moet vergeleken worden is het niet voldoende dat de lucht in het reservoir alleen door chloorcaesium gedroogd wordt; in dit geval wordt er tusschen kraan C (fig. VII) en het reservoir een u-vormig buisje met stukjes natrium ingelascht: de laatste sporen waterdamp worden in het boven 100° verhitte reservoir gedestilleerd naar het koude u-vormige buisje, en daar door het natrium vastgehouden.

Wanneer de toestel in orde gebracht is wordt een derde gedeelte van het water uit den verwarmingsbak geheveld, zoodat het stoffleschje boven het water uitsteekt. Dit wordt met drooge lucht gevuld, om het van den pomp-barometer te kunnen afnemen. Daarna wordt het zout tamelijk fijn gewreven, zoodat het een losse massa vormt, en in twee deelen verdeeld. De eene helft dient voor de waterbepaling van het zout, de andere wordt in het gewogen stoffleschje gedaan, waarvan een tweede weging de hoeveelheid zout doet kennen. Nadat het stoffleschje op zijne plaats is teruggebracht wordt het door drie pompslagen luchtledig gemaakt, en zoodra de waterbak wederom geheel gevuld en op nieuw tot 60° gebracht is, volgen nog twee of drie pompslagen. Door deze laatste slagen wordt het zout bevrijd van het aanhangende water, doch tegelijkertijd gaat ook een weinig kristalwater verloren, zoodat het onderzoek niet uitgaat van het nulpunt van ontledingstoestand.

Hierna wordt de pomp in barometer veranderd om de spanningen op verschillende temperaturen te meten. Zoo-

dra de begeerde temperatuur is bereikt worden om de 10 minuten een der drie thermometers met een kijker, en de top van de kwikzuil aan den cathetometer afgelezen. Zoo dra de drie laatste cathetometeraflezingen op en neer gaan wordt de spanning als constant beschouwd; de hiertoe vereischte tijd loopt zeer uiteen, van $\frac{3}{4}$ —4 uur. Dan wordt langs den cathetometer het verschil der kwikniveaux in gasklok en observeerglas gemeten, en de barometerhoogte afgelezen. Voor de noodige correcties moeten nu nog de beide andere thermometers in den waterbak, de kamertemperatuur en de afdeeling van de gasklok tot waar de kwiktop reikt, worden waargenomen.

Als dissociatietemperatuur wordt het gemiddelde genomen van de thermometers bij het stoffleschje en bij het bovengedeelte van de gasklok. Voor de berekening der dissociatiespanning wordt gebruik gemaakt van de volgende formule:

$$S = H - (L + L') + \alpha (Lt + L't' - Ht')$$

waarin H de barometerstand, L het verwarmde gedeelte van den kwikkolom in de pomp-barometer, L' het niet verwarmde, t de temperatuur van den thermometer bij het benedeneinde van de gasklok, t' de kamertemperatuur en α het verschil der uitzettingscoëff. van koper en glas voorstelt.

Gedurende de waarneming der kamertemperatuur wordt slechts zorg gedragen dat deze weinig verandert, en het roertoestel wordt in werking gesteld.

Bij de volgende waarnemingen wordt beneden 40° de temperatuur constant gehouden door de beide gaslampen, die het water op de temperatuur hebben gebracht, te verwisselen tegen een aantal nachtpitjes die onder den mantel en den bodem van den waterbak worden geplaatst; daarboven bewijst de gemodificeerde kwikregulator denzelfden dienst.

De waarnemingen van de dissociatiespanningen der kristallen zijn verdeeld in seriën. Tot eenzelfde serie behooren de spanningen, gemeten bij klimmende temperaturen en bij ongeveer gelijken ontledingstoestand van het zout. De spanningen der verschillende seriën bij gelijke temperatuur doen het verloop kennen der dissociatiespanningen bij opeenvolgende ontledingstoestanden.

De waarnemingen der eerste serie zijn bovendien ingedeeld in een α en β rij. Dit heeft betrekking op verschillende standen van het observeerglas, terwijl alle overige omstandigheden dezelfde zijn: α beduidt den hoogsten en β den laagsten stand. Hierdoor is het mogelijk de dissociatiespanningen te meten bij zeer kleine veranderingen in ontledingstoestand. Neemt men aan dat deze kleine veranderingen geen merkbaren invloed uitoefenen op de dissociatiespanning, dan geeft de vergelijking der α en β rij een goede contrôle voor mijne proeven aan de hand: bijv. overgebleven lucht zou zich spoedig doen gevoelen.

Na de eerste serie wordt een hoeveelheid waterdamp uitgepompt, ongeveer gelijk aan die welke vóór de eerste serie verwijderd is. Tusschen de volgende seriën wordt een veel grootere hoeveelheid water aan het zout onttrokken ¹⁾. De beschrijving van dit pompen is reeds gegeven op pag. 7, maar hieraan moet de volgende opmerking worden toegevoegd. Wanneer de stijgende kwikzuil de lucht naar het reservoir terugdrijft, worden kleine hoeveelheden lucht tusschen den glanswand en het kwik opgesloten. Het meest radikale middel tegen deze bron van

1) In tegenstelling met alle anderen, die de kistalwaterhoudende zouten in verschillende ontledingstoestanden hebben onderzocht door uit te gaan van verschillende hoeveelheden stof, heb ik datzelfde doel bereikt door aan eenzelfde hoeveelheid het water bij gedeelten te onttrekken; deze laatste methode is analoog met die, waarop DEBRAY koolzure kalk heeft onderzocht.

fouten is voorzeker na elken pompslag kraan A in stand III te stellen, de luchtbelllen te verzamelen in de gasklok, ze tot een zeer klein volumen saam te persen en dan uit te drijven, doch dit zou een zeer tijdroovend middel zijn. Daarom wordt dit slechts toegepast na den laatsten pompslag; de zeer kleine hoeveelheid lucht, die in het stof-feschje is gekomen telkens wanneer dit met de gasklok in communicatie werd gebracht, wordt verwijderd door een enkele maal aan die lucht de gelegenheid te geven om zich te verbreiden in diezelfde gasklok, nadat daaruit de luchtbelllen zijn verdreven.

Na deze inlichtingen meen ik te kunnen overgaan tot de beschrijving van elke proef in 't bijzonder.

TABEL I.

TABEL II.

TABEL III.

EERSTE SERIE.			TWEEDE SERIE.			α en β rij.	
Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn B	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn B.	α .	β .
17 ^o .2	3.2 m.m	3.2 m.m	20 ^o .1	5.1 m.m.	4.5 m.m.	3.2 m.m.	4.3 m.m.
29 .8	10.9 „	10.9 „	40 .6	24.3 „	23.8 „	bij 17 ^o .2	bij 16 ^o .9
36 .2	17.7 „	17.5 „	44 .0	30.0 „	30.1 „		
40 .2	23.1 „	23.2 „	55 .4	63.0 „	63.5 „	10.9 m.m.	11.0 m.m.
44 .9	32.1 „	32.0 „				bij 29 ^o .8	bij 29 ^o .9
50 .3	46.1 „	45.9 „				32.1 m.m.	31.9 m.m.
55 .5	63.8 „	63.9 „				bij 44 ^o .9	bij 44 ^o .7

TABEL IV.

Overblijvend water uitgedrukt in mol. aq.	Aantal pomp-slagen.	Uitgepompt water uitgedrukt in milligr.	Serie.	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn B.
Tusschen 6 aq. en 4 aq.	3 2	Ontbrek. wat. = 113 Uitgep. vóór I = 25 „ „ II = 29 Totaal = 167				
Tusschen 4 aq. en 3 aq.	12	vóór Serie III = 132 Totaal = 299	III.	51 ^o .6 55 .4	50.1 m.m. 63.4 „	50.0 m.m. 63.5 „
Tusschen 3 aq. en 2 aq.	16	vóór Serie IV = 183 Totaal = 482	IV.	51 ^o .7 54 .0	51.0 m.m. 58.8 „	50.5 m.m. 85.4 „
Tusschen 2 aq. en 1½ aq.	10	vóór Serie V = 126 Totaal = 608	V.	50 ^o .9	37.2 m.m.	47.7 m.m.
Tusschen 1½ aq. en 1 aq.	4 8	vóór Serie VI = 11 Totaal = 619 vóór Serie VII = 5 Totaal = 624	VI. VII.	49 ^o .6 51 .6 50 ^o .8 52 .2	15.1 m.m. 16.4 „ 16.6 m.m. 18.0 „	43.9 m.m. 50.0 „ 47.4 m.m. 52.1 „

PROEF MET $\text{SrCl}_2 + 6 \text{AQ}$.

De waterbepaling van het zout geeft

	gram,	
zout vóór verhitting	=	1.9389
„ na „ tot 110°	=	1.2609
	kristalwater =	0.6780 = 34.9%
	De theoretische hoeveelheid is =	50.3%

In het stoffleschje werd gedaan 2.0429 gram zout, waarin dus 715 milligram water zich bevindt, zoodat aan de 6 aq. 113 milligrammen ontbreken.

De tweede kolom van Tabel I bevat de spanningen der eerste serie, gemeten bij de corresponderende temperaturen in de eerste kolom; met behulp van deze getallen is de kromme lijn geconstrueerd, waarvan een afbeelding op $\frac{1}{5}$ der ware grootte is gegeven in B (teekening I).

De getallen van de derde kolom, die uit deze kromme zijn afgeleid, doen zien dat deze goed voldoet.

Uit Tabel II, waarin de spanningen der tweede serie met die welke uit B zijn afgeleid vergeleken worden, blijkt dat mijne resultaten niet anders geweest zouden zijn, indien ik van het nulpunt van ontledingstoestand was uitgegaan.

Tabel IV, waarvan de inrichting wel zonder nadere omschrijving duidelijk zal zijn, geeft een overzicht van de spanningen der volgende seriën. Uit de vergelijking van de beide laatste kolommen volgt dat de dissociatiespanning niet verandert bij de seriën III en IV; bij de vijfde, zesde en zevende serie is de gemeten spanning veel geringer dan die welke uit B kan worden afgelezen, hoewel bij de beide laatste seriën de spanning wederom constant schijnt te worden. Om de betrekking tusschen dissociatiespanning en ontledingstoestand beter te doen uitkomen heb ik, zooals in teekening II, III, IV en V is afgebeeld, de spanning bij 50°.9 kunnen vinden door gebruik te maken van de gegevens, welke de derde, vierde, zesde en zevende serie opleveren. Hierdoor is het mogelijk de lijn B' in teekening X te trekken, waarvan de ordinaten de spanningen bij 50°.9 en de abscissen de milligrammen uitgepompt water voorstellen.

De contrôleproeven in Tabel III bewijzen dat de invloed van overgebleven lucht of niet tot het kristal behoorend water binnen de waarnemingsfouten blijft.

Tot contrôle van het uitgepompte water is het stoffeschje met het zout vóór en na de proef gewogen; het verschil moet overeenkomen met het laatste totaal in de derde kolom van Tabel IV, verminderd met de hoeveelheid ontbrekend water.

	gram.
Stoffeschje + zout vóór de proef	= 18.4005
" " na " "	= 17.8480
	0.5525
	gram.
Totaal	= 0.624
Ontbrekend	= 0.113
	0.511

Alle kromme lijnen, welke in teekening I staan afgebeeld, zijn oorspronkelijk op een nauwkeurig in m.m. verdeeld papier getrokken langs een stalen veer, die in een houten raam beweegbaar is en door zijden koorden in willekeurige bochten kan gesteld worden.

De zijden koorden worden met behulp van houten sleutels gespannen evenals de snaren van een viool. Fig. IX zal wel de inrichting van dezen teekenmal duidelijk maken.

TABEL I.

TABEL II.

TABEL III.

EERSTE SERIE.			TWEEDE SERIE.			α en β rij.	
Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn C.	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn C.	α .	β .
19 ^o .8	5.3 m. m.	5.2 m. m.	42 ^o .1	28.9 m. m.	25.6 m. m.	5.3 m. m.	5.1 m. m.
26 .9	9.1 „	9.1 „	46 .1	36.5 „	33.5 „	bij 19 ^o .8	bij 19 ^o .8
34 .7	15.7 „	15.7 „	50 .1	46.2 „	43.7 „		
44 .1	29.8 „	29.3 „	54 .1	58.2 „	55.8 „	39.2 m. m.	38.6 m. m.
48 .3	39.2 „	38.7 „				bij 48 ^o .3	bij 48 ^o .3
52 .9	52.3 „	52.2 „					

TABEL IV.

Overblijvend water uitgedrukt in mol. aq.	Aantal pomp-slagen.	Uitgepompt water uitgedrukt in milligr.	Serie.	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn C.	Gevonden uit lijn D.
Tusschen 5 aq. en 4 aq.	2	vóór Serie I = 20					
	2	„ Serie II = 18					
		Totaal = 38					
Tusschen 4 aq. en 3 aq.	16	vóór Serie III = 163	III.	49 ^o .8	45.7 m. m.	42.8 m. m.	
		Totaal = 201					
Tusschen 4 aq. en 3 aq.	16	vóór Serie IV = 160	IV.	49 ^o .1	44.6 m. m.	40.8 m. m.	
		Totaal = 361		52 ^o .8	55.2 „	51.7 „	
Tusschen 3 aq. en 2 aq.	16	vóór Serie V = 152	V.	49 ^o .3	42.3 m. m.	41.4 m. m.	
		Totaal = 513		52 ^o .0	50.3 „	49.2 „	
Tusschen 3 aq. en 2 aq.	16	vóór Serie VI = 63	VI.	49 ^o .8	28.2 m. m.	42.8 m. m.	27.9 m. m.
		Totaal = 577					
Tusschen 3 aq. en 2 aq.	16	vóór Serie VII = 77	VII.	51 ^o .8	34.2 m. m.	48.5 m. m.	31.8 m. m.
		Totaal = 654					
Tusschen 2 aq. en 1 aq.	24	vóór Serie VIII = 75	VIII.	52 ^o .0	34.6 m. m.	49.2 m. m.	32.4 m. m.
		Totaal = 729		53 ^o .9	39.3 „	55.1 „	36.8 m. m.
Tusschen 2 aq. en 1 aq.	36	vóór Serie IX = 133	IX.	53 ^o .6	38.3 m. m.	54.2 m. m.	36.0 m. m.
		Totaal = 862					
Tusschen 2 aq. en 1 aq.	36	vóór Serie X = 156	X.	53 ^o .0	32.1 m. m.	52.4 m. m.	34.6 m. m.
		Totaal = 1018					
Tusschen 2 aq. en 1 aq.	15	vóór Serie XI = 35	XI.	53 ^o .6	4.4 m. m.	54.2 m. m.	
		Totaal = 1053					

PROEF MET $\text{CuSO}_4 + 5 \text{AQ.}$

Dit zout kan beschouwd worden als in 't bezit van al zijn kristalwater, want

	gram.	
zout vóór verhitting	=	1.8657
" na " tot 210°	=	1.1497
		0.7160 = 38.3%

Theoretische hoeveelheid = 36.1% ¹⁾.

In den toestel komt 3.8248 gram., waarin 1380 milligr. water.

Het uitgedroppte water wordt gecontroleerd evenals bij de vorige proef:

	gram.	
Stoffeschje + zout vóór de proef	=	20.1825
" " na " "	=	19.1045
		1.0780
		Totaal = 1.053

De Tabellen zijn eveneens ingericht als voren. Uit de eerste serie is de kromme C afgeleid. Daar zoowel bij

¹⁾ Men bedenke dat het mij, vooral in het begin te doen was den ontledingstoestand slechts ongeveer te bepalen.

de tweede als bij de derde, vierde en vijfde serie alle spanningen grooter zijn dan die welke uit C zijn afgeleid, mag men dit niet aan waarnemingsfouten toeschrijven; het kan zijn dat het zout niet genoeg is fijngewreven, zoodat bij de eerste verwarming de ware maximumspanning niet te voorschijn is gekomen.

Uit Tabel IV ziet men dat tot aan de zesde serie de spanningen gelijk blijven aan die van de eerste serie; van de zesde tot elfde serie komen de spanningen veel meer overeen met die, welke uit kromme D zijn afgeleid. Deze kromme, waarover later gesproken zal worden, behoort aan $U_2(SO_4)_3 + 3 \text{ aq.}$ Bij de elfde serie daalt de spanning tot 4 m.m.

Hier is het niet mogelijk evenals bij 't vorige zout, een lijn te construeeren, die de spanningen bij een zelfde temperatuur en verschillende ontledingstoestanden voorstelt, omdat meer dan een serie slechts uit één waarneming bestaat. Maar toch kunnen mijne waarnemingen door de schematische kromme C' (teekening X) worden voorgesteld.

Men mag namelijk aannemen, dat bij 50° de spanning van $CuSO_4 + 5 \text{ aq.}$ zoolang gelijk is aan 42 m.m. (afgeleid uit C) tot 513 milligrammen zijn uitgepompt, en dat de spanning daarna gelijk wordt aan 28.3 m.m. (afgeleid uit D); deze blijft dan bestaan totdat 1018 milligrammen zijn verdwenen, waarbij zij tot 4 m.m. gedaald is.

Het is niet mogelijk mijne uitkomsten te vergelijken met die van NAUMANN, omdat 54° de hoogste temperatuur is waarbij ik de spanning heb waargenomen; uit het tweede hoofdstuk zal men zich herinneren dat slechts die spanningen, welke NAUMANN bij 78° in de zesde proef heeft gemeten, als maximumspanningen mogen beschouwd worden.

Zoowel het kopersulfaat als de beide volgende zouten heb ik te danken aan de bereidvaardigheid van den Heer M. J. VAN DER STAR, Amanuensis aan het Chemisch Laboratorium.

TABEL I.

TABEL II.

EERSTE SERIE.			TWEEDE SERIE.		
Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn D.	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn D.
29° 3	6.5 m. m.	5.8 m. m.	15° 7	4.9 m. m.	—
35 .1	10.1 „	9.8 „	33 .6	12.8 „	8.7 m. m.
40 .5	14.9 „	14.5 „	41 .5	19.2 „	15.6 „
45 .6	21.6 „	21.0 „	45 .4	23.5 „	20.7 „
50 .3	28.5 „	28.8 „	49 .6	28.9 „	27.6 „
53 .2	34.6 „	35.1 „			

TABEL IV.

Overblijvend water nitgedrukt in mol. aq	Aantal pomp-slagen.	Uitgepompt water nitgedrukt in milligr.	Serie.	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn D.
		Aanhangend water 1) = — 111				
	4	Uitgepompt vóór Serie I = 68				
	2	vóór Serie II = 10				
		Totaal = — 33				
Tusschen 3 en 2 mol. aq.	6	vóór Serie III = 50	III.	52° 0	30.8 m. m.	32.3 m. m.
		Totaal = 17		50 .8	29.2 „	29.8 „
Tusschen 2 en 1½ mol. aq.	6	vóór Serie IV = 49	IV.	52° 1	30.2 m. m.	32.6 m. m.
		Totaal = 66		50 .6	27.7 „	28.2 „
Tusschen 1½ en 1 mol. aq.	8	vóór Serie V = 56	V.	52° 1	30.3 m. m.	32.6 m. m.
		Totaal = 122				
Tusschen 1½ en 1 mol. aq.	7	vóór Serie VI = 28	VI.	51° 5	15.6 m. m.	31.2 m. m.
		Totaal = 150		49 .7	15.1 „	27.7 „
Tusschen 1½ en 1 mol. aq.	6	vóór Serie VII = 18	VII.	51° 7	15.5 m. m.	31.7 m. m.
		Totaal = 168		50 .1	14.5 „	28.5 „
Tusschen 1½ en 1 mol. aq.	4	vóór Serie VIII = 7	VIII.	52° 8	3.6 m. m.	34.1 m. m.
		Totaal = 175		50 .6	4.5 „	29.5 „

1) Het aanhangende water moet negatief in rekening gebracht worden, opdat de eerste en derde kolom met elkaar correspondeeren.

PROEF MET $U_2 (SO_4)_3 + 3 Aq.$

Het procentgehalte water in het zout is slechts voor dat gedeelte bepaald, hetwelk bij 100° verdwijnt:

Zout vóór verhitting	gram.	= 1.0077
" na " tot 110°		= 0.9097
		0.0980 = 9.7%

Dit komt overeen met 3 aq. en dus in 't geheel met 4 aq., omdat het laatste molecule eerst op veel hooger temperatuur ontwijkt.

Theoretisch wordt verschillend opgegeven, doch het meest waarschijnlijk is:

(BERZELIUS en PÉLIGOT) 2 aq. (in 't geheel 3) = 6.4%

De hoeveelheid zout waarmede de toestel werd voorzien bedroeg 2.7243 gram.

De kromme D''' die uit de waarnemingen der eerste serie van deze hoeveelheid is geconstrueerd, verloopt zoodanig dat men daaruit besluiten mag tot de aanwezigheid van aanhangend water, hetwelk zich bij lagere temperatuur veel sterker doet gevoelen dan bij hogere. — De mogelijkheid daartoe bestond, daar het zout pas uit-

gekristalliseerd en niet goed gedroogd was. — Het schijnt mij daarom toe dat het Uraansulfaat slechts 3 moleculen aq. heeft, terwijl het overblijvende molecule aq. niet tot het zout behoort. Wanneer ik de kromme D'' dadelijk na afloop der waarnemingen had getrokken, niets zou eenvoudiger geweest zijn dan 1 molecule water uit te pompen en op nieuw de eerste serie te beginnen. De proef was evenwel reeds te ver gevorderd, zoodat ik het volgende hulpmiddel te baat moest nemen: de tabel I en de daaruit afgeleide kromme D te ontleenen aan een andere hoeveelheid zout.

Uit tabel II blijkt dat de tweede serie ook nog aan den invloed van het aanhangende water blootstaat, omdat de verschillen der twee laatste kolommen bij lagere temperatuur grooter zijn dan bij hoogere. — Dat de derde, vierde en vijfde serie van het oorspronkelijk zout voldoende overeenkomen met de getallen uit D gevonden, zooals men uit tabel IV kan zien, pleit zeker wel voor de methode van mijn onderzoek.

Evenals bij $\text{SrCl}_2 + 6 \text{ aq.}$ zijn uit de waarnemingen van serie III, IV, VI, VII en VIII de spanningen gevonden bij $52^{\circ}.1$, waaruit de kromme D' (teekening X) geconstrueerd is.

Voor contrôle van het uitgepompte water dient:

Stoffleschje + zout vóór de proef	=	19.0803
„ „ na „	=	18.7898
		0.2905 gram.

Totaal = 175

Te veel water = 111

286 milligr.

Uit deze proef wordt het duidelijk hoezeer men op zijne hoede moet zijn voor het aanhangend en opgesloten water.

Wel is waar toont het verloop der kromme lijn dit water spoedig genoeg aan, en is het zelfs bij mijn toestel niet eens noodig een nieuwe hoeveelheid zout te nemen, zooals het geval is bij de proeven welke door anderen genomen zijn. Maar toch acht ik het veiliger den raad van WIEDEMANN te volgen om bij dergelijke proeven steeds uit te gaan van een weinig verweerde kristallen.

TABEL I.

TABEL II.

TABEL III.

EERSTE SERIE.			TWEEDE SERIE.			α en β rij.	
Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn E.	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn E.	α .	β .
25 ^o .7	2.9 m.m.	2.1 m.m.	18 ^o .4	2.6 m.m.	—	2.9 m.m.	2.8 m.m.
29 .2	4.0 „	4.1 „	29 .0	3.9 „	3.0 m.m.	bij 25 ^o .7	bij 25 ^o .8
*50 .9	29.2 „	28.9 „	43 .9	14.1 „	16.5 „	3.9 m.m.	3.9 m.m.
*51 .9	32.5 „	31.2 „	52 .8	33.8 „	33.4 „	bij 29 ^o .2	bij 29 ^o .3
53 .1	34.1 „	34.2 „				2.6 m.m.	1.8 m.m.
*53 .1	34.2 „	34.2 „				bij 18 ^o .4	bij 18 ^o .1
*54 .0	36.9 „	36.6 „					
*55 .5	41.8 „	41.6 „					

TABEL IV.

Overblijvend water uitgedrukt in mol. aq.	Aantal pomp-slagen.	Uitgepompt water uitgedrukt in milligr.	Serie.	Temp.	Gemeten spanning.	Gevonden uit lijn E.
Tusschen 2 aq. en 1 aq.	2	vóór Serie I = 16				
	2	„ Serie II = 11				
		Totaal = 27				
	6	vóór Serie III = 36	III.	52 ^o .8	35.5 m.m.	33.4 m.m.
		Totaal = 63				
	9	vóór Serie IV = 62	IV.	53 ^o .6	37.7 m.m.	35.5 m.m.
		Totaal = 125				
12	vóór Serie V = 80	V.	56 ^o .7	45.5 m.m.	45.5 m.m.	
	Totaal = 205					
7	vóór Serie VI = 48	VI.	53 ^o .7	38.8 m.m.	35.7 m.m.	
	Totaal = 253					
15	vóór Serie VII = 193	VII.	52 ^o .7	34.3 m.m.	33.1 m.m.	
	Totaal = 446					

PROEF MET $\text{BaCl}_2 + 2 \text{AQ}$.

Bij deze proef, die de oudste der vier is, bleef de bepaling van het watergehalte achterwege. De toestel werd voorzien met 8.1428 gram van het zout, waarin 1197 milligram kristalwater, indien men de theoretische waarde in rekening brengt.

De waarnemingen van de eerste serie van de oorspronkelijke hoeveelheid zout waren niet voldoende om daaruit een kromme lijn af te leiden; daarom zijn er aan toegevoegd de waarnemingen, welke met een kruisje in tabel I zijn aangeduid, en welke afkomstig zijn van een andere hoeveelheid zout. Dat deze met de vorige door de kromme E (teekening I) vereenigd kunnen worden spreekt ten gunste van de juistheid der waarnemingen.

De lijn E' (teekening X) is schematisch evenals die van $\text{CuSO}_4 + 5 \text{aq}$.

CONTRÔLE-PROEVEN.

Voor de Contrôleproeven is het noodig den inhoud te bepalen van het stoffleschje + het buisje waardoor dit aan de gasklok is bevestigd.

Dit is geschied door den toestel zelf, die als volumemeter is gebruikt.

Op constante temperatuur werd de spanning van de drooge lucht die zich in den toestel bevond, gemeten bij twee verschillende standen van het observeerglas. In de vergelijking

$$H (V + x) = h (v + x)$$

beduidt V het volumen van de gasklok bij den laagsten stand van het kwik, en H den daarbij behoorenden druk, v en h dezelfde grootheden bij den hoogsten stand van 't kwik, en x het volumen van het stoffbuisje. Nu is

$$V = 150.8, \quad v = 96, \quad H = 353.2, \quad h = 523.8,$$

dus $x = 17.5$ c. c.

CONTRÔLEPROEF I.

Deze heeft ten doel de hoedanigheid van den toestel als luchtpomp te beproeven.

De spanning van de drooge lucht in stoffleschje en gasklok was

$$754.7 \text{ m. m.} = S_1$$

Dat gedeelte van de lucht hetwelk zich in de gasklok bevond werd uitgedreven, waarna de lucht van het stoffleschje over de geheele gasklok werd verdeeld; de spanning van die lucht kan nu uit S_2 en de verhouding der volumina van gasklok en stoffleschje berekend, en bovendien gemeten worden:

Berekend	Gevonden
34.7 m. m.	37.1 m. m. = S_2

Dezelfde operatie werd herhaald en de berekende en gevonden waarden voor de spanning bij de tweede pompslag zijn:

Berekend	Gevonden
2.0 m. m.	1.1 m. m. = S_3

Bij den derden pompslag bereikt de kwikzuil in den toestel een grootere lengte dan de barometer

Barometer	Kwikzuil in den toestel
763.0	764.4

zoodat de vroeger gemaakte onderstelling dat drie pompslagen voldoende zijn om het stoffleschje luchtledig te maken, hier bevestigd wordt. — Het bevreemdende resultaat dat de toestel een hooger en kwikstand aanwijst dan de barometer, kan grootendeels daaraan worden toegeschreven dat deze proef is geschied bij een constante temperatuur van 43° : bij de correctie blijft een fout, omdat voor de temperatuur van het kwik in de caoutchoucslang de kamertemperatuur wordt aangenomen.

CONTRÔLEPROEF II.

Om te onderzoeken met welken graad van juistheid de dissociatiespanningen gemeten zijn, werden dezelfde

operaties gedaan als bij een ware proef, met dit onderscheid, dat zich nu geen zout in het stoffeschje bevond. Bij 4 verschillende temperaturen werd het verschil der kwikniveaux gemeten, die na de noodige correcties gelijk moet blijven aan de barometerhoogte.

Temp.	Toestel.	Barometer.
20°.5	761.2 m. m.	761.8 m. m.
31°.4	761.7 "	762.2 "
41°.7	762.1 "	762.7 "
50°.7	765.8 "	765.7 "

Ook hier weder ziet men dat bij de hoogste temperatuur de toestel een te hoogen barometerstand aangeeft.

CONTRÔLEPROEF III.

De proeven met uraansulfaat en baryumchloride doen reeds vermoeden dat een herhaling van de proef met een andere hoeveelheid van hetzelfde zout dezelfde waarden voor dissociatiespanningen zal opleveren. Dit vermoeden heb ik trachten te bevestigen door op een enkele temperatuur de spanning van $\text{SrCl}_2 + 6\text{aq.}$ te meten, terwijl de hoeveelheid zout bijna driemaal grooter was dan bij de reeds beschreven proef, nl. ≈ 5.5545 gram. Zooals uit de volgende cijfers blijkt trad de constante spanning op na verwarming van $1\frac{1}{2}$ uur:

	Temp.	Kwiktop.
11 ^h .40	152.2 n° 1	987.56
12 .0	" 1 "	986.44
12 .10	" 1 "	" 24
12 .20	" 2 "	" 04
12 .30	" 2 "	" 02
12 .40	" 3 "	985.84
12 .50	" 5 "	" 90
1 .0	" 5 "	" 82

Deze waarneming gaf het volgende resultaat:

	Gemeten	Gevonden uit lijn B
51.°1	49.1 m. m.	45.3 m. m.

Ik moet hierbij voegen dat deze waarneming is gedaan terwijl in het laboratorium gestookt werd, zoodat men niet een even constante temperatuur kan verwachten als in den zomer; desnietteenstaande zijn de temperatuurverschillen toch gering, daar $\frac{1}{10}$ afdceling van mijne thermometers ongeveer overeenkomt met $\frac{1}{20}$ ° C.

Nadat de schijnbaar constante spanning was ingetreden heb ik nog 3 uren lang de temperatuur constant gehouden, en daarna nog eens de spanning gemeten.

Ziehier het resultaat:

	Gemeten	Gevonden uit lijn B
51.°3	50.3 m. m.	45.8 m. m.

Zoowel bij de eerste als tweede aflezing van de spanning is het verschil met de lijn B te groot om aan waarnemingsfouten te kunnen worden toegeschreven. In stede van te bevestigen schijnt deze contrôleproef het bovengenoemde vermoeden te weerspreken. Het is evenwel mogelijk dat deze schijn niet waar blijkt, want het zout, waartoe de lijn B behoort, was volgens tabel IV pag. 48 reeds zoo verweerd, dat het ongeveer $\frac{1}{6}$ van zijn kristalwater had verloren; het is mogelijk dat strontiumchloride met 6 aq. een grootere spanning bezit dan met 5 aq. Deze veronderstelling wordt gesteund door het feit dat de kromme B zeer dicht bij C ligt, en door waarnemingen van een proef met een andere hoeveelheid strontiumchloride, die niet ten einde gebracht en daarom niet vermeld is; de hieruit afgeleide kromme geeft bij 51°.1 een spanning van 48.5 m.m. en bij 51°.3 een spanning van 49 m.m.

SLOTWOORD.

Wanneer men mijne proeven overziet, dan zal een enkele blik op teekening N^o. I de overtuiging geven dat de kromme lijnen in denzelfden zin verlopen als A, die de spanning van waterdamp volgens REGNAULT voorstelt; slechts D''' maakt hierop een uitzondering om reeds vroeger gemelde reden.

In de tweede plaats blijkt uit teekening N^o. X dat mijne proeven spreken ten voordeele van de stelling: de dissociatiespanning is onafhankelijk van den ontledings-toestand. Wel verandert de spanning wanneer aan 't zout meer en meer water wordt onttrokken, maar deze verandering is niet geleidelijk: wanneer een bepaald aantal moleculen kristalwater is verdwenen, gaat de spanning plotseling naar beneden om daarna wederom constant te worden.

Met 't oog hierop sta men een enkel oogenblik bij elke proef in 't bijzonder stil. De spanning van strontium-chloride blijft constant zoolang het zout nog meer dan twee moleculen aq. bezit; wanneer het iets meer dan $1\frac{1}{2}$ heeft, wordt de spanning geringer en ligt juist op den sprong, terwijl zij daarna weder constant wordt. Dit kan niet toegeschreven worden aan ontoereikendheid van het kristal-

water om de ruimte (80 c.c.) tot de maximumspanning van 52 m.m. te vullen, want bij de laatste waarneming (Tabel IV) worden daartoe slechts 4 milligrammen vereischt, terwijl nog 91 milligrammen in 't zout overgebleven zijn. Maar het is mogelijk dat een zout $\text{SrCl}_2 + 1\frac{1}{2}$ aq. bestaat, en deze hypothese wordt gesteund door het feit dat $\text{SrCl}_2 + 6$ aq., bij gewone temperatuur aan de lucht blootgesteld, zijn kristalwater verliest op de laatste $1\frac{1}{2}$ molecule na ¹⁾. Met het oog op hetgeen bij de derde contrôleproef is gezegd, zou ik veronderstellen dat er drie evenwichtstoestanden van dit zout bestaan.

Bij $\text{CuSO}_4 + 5$ aq. blijft de spanning constant zoolang het zout nog meer dan 3 moleculen aq. heeft; de geringere spanning, die met 3 moleculen aanvangt, blijft bestaan tot de allerlaatste waarneming, waar zij plotseling 4 m.m. wordt. Ook hier is zelfs zonder het 5^{de} molecule mede te rekenen bij de laatste spanning nog water genoeg om de ruimte (85 c.c.) met damp tot de maximumspanning te vullen. Voor dit zout is ook de hypothese geoorloofd dat er een evenwichtstoestand $\text{CuSO}_4 + 3$ aq. bestaat.

Eveneens leidt Tabel IV van het uraansulfaat tot de onderstelling dat er een zout $\text{U}_2(\text{SO}_4)_3 + 1\frac{1}{2}$ aq. gevonden zal worden. Bij de laatste proef in serie VII is in het zout nog meer dan 2 milligrammen water, de hoeveelheid noodig om de ruimte tot de maximumspanning te vullen. Bij de proeven in serie VIII is het kristalwater daartoe niet toereikend.

De proef met $\text{BaCl}_2 + 2$ aq. is reeds gestaakt nog voordat de helft van het kristalwater is uitgepompt.

In de derde plaats verdient het opgemerkt te worden dat de spanning van strontiumchloride en die van uranium-

1) G. J. MULDER, Scheik. Verh. en Onderz. Deel III, derde Stuk, pag. 128.

sulfaat overeenkomen wanneer beide zouten slechts $1\frac{1}{2}$ molecule aq. meer bezitten, en dat die van kopersulfaat met 3 molleculen aq. slechts weinig verschilt van de spanning van uraansulfaat, zooals uit Tabel IV van kopersulfaat te zien is. Indien men bovendien bedenkt dat de 4 kromme lijnen in teekening I elkander opvolgen in rangorde van het aantal moleculen aq., terwijl de lijnen, welke WIEDEMANN voor zijne zouten met 7 aq. gevonden heeft, zeer dicht bij elkaar liggen en elkaar snijden, zou dan niet als eerste benadering de hypothese mogen uitgesproken worden, dat bij zouten met hetzelfde aantal moleculen kristalwater de dissociatiespanning dezelfde is?

Wanneer die uitspraak nu misschien gewaagd mag zijn, kunnen toch deze feiten voldoende geacht worden om een nader onderzoek omtrent de juistheid en de grenzen dezer eerste benadering te wettigen.

Aan het eind van het tweede hoofdstuk heb ik gezegd dat mijne proeven ook konden leiden tot een bepaling van de verbindingswarmte van het kristalwater. Geheel volgens het voorbeeld van HORSTMANN heb ik dat gedaan voor $\text{SrCl}_2 + 6 \text{ aq.}$ In de formule

$$\lg p = a + b\alpha^t$$

heb ik de constanten bepaald met behulp van de spanningen bij 30° , 35° en 55° , afgeleid uit lijn B.

$\tau = t - 30$ stellende vond ik

$$\alpha = 1.241, \quad b = 0.10277, \quad a = 0.90155.$$

Voor 55° is $\frac{dp}{dt} = 7 \text{ c. m.}$, waaruit dan volgt

$$Q = 1347 \text{ cal.}$$

De grootheid q , die hiervan afgetrokken moet worden om de verbindingswarmte te krijgen, is $= 570 \text{ cal.}$, zoodat voor deze overblijft

$$W = 777 \text{ cal.}$$

Deze grootheid neemt tegelijk met de temperatuur zeer af; dit *alleen* zou nog te verklaren zijn, omdat de bindingswarmte van het kristalwater bestaat uit twee deelen, nl. de hoeveelheid warmte noodig om de affiniteit tusschen anhydrisch zout en kristalwater te overwinnen, en die welke het vaste water noodig heeft om in vloeibaren toestand gebracht te worden. Doch men komt tot een ongerijmdheid, wanneer men de formule ook toepast bij 30° , daar dan een negatieve waarde voor W wordt gevonden.

Nog een enkel woord over het tweede en verreweg het belangrijkste resultaat van mijne proeven. Zij zouden bevestigen wat DÉBRAY, steunende op zijne waarnemingen, het eerst gezegd heeft, nl. dat de dissociatiespanning onafhankelijk is van den ontledingstoestand. Een resultaat dus, geheel in strijd met de consequentie waartoe ik meende PFAUNDLER'S theorie te kunnen dwingen, en niet meer gesteund door HORSTMANN'S berekening, waarvan ik de onjuistheid aantoonde.

Juist het omgekeerde had ik gehoopt te zullen vinden, omdat alleen dat mij theoretisch verklaarbaar toescheen. Doch gelukkig heeft prof. BUIJS BALLOT het mij duidelijk gemaakt, hoe juist de onafhankelijkheid een postulaat is van het behoud van arbeidsvermogen, terwijl hij toestemt dat niet alleen de toevallige ontmoetingen de oorzaak kunnen zijn van de dissociatieverschijnselen. Zijn denkbeeld hielderde hij op met het voorbeeld van koolzure kalk.

Indien dit op een zekere temperatuur in een ruimte waaraan noch warmte ontleend, noch toegevoegd kan worden, de maximumspanning heeft bereikt, zal, door toevoeging van een hoeveelheid gebrande kalk, de kans voor de ontmoeting van koolzuur en kalk grooter worden.

Indien nu de kans alleen besliste, zouden er meer koolzure kalkmoleculen gevormd worden, en de spanning van het koolzuur zou afnemen. Doch dit is niet mogelijk bij constante temperatuur, want gesteld al dat dit gebeurde, dan wordt bij het ontstaan der koolzure kalkmoleculen warmte vrij, en zoo deze niet tot temperatuursverhoging kan dienen, dan moet daardoor een even groot aantal moleculen koolzure kalk weer ontleed worden.

Wanneer iemand de opmerking mocht maken dat mijne resultaten nog veelzijdige bevestiging behoeven, dan zal ik de eerste zijn om dit toe te stemmen, hoewel ik overtuigd ben dat mijne waarnemingen vrij nauwkeurig zijn. Vooral zal het noodig zijn met juistheid de buigpunten aan te geven van de lijnen, die de spanningen voorstellen bij de verschillende ontledingstoestanden, en te onderzoeken of deze telkens bij dezelfde ontledingstoestanden terugkeeren, wanneer men uitgaat van verschillende hoeveelheden van hetzelfde zout. Ik ben dan ook niet zonder aarzeling er toe overgegaan die resultaten uit de weinige door mij gedane proeven te trekken, omdat de geschiedenis van dit betwiste punt mij geleerd heeft hoezeer men op zijne hoede moet zijn bij 't maken van conclusien uit de cijfers der waarnemingen. Door een voortgezet onderzoek heb ik hoop het gestelde vraagstuk geheel te kunnen oplossen, want ik houd mij overtuigd dat allen, die hieverover waarnemingen hebben genomen, hun doel bereikt zouden hebben indien zij slechts lang genoeg geexperimenteerd hadden om de feilen en toevaligheden bij hunne proeven te ontdekken. En had één van hen dit gedaan; hoeveel kostbare tijd zou dan niet gespaard zijn gebleven voor de wetenschap.

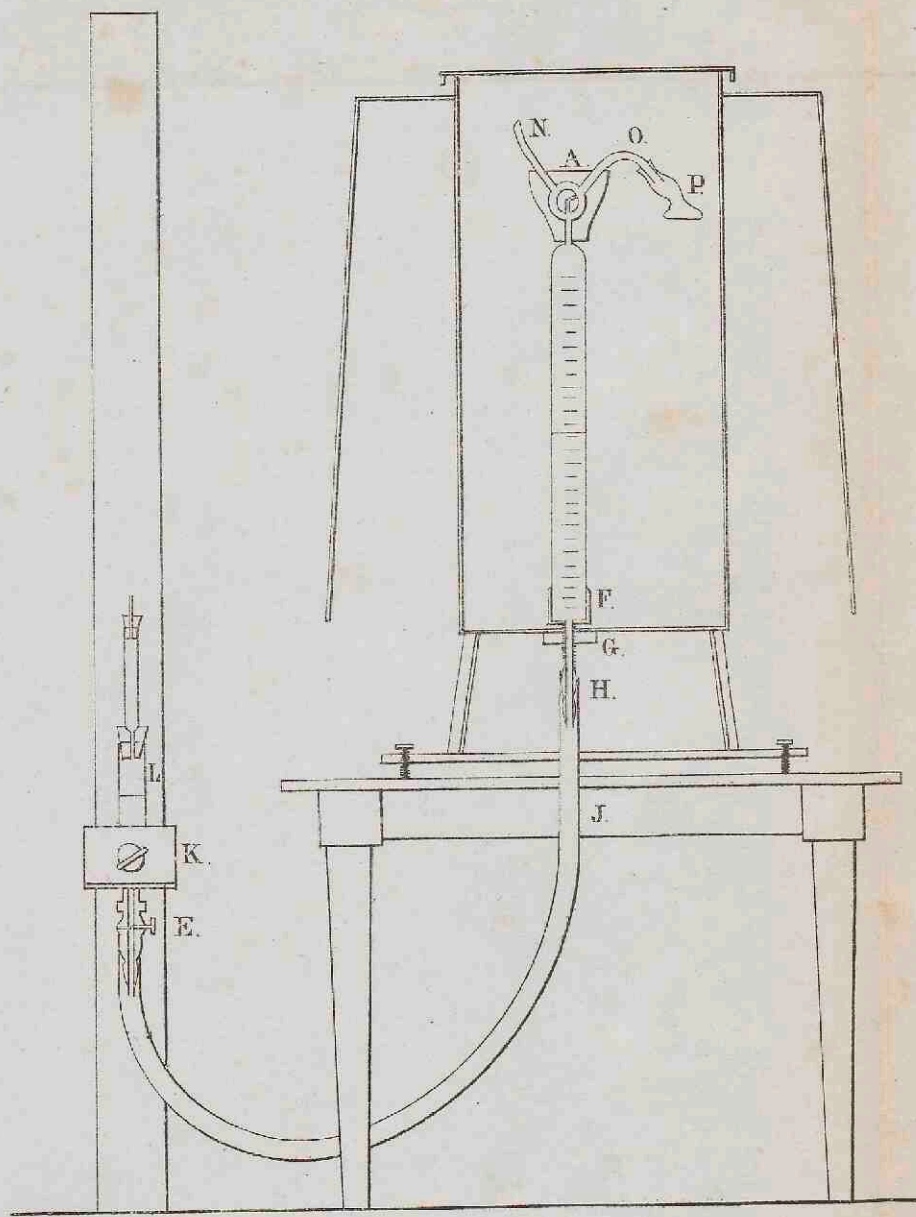


Fig. I. (1/10)

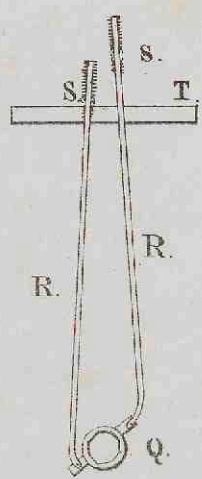


Fig. II. (1/4)

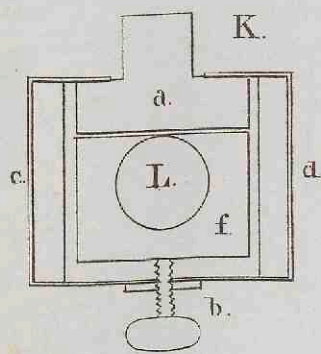


Fig. III. (1/4)

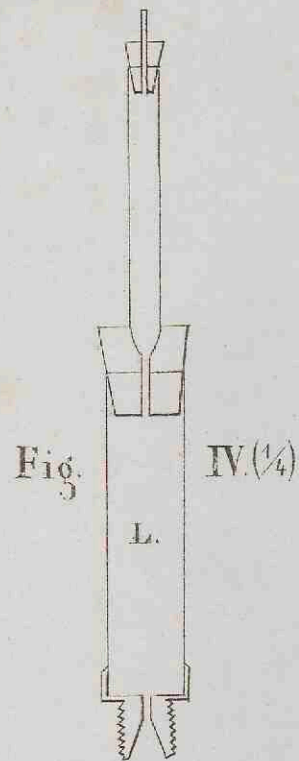


Fig. IV. (1/4)

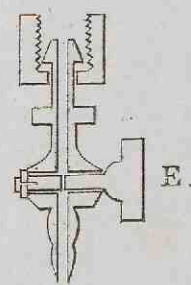


Fig. V. (1/4)

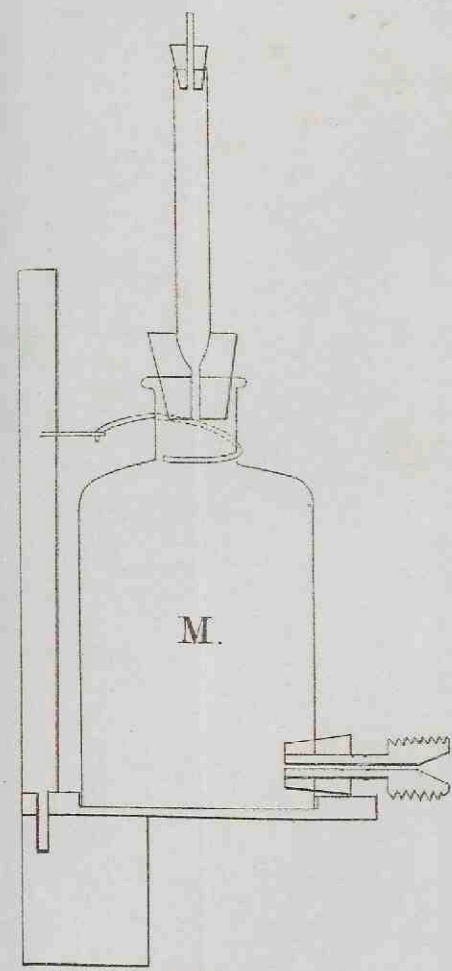


Fig. VI. (1/4)

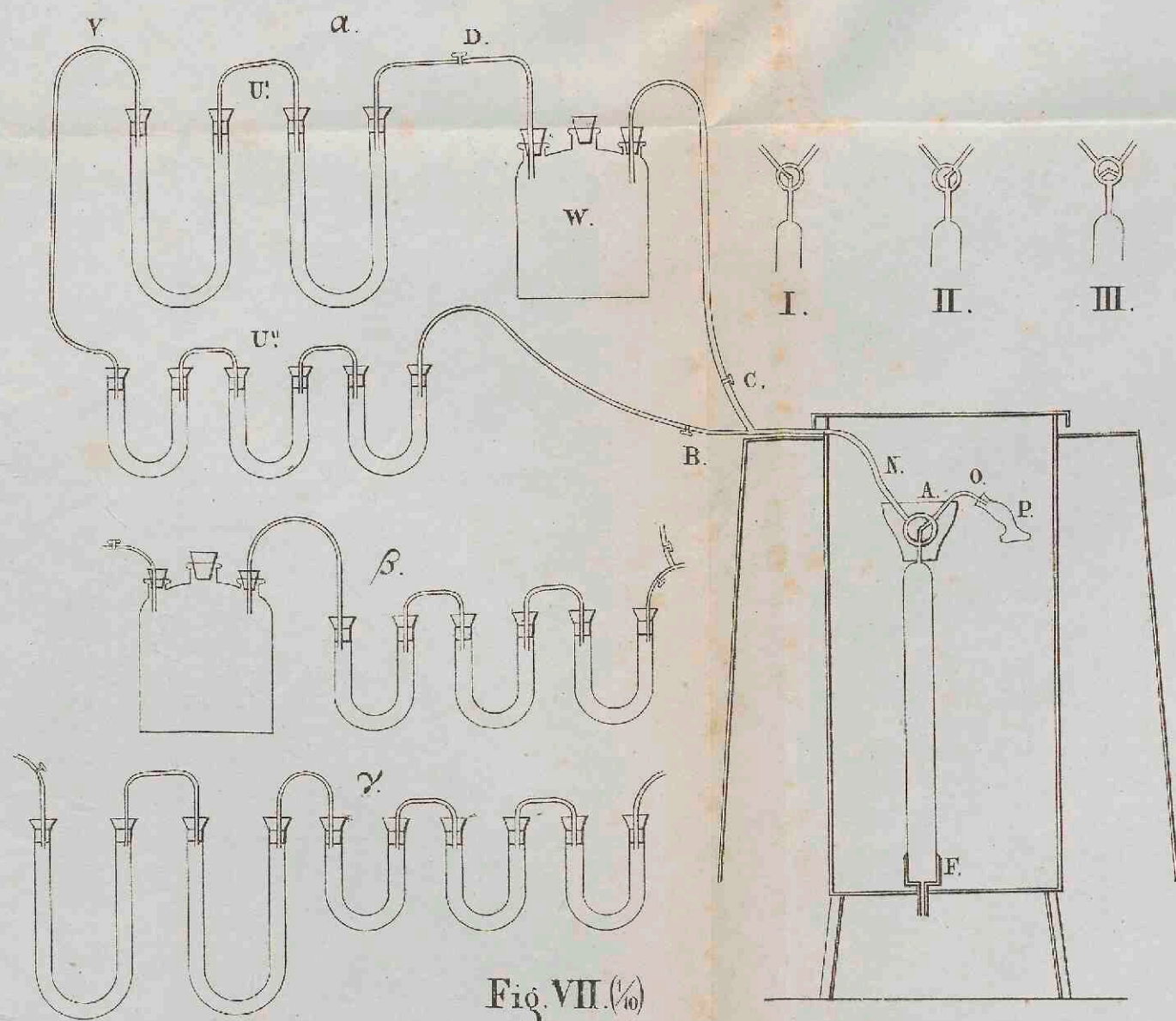


Fig. VII. (1/10)

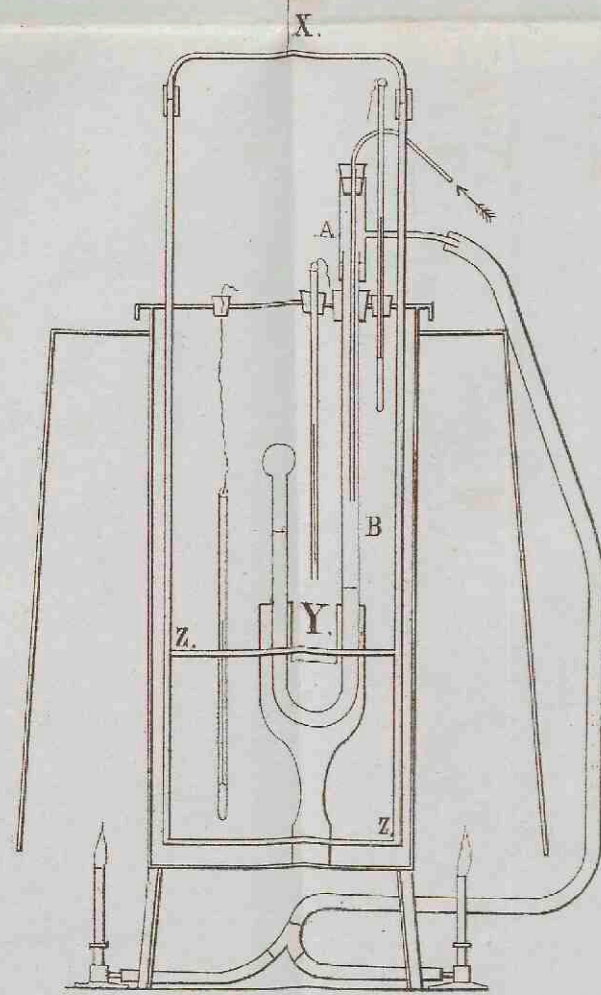


Fig. VIII. (1/10)

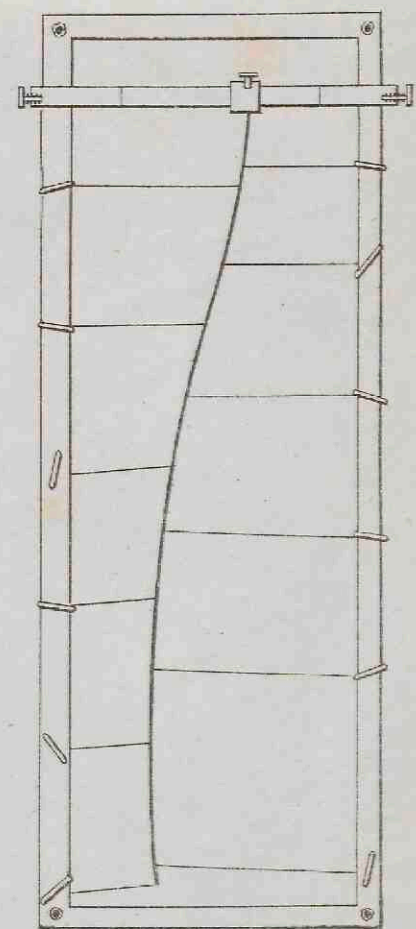
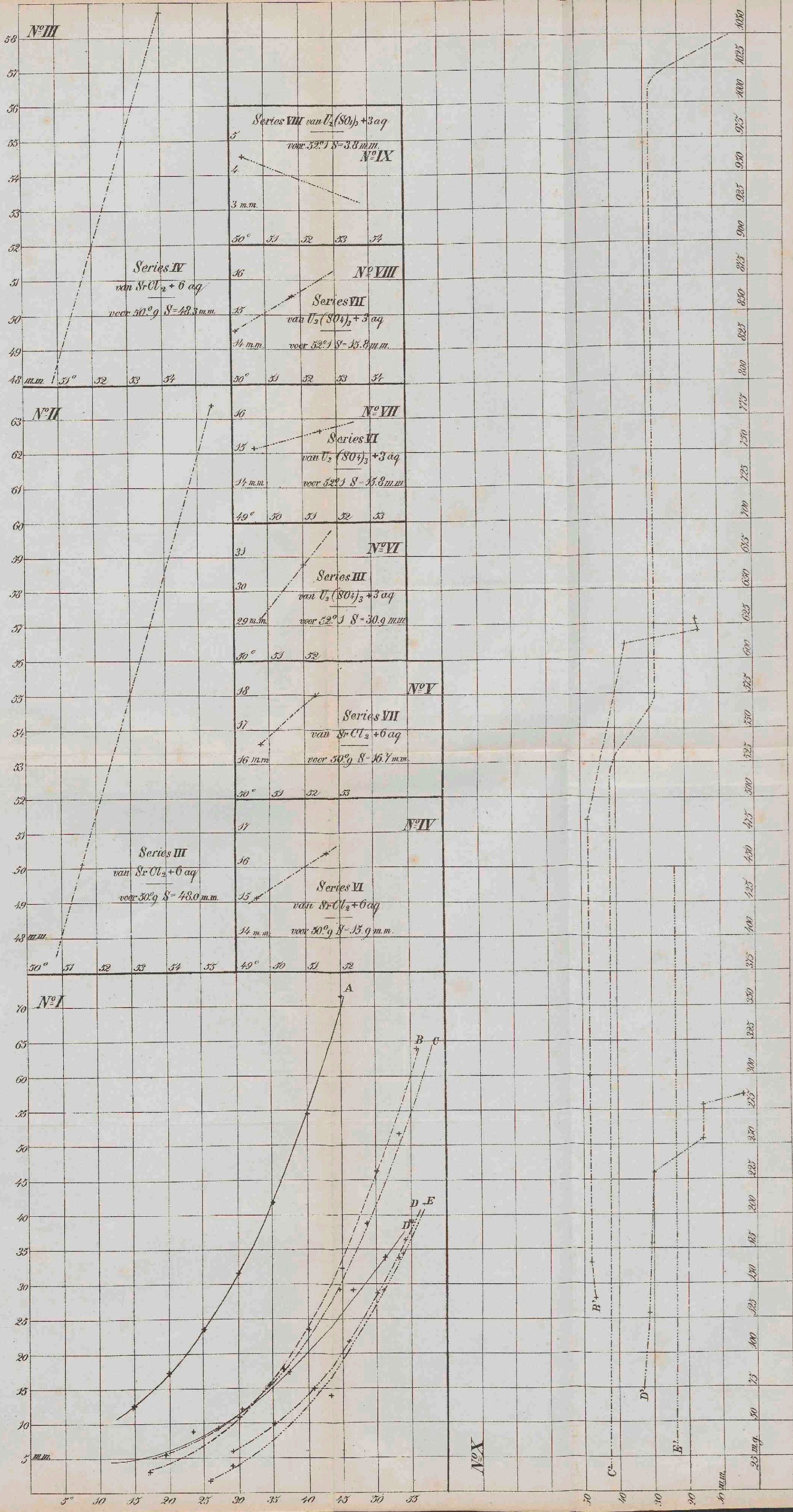


Fig. IX. (1/10)



STELLINGEN.

I.

De dissociatiespanning van kristalwaterhoudende zouten is alleen een functie van de temperatuur; zij hangt niet van de mate van ontleding af.

II.

„Die Existenz von Zufälligkeiten und die Gleichheit der Zahl der Reactionen nach jeder Richtung ist nicht die Ursache des stationären Zustandes” (bei Dissociation).

Horstmann.

III.

Een molecule water in vloeibaren toestand is minstens 24 maal grooter dan in dampvorm.

IV.

De sodabereiding door middel van dubbel koolzure ammonia overtreft die volgens LEBLANC.

V.

In de ruwe soda, bereid volgens de methode van LEBLANC, komt het calcium voor als een mengsel van CaO en CaS.

VI.

Bij de volumetrische ijzerbepalingen met chamäleon is het beter uit te gaan van metalliek ijzer dan van zwavelzure ijzeroxydule-ammoniak of oxaalzuur.

VII.

In gerechtelijke gevallen verdient de door KAISER veranderde methode om het arsenicum als AsCl_3 af te scheiden de voorkeur.

VIII.

De structuurformule van cyanamide is $\text{C}(\text{NH})_2$.

IX.

De leer van de onbewerkte natuur kan gesplitst worden in het systematische en anatomische gedeelte (samen de chemie uitmakende) en het physiologische gedeelte (physica).

X.

Slechts in een bijzonder geval kookt een aan de lucht blootstaande vloeistof op de temperatuur, waarop de damp dier vloeistof in een besloten ruimte de spanning van de lucht bereikt.

XI.

De proeven van MARCET bewijzen niet dat kokend water en daarvan afkomstige damp in temperatuur kunnen verschillen.

XII.

De vaporhaesie en de vermindering van de maximumspanning van water door toevoeging van een zout, zijn analoge verschijnselen.

XIII.

Het is te betreuren dat bij de proeven over de diathermansie der gassen geen acht is geslagen op de uitspraak van CLAUSIUS, dat het uitstralend vermogen van een lichaam afhankelijk is van den brekingsindex der media.

XIV.

Onjuist is de vergelijking $A : A^1 = \frac{t}{t_1} : \frac{t^1}{t_1}$, waaruit WÜLLNER het besluit trekt dat MELLONI's getallen zuiver voorstellen de verhouding der absorptievermogens van hetzelfde lichaam voor verschillende warmtestralen.

XV.

De Rotatorien moeten onder de wormen gerangschikt worden.

XVI.

De microphotographie heeft geen waarde voor de wetenschap.

XVII.

De benamingen kelk en bloemkroon moeten overal door die van bloemdek vervangen worden.

XVIII.

In planten komt het silicium voor niet alleen als silicaat maar ook vervangt het een deel der koolstof van de organische bestanddeelen.

XIX.

„Vorläufige Mittheilungen” doen der wetenschap schade.

I N H O U D.

	Bladz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I. De Pomp-Barometer	3
HOOFDSTUK II. Over dissociatie van vaste stoffen, welke deels gasvormige producten leveren	9
HOOFDSTUK III. Onderzoek van eenige kristalwaterhoudende zouten.	38
1. Calibrage van gasklok, enz.	40
2. Vergelijking der thermometers	40
3. Het in orde brengen van den toestel.	43
PROEF MET $\text{SrCl}_2 + 6 \text{AQ.}$	49
PROEF MET $\text{CuSO}_4 + 5 \text{AQ.}$	53
PROEF MET $\text{U}_2 (\text{SO}_4)_3 + 3 \text{AQ.}$	57
PROEF MET $\text{BaCl}_2 + 2 \text{AQ.}$	61
CONTRÔLE-PROEVEN	62
SLOTWOORD.	66
STELLINGEN.	71

