



# **Over dissociatie en haren invloed op de digtheid van gasvormig azijnzuur**

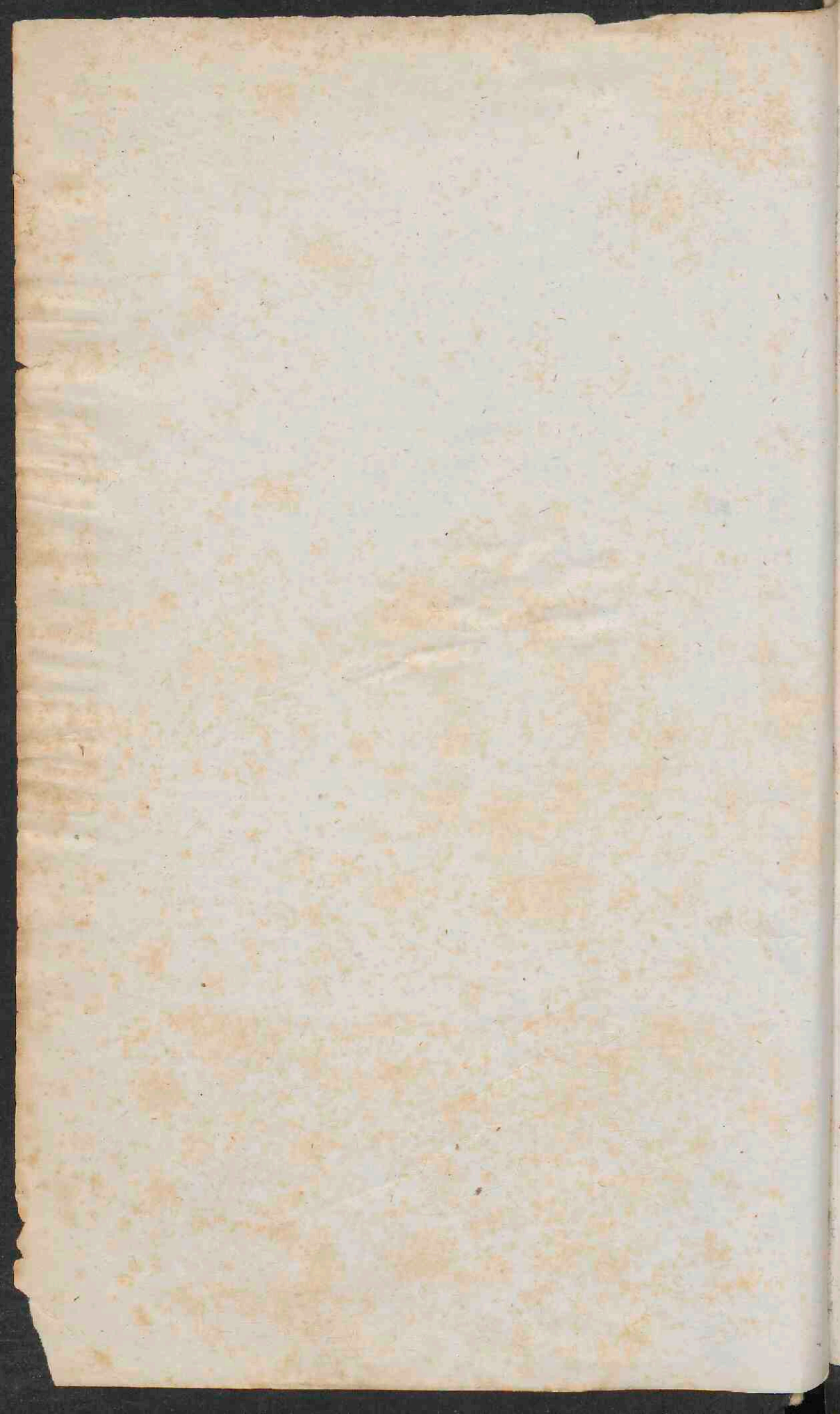
<https://hdl.handle.net/1874/255126>

ditiones  
-ray.  
175



A. qu.  
192

1. Andree, J. L. Over dissociatie en haren invloed op de dichtheid van gasvormig azijnzuur. *Acad. proefschr.* Utr., 1874. A. qu. 192
2. Stok, J. P. van der. Over energie bij elektriciteit. *Acad. proefschr.* Utr., 1874. A. qu. 192
3. Fijan, S. Eenige waarnemingen gedaan op de polikliniek voor keelziekten te Amsterdam. *Acad. proefschr.* Amst., 1874. A. qu. 192
4. Lang, A. H. de. Over de gevolgen der onderbinding van de arteria carotis communis. *Acad. proefschr.* Leid., 1874. A. qu. 192
5. Wely, D. L. van. De ovariotomie, in het bijzonder in Nederland. *Acad. proefschr.* Utr., 1874. A. qu. 192
6. Lamping, C. A. Over carcinoma ventriculi. *Acad. proefschr.* Utr., 1874. A. qu. 192
7. Beaufort, J. F. de. De conflicten van attributie historisch staatsrechtelijk beschouwd. (Art. 150 der Grondwet.) *Acad. proefschr.* Utr., 1874. A. qu. 192
8. Haremaker, G. A. Een geval van chronische lever-atrophie. *Acad. proefschr.* Amst., 1874. A. qu. 192
9. Binneweg, J. A. De leer van Paulus aangaande den doop. *Acad. proefschr.* Utr., 1874. A. qu. 192
10. Meurs, C. H. van. Bijdrage tot de geschiedenis der regtspleging in fiscale strafzaken. *Acad. proefschr.* Utr., 1874. A. qu. 192
11. Lagerwey, S. J. De gecontinueerde gemeenschap, volgens artikel 182 Burg. Wetb., in het voormalige en hedendaagsche recht. *Acad. proefschr.* Arnh., 1874. A. qu. 192



A. ju 192

I , 1

Recton W.P.G Quack  
1874-75

OVER DISSOCIATIE EN HAREN INVLOED

OP DE

DIGTHEID VAN GASVORMIG AZIJNZUUR.

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



0401 2518

gcl.

OVER  
DISSOCIATIE EN HAREN INVLOED  
OP DE  
DIGTHEID VAN GASVORMIG AZIJNZUUR.

Academisch Proefschrift.

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

MR. H. P. G. QUACK,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN

DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

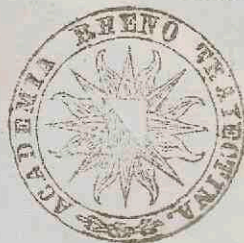
TE VERDEDIGEN

op ZATERDAG 18 APRIL 1874, des namiddags ten 12 ure.

DOOR

JOHANNES LEONARDUS ANDRAEAE,

*geboren te Sneek.*



Utrecht,

Stoom-Boekdrukkerij en Steendrukkerij „de Industrie.”

(K. A. MANSSEN.)

1874.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RECEIVED

APR 10 1950

FROM THE PHYSICS DEPARTMENT

CHICAGO, ILLINOIS

TO THE PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CHICAGO

CHICAGO, ILLINOIS

RECEIVED

APR 10 1950

FROM THE PHYSICS DEPARTMENT

CHICAGO, ILLINOIS

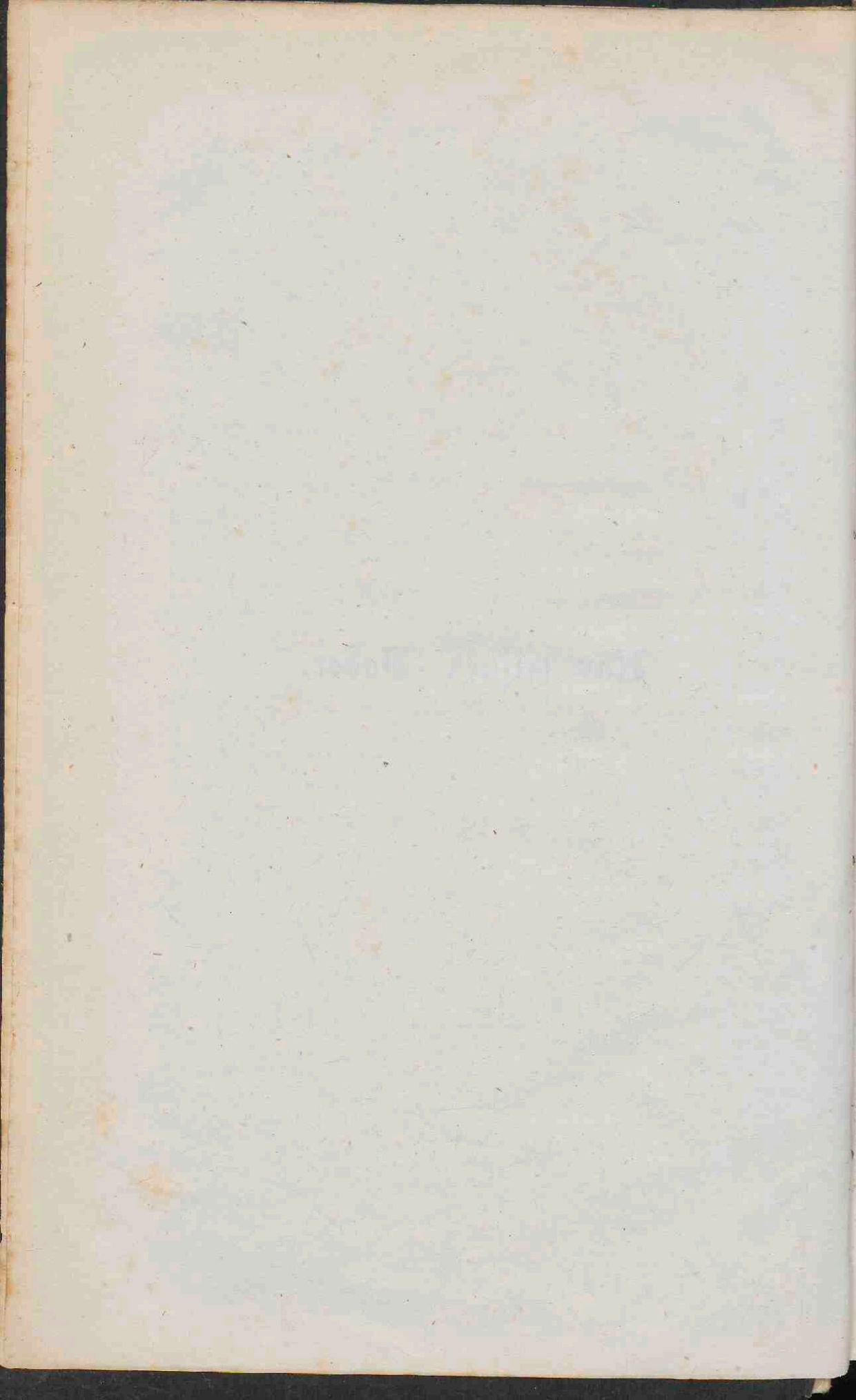
TO THE PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CHICAGO

CHICAGO, ILLINOIS



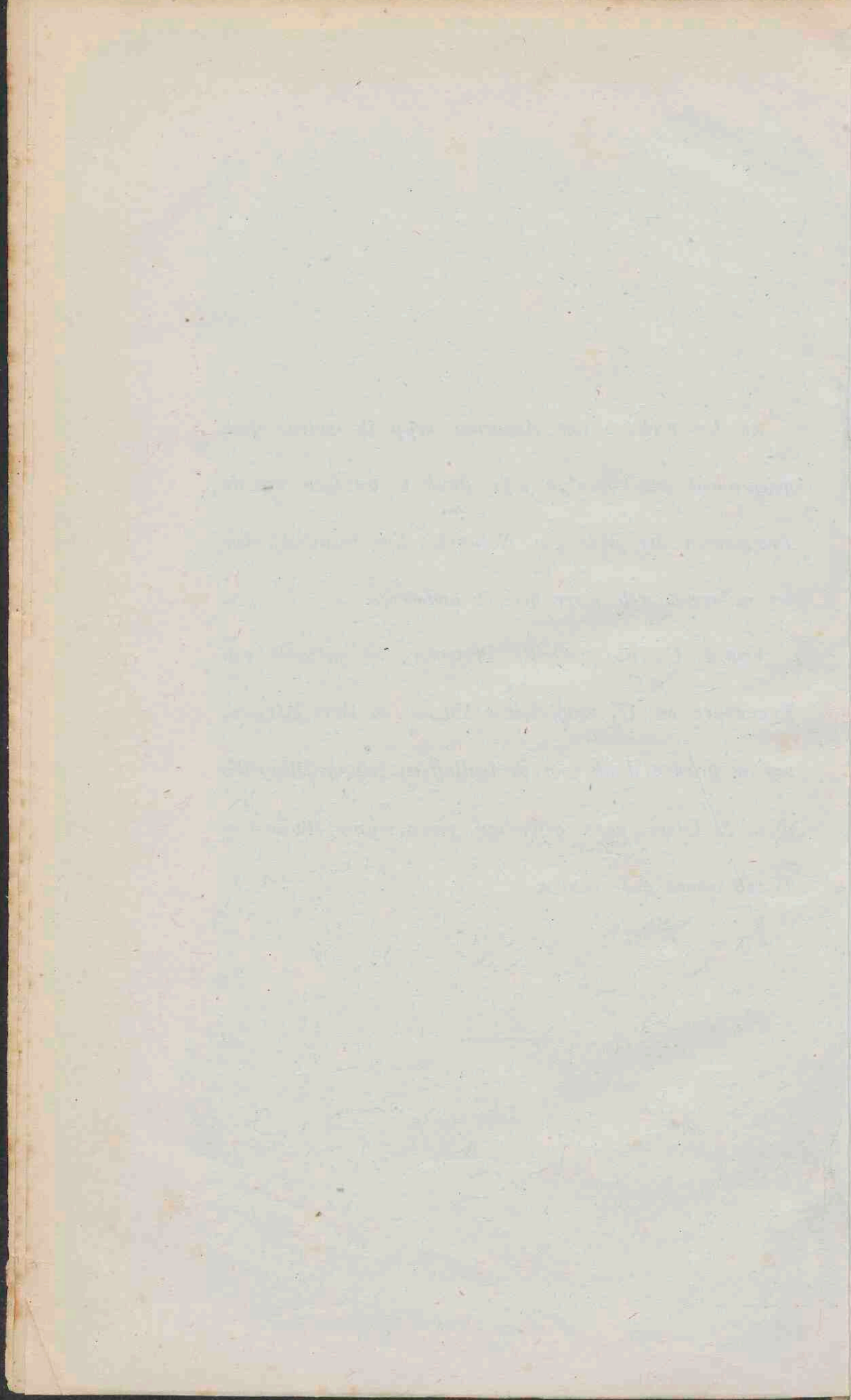
Kan mijnen Vader.



*Bij het verlaten der Academie grijp ik gaarne deze  
gelegenheid aan openlijk mijn dank te betuigen aan de  
Professoren der Wis- en Natuurkundige faculteit, voor  
het gedurende vele jaren genoten onderwijs.*

*Vooral U, hooggeschatte Promotor, hooggeleerde VAN  
KERCKHOFF en U, hooggeleerde MULDER en BUYS BALLOT,  
zeg ik grooten dank voor de leiding en belangstelling die  
ik in de latere, meest gewigtige, jaren mijner studie van  
U heb mogen ondervinden.*

---



## INLEIDING.

---

Zooals de titel aanduidt, wordt in dit proefschrift over dissociatie gehandeld en over hare toepassing op de veranderlijke digtheid van gasvormig azijnzuur.

Een enkel woord moge hier voorafgaan om de beteekenis toe te lichten die in het volgende aan het woord „dissociatie” verbonden is en om tevens de opeenvolging der afzonderlijke hoofdstukken te regtvaardigen, tusschen welke op den eersten blik misschien weinig verband kan schijnen te bestaan.

Niet alle scheikundigen bedoelen hetzelfde wanneer zij van dissociatie spreken; terwijl sommigen daarbij denken aan eene ontleding van scheikundige verbindingen onder den invloed van warmte *alleen*, maken anderen ook dan van dit woord gebruik, wanneer de affiniteit van een ander ligchaam de ontledende werking der warmte ondersteunt.

De scheikundige werking, die zich altijd slechts over een *gedeelte* der massa uitstrekt, kan in het eerste ge-

val door het eenvoudige schema: „ $nAB = mA + mB + (n - m) AB$  worden voorgesteld, in het laatste meer zamengestelde geval daarentegen meestal door „ $nAB + n'C = mAC + mB + (n - m) AB + (n' - m) C$ .

In de volgende bladzijden nu heb ik mij tot de eerste eenvoudige werkingen beperkt.

In het eerste hoofdstuk wordt, na een vlugtigen blik op het bekende werk van H. St. CLAIRE DEVILLE „Leçons sur la dissociation”, het beginsel van dissociatie, zooals het door PFAUNDLER en BUYS BALLOT is aangegeven, aan de ontledings-verschijnselen van die stoffen, welke één gasvormig bestanddeel bevatten, toegelicht.

Wat de dissociatie van gasvormige verbindingen betreft, is het meten van de betrekkelijke digtheden tot nu toe het beste en vaak ook het eenige middel om den voortgang van het verschijnsel quantitatief te kunnen vervolgen.

Die digtheden echter zijn, zooals algemeen bekend is, bij *alle* dampen onder normale drukking in meerdere of mindere mate met de temperatuur veranderlijk; zoolang n. l. de physische oorzaken, molekulare aantrekking en adhaesie, afwijkingen van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC ten gevolge hebben moeten ook digtheidsbepalingen, bij verschillende temperaturen ten uitvoer gebracht, verschillende getallen opleveren. Daarom scheen het mij niet onnoodig in het tweede hoofdstuk het voornaamste te vermelden van hetgeen de waarneming der latere jaren omtrent de afwijkingen van de eenvoudige wetten van den gastoestand aan 't licht bragt. Eerst daarna kon ik er toe overgaan de vraag te beantwoorden, of de veranderlijke digtheid van gasvormig azijnzuur

aan dissociatie te wijten was, dan wel of hier alleen die oorzaken van verandering in 't spel waren, welke bij alle dampen optreden.

In het laatste hoofdstuk waar ik met NAUMANN, ofschoon om andere redenen, die vraag ten gunste der dissociatie heb meenen te mogen beslissen zijn tevens eenige waarnemingen vermeld, die ik in 't werk stelde om de dampdigtheid van azijnzuur bij verschillende drukkingen na te gaan.

Ofschoon dat onderzoek weinig belangrijks heeft opgeleverd, mag toch de vermelding in een proefschrift niet misplaatst heeten.



## HOOFDSTUK I.

### Over dissociatie.

---

De verschijnselen, die men, in navolging van DEVILLE, met den naam van dissociatie-verschijnselen heeft bestempeld, staan in naauw verband met een algemeen vraagstuk, waaraan reeds BERTHOLLET zijne groote krachten beproefde en dat nog voortdurend de aandacht der scheikundigen tot zich trekt. Het geldt de vraag naar het scheikundig evenwigt dat er optreedt, wanneer men eenige lichamen A, B, C, D enz. in een ruimte bij elkander brengt onder omstandigheden, waarbij ze chemisch op elkaar kunnen werken. Welke verbindingen daarbij gevormd worden en hoeveel van elk, welken invloed temperatuurs-verhooging zal uitoefenen, hoe de evenwichtstoestand zal afhangen van de relatieve hoeveelheden der lichamen — zijn allen vragen, die voor het meeren-deel nog altijd op hare oplossing wachten en slechts voor enkele eenvoudige gevallen gedeeltelijk zijn opgelost.

Tot zulk een eenvoudig, bijzonder geval behoort alles wat men onder den naam van „dissociatie” heeft zamen-

gevat; altijd wanneer men van dissociatie spreekt is min of meer duidelijk de vraag gesteld naar een scheikundig evenwigt, maar nu niet voor een reeks van lichamen, maar voor twee elementen of radicalen A en B, die zich onder omstandigheden tot de verbinding AB kunnen vereenigen. Ook hier is weer de vraag hoe de cind-toestand van temperatuur, volumen en relatieve hoeveelheid zal afhangen.

Tot voor weinige jaren luidde het antwoord op deze vraag wel bijzonder eenvoudig. Zou de warmte in slaat zijn chemische verbindingen in meer eenvoudige bestanddeelen te ontleden en hiertoe, al naar den aard der verbinding, een zeer verschillende warmtegraad noodzakelijk zijn, elke verbinding zou toch een eigen ontledings-temperatuur moeten vertoonen <sup>1)</sup>. Die meening lag ook wel het meest voor de hand; de kracht, die men affiniteit noemt en die chemische verbindingen in stand houdt, moge met den aard der stoffen veranderen, voor twee bepaalde elementen of radicalen is ze toch een bepaalde grootte en men moest dus wel denken dat er ook een bewegings-toestand van bepaalde levendige kracht (temperatuur) noodig was om die kracht te overwinnen en de bestanddeelen der verbinding in vrijheid te stellen.

Wanneer men dus een verbinding AB ging verwarmen had men regt te verwachten eindelijk een temperatuur te bereiken, waarbij de ontleding begon en ten einde liep, zoo men slechts een voldoende hoeveelheid warmte aanvoerde; boven die temperatuur kon het ligchaam niet stijgen daar het dan als zoodanig niet bestaanbaar was;

---

1) H. W. SCHRÖDER v. D. KOLK. Pogg. Ann. B. 129.

eerst wanneer alles ontleed was zouden de bestanddeelen A en B een hoogere temperatuur kunnen aannemen.

Omgekeerd zou er dus ook volstrekt geen verbinding plaats hebben wanneer men de stoffen A en B te zamenbragt bij temperaturen, die boven die standvastige ontledings-temperatuur gelegen waren; beneden die temperatuur afgekoeld zouden echter alle A en B, zoo ze ten minste in aequivalent-verhouding aanwezig waren, als zoodanig verdwenen zijn en zich geheel tot de verbinding AB vereenigd hebben.

HENRI St. CLAIRE DEVILLE <sup>1)</sup> is de eerste die in deze, trouwens niet onmiddelijk op ervaring steunende, inzigten omtrent ontleding verandering bragt. Volgens hem bestaat er geen wezenlijk verschil tusschen de verschijnselen der affiniteit en die welke men aan cohaesie pleegt toe te schrijven en er zou een volkomen analogie bestaan tusschen de ontleding van chemische verbindingen en de verdamping van vloeistoffen; omgekeerd zou dus condensatie van dampen met chemische verbinding overeenkomen.

Evenals een vloeistof bij zeer verschillende temperaturen in damp kan overgaan, maar de spanning van dien damp met de temperatuur toeneemt, evenzoo, meent DEVILLE, zal elke chemische verbinding zich bij een reeks van temperaturen onder den invloed der warmte in hare bestanddeelen splitsen, maar ook hier zal bij elke temperatuur een zekere spanning der ontledings-producten behooren, die hij met den naam van dissociatie-spanning bestempelt. Om dit aan de werkelijkheid te toetsen

---

1) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Leçons sur la dissociation professées devant la société chimique de Paris.*

heeft hij een menigte proeven in het werk gesteld, waarvan de voornaamste resultaten in een boek getiteld „Leçons sur la dissociation” vereenigd zijn. Het is er verre van daan dat al deze proeven in staat zouden zijn den lezer van de waarheid der analogie tusschen ontleding en verdamping te overtuigen; verreweg het meere deel is daartoe ongeschikt en kan alleen bewijzen dat ook zeer stabiele chemische verbindingen, zoo men slechts de temperatuur hoog genoeg laat stijgen, ten slotte door warmte kunnen ontleed worden.

Dit resultaat was trouwens wel te verwachten en, ofschoon het vooral wegens de moeilijkheden, waarmede het empirisch onderzoek in deze gevallen te kampen heeft, van niet geringe waarde mag geacht worden, is het echter duidelijk dat het voor zijne dissociatie-theorie niets bewijst.

Toch moeten wij korten tijd bij enkele zijner waarnemingen stilstaan omdat hier omstandigheden ter sprake komen, waarvan de kennis voor het volgende noodig is.

Om de ontleding van gassen b. v. van  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  enz. te bewijzen werden zij door een gloeiende buis geleid en aan het einde weer opgevangen; wanneer er echter niets dan het oorspronkelijke gas en geen spoor van een zijner vrije bestanddeelen was aan te wijzen, merkt DEVILLE op dat dit nog geen bewijs is dat er werkelijk geen ontleding heeft plaats gehad.

Zoo voerde hij een stroom waterdamp door een witgloeiende platinabuis en kon geen spoor van knalgas ontdekken; toch was het hem gebleken dat waterdamp reeds bij  $1000^\circ$  in zijne bestanddeelen gesplitst wordt, mits men de noodige maatregelen in acht nam, die een hereeniging van de eens gescheiden elementen verhinderden.

Het was te verwachten dat de vrije waterstof en zuurstof, in de heete gedeelten der buis gevormd, zich in de koudere gedeelten weer zouden verbinden en men moest dus op de een of andere wijze die hereeniging onmogelijk maken. Dit gelukte hem op tweeërlei wijze n. l. door absorptie en door diffusie.

REGNAULT had een stroom waterdamp over gesmolten zilver geleid en gezien dat zuurstof in het gesmolten metaal werd opgelost, terwijl vrije waterstof met overvloedige waterdamp vermengd aan het einde van den toestel werd opgevangen. Daar men echter bezwaar kon maken tegen de inrigting dezer proef, in zooverre misschien juist het zilver de onleding van het water had veroorzaakt, koos DEVILLE een andere stof, die eveneens de eigenschap heeft in gesmolten toestand zuurstof op te lossen en waarvan men niet kon denken dat zij bij hooge temperatuur in staat is water te ontleiden n. l. loodoxyd.

En porseleinen buis werd in een oven tot  $1200^{\circ}$  à  $1300^{\circ}$  verhit, terwijl in de buis een platinaschaal werd geplaatst, die met een groote hoeveelheid loodoxyd gevuld was. Nadat eenigen tijd een stroom waterdamp was aangevoerd, bleek het dat een groot deel van het oxyd vervluchtigd en gedeeltelijk tot metallisch lood gereduceerd was, dat zich aan de koudere gedeelten der buis in een ring had afgezet; aan den anderen kant had het oxyd, dat in den platina-schaal was overgebleven, zuurstof opgelost, zooals de eigenaardige verschijnsels bewezen, die het ontwijken van dit gas bij bekoeeling vergezellen.

De toestel, waarmede hij de hereeniging der vrije

waterstof en zuurstof door middel van diffusie voorkwam, was in hoofdzaak op de volgende wijze ingcrigt. Twee buizen werden in elkaar en horizontaal in een oven geplaatst, waarin zij tot  $1100^{\circ}$  á  $1300^{\circ}$  konden verhit worden; de binnenste was van poreuze aarde, de buitenste wijdere van porselein. Terwijl nu door de poreuze buis een stroom waterdamp werd geleid, werd in de ringvormige ruimte tusschen beide buizen koolzuur aangevoerd en beide gassen gezamenlijk opgevangen. Zoolang de buizen tot  $1000^{\circ}$  à  $1300^{\circ}$  verhit waren, ving hij een gas-mengsel op, dat na verwijdering van het koolzuur bleek te bestaan uit waterstof, zuurstof en eenig kooloxyd. Waterdamp was dus in de heetste gedeelte der buis ontleed, de vrije waterstof was voor een gedeelte door de poreuze wanden der binnenste buis in het koolzuur gediffundeerd en had een weinig van dit gas tot kooloxyd gereduceerd; de zuurstof echter was voor het grootste gedeelte met de overvloedige waterdamp meegevoerd en zoo tegen de werking der waterstof gevrijwaard.

Bij de ontleding van zwaveligzuur en kooloxyd heeft hij een ander middel gebezigt om de hereeniging der gescheiden elementen te voorkomen.

Het is algemeen bekend dat warmte niet alleen ontledingen te weeg brengt maar ook de vorming van chemische verbindingen kan begunstigen; sommige stoffen, die bij gewone temperatuur in het geheel geen scheikundige werking op elkaar schijnen uit te oefenen, verbinden zich eerst bij verwarming; zoo blijven waterstof, koolstof, kwik aan den eenen, zuurstof aan den anderen kant onveranderd naast elkaar bestaan en alleen een

grootere of kleinere temperatuurs-verhooging is in staat de oxydatie te voorschijn te roepen.

Evenzoo is droog koolzuur, volgens DEBRAY, bij gewone temperatuur zonder werking op kaustische kalk en de roode gloeihitte is voor de vorming van koolzuren kalk noodzakelijk.

Wanneer de bestanddeelen van een scheikundige verbinding, bij hooge temperatuur in vrijheid gesteld, plotseling worden afgekoeld, is het dus mogelijk dat zij in een toestand worden overgebracht, waarbij ze zich niet meer verbinden.

Dit beginsel heeft DEVILLE in een toestel verwezenlijkt, die hij den „Tube chaud et froid” noemt en die in hoofdzaak uit twee cilindrische buizen bestaat, welke in elkaar geplaatst en in een oven tot zeer hooge temperaturen konden verhit worden. De binnenste was van verzilverd koper en zeer dunwandig, de buitenste grootere van porselein. Terwijl het geheel in den oven verhit werd en het te onderzoeken gas in de ringvormige ruimte tusschen de beide buizen werd geleid, vlocide een snelle stroom van koud water door de binnenste buis, zoodat hare wanden een zoo lage temperatuur behielden, dat een organische stof als lakmoes daarop onveranderd bleef, niettegenstaande in de onmiddelijke nabijheid de buitenste buis zoo sterk verhit was, dat de oogen het uitstralende licht niet konden verdragen.

Met dezen toestel nu toonde DEVILLE aan dat o. a. zwaveligzuur en kooloxyd bij  $1300^{\circ}$  ontleed werden; het zwaveligzuur splitste zich in zwavel, die zich op de koude buis vasthechte en zuurstof, die zich met het overvloedige  $\text{SO}_2$  tot  $\text{SO}_3$  verbond; kooloxyd ging even-

zoo over in koolstof die, op de koude buis afgezet, verder aan chemische werking onttrokken was en in koolzuur dat uit den toestel ontweek.

Ofschoon men zeker aan deze proeven een groote experimentele waarde niet kan ontzeggen, is het toch duidelijk dat geen van allen tot steun van DEVILLE's dissociatie-theorie kan strekken.

Volgens het oordeel van SCHRÖDER v. D. KOLK <sup>1)</sup>, die een uitvoerige kritiek van DEVILLE's arbeid heeft gegeven, zijn ook al de andere waarnemingen die hij in zijne „Leçons sur la dissociation” vermeldt niet voldoende om de oude inzichten omtrent ontleding te laten varen.

Wanneer men echter de boven voor waterdamp beschreven proeven, waaruit blijkt dat die verbinding bij omstreeks 1300° in hare bestanddeelen, waterstof en zuurstof gesplitst wordt, in verband brengt met een ander feit, dat de *vorming* van water betreft, schijnt het moeilijk de bewering staande te houden dat een stof slechts bij ééne bepaalde temperatuur ontleed wordt.

DEVILLE n. l. heeft getracht bij benadering de temperatuur der knalgas-vlam te bepalen, door platina daarin zoolang te verhitten, tot hij kon aannemen dat het de temperatuur der vlam had overgenomen, het gesmolten metaal in water te dompelen en de temperatuursverhooging van dit water te meten.

Daar zoowel de specifieke warmte in vasten en vloeibaren toestand als de latente smeltings-warmte van platina bekend is, kon hij uit de temperatuursverhooging

---

1) Pogg. Ann. B. 129.



van den calorimeter de temperatuur van het platina en dus ook die der vlam berekenen; hij vond  $2500^{\circ}$ .

Ofschoon het niet te betwijfelen is dat de naauwkeurigheid dezer bepaling nog al iets te wenschen overlaat, is het toch wel zeker dat het resultaat eerder te laag dan te hoog is uitgevallen en dat men dus veilig mag beweren dat waterstof en zuurstof zich minstens bij  $2500^{\circ}$  nog tot water kunnen verbinden.

Maar dit resultaat is onvereinigbaar met het feit dat water reeds bij  $1300^{\circ}$  in zijne elementen ontleed wordt, zoolang men ten minste aanneemt dat elke stof een standvastige ontledings-temperatuur bezit; wanneer die temperatuur bij  $1300^{\circ}$  gelegen is, kan onmogelijk bij een veel hoogere temperatuur verbinding plaats grijpen.

Met de zienswijze van DEVILLE echter is het geheel in overeenstemming; evenals een vloeistof bij een zekere temperatuur in damp overgaat, maar die damp zich bij een hoogere temperatuur weer tot vloeistof kan verdigten, evenzoo is het mogelijk dat een verbinding zich vormt bij een temperatuur veel hooger dan die waarbij ze ontleed wordt. Klaarblijkelijk hangt dit van omstandigheden af, maar welke die omstandigheden zijn is niet dan hoogst moeilijk uit de waarnemingen van DEVILLE te begrijpen.

Evenals het bijna onmogelijk is zich eenig begrip te vormen van de maximum-spanning van dampen wanneer men niet de vloeistof in een gesloten ruimte laat verdampen en zoo het geheel tot evenwigt laat komen, evenzoo is het moeilijk eene met de temperatuur toenemende dissociatie-spanning aan te toonen, wanneer men niet het mengsel van verbinding en ontledingsprodukten in een toestand van evenwigt onderzoekt.

Veel beter dan die van DEVILLE zijn dan ook de proeven van DEBRAY <sup>1)</sup> geschikt om een duidelijk begrip van dissociatie te verkrijgen.

DEBRAY heeft zich het eerst bezig gehouden met de ontledings-verschijnselen van die verbindingen, waarvan het eene bestanddeel gasvormig, het andere, evenals de verbinding zelve, vast is.

Hij verhitte in een platina-vat koolzure kalk (IJslandsche kalkspath) een stof, die bij hooge temperatuur, zooals ieder weet, koolzuur afgeeft en overgaat in kausische kalk. Met het vat stond een manometer in verbinding om de spanning van het ontwijkende koolzuur te meten. Nadat de toestel met behulp van een kwikpomp luchtledig was gemaakt, verhitte hij het platina-vat achtereenvolgens door middel van de dampen van kwikzilver, zwavel, cadmium en zink tot 360°, 440°, 860° en 1040°. Noch bij 360° noch bij 440° was er ontleding merkbaar, maar bij 860° ontwikkelde de IJslandsche kalkspath zoolang koolzuur, tot de manometer een spanning van 85<sup>mm</sup> aanwees. Thans nam hij een gedeelte van het koolzuur weg, de spanning daalde plotseling maar steeg daarop, terwijl de temperatuur steeds op 860° constant werd gehouden, weer tot 85<sup>mm</sup>; dit herhaalde hij tot driemaal toe en telkens wees de manometer na een voorbijgaande daling ten slotte weer dezelfde spanning aan.

Bij 1040° was de spanning veel grooter, 510<sup>mm</sup> à 520<sup>mm</sup>, maar ook nu bleek het hem, dat zij na verwijdering van het gas ten slotte weer dezelfde hoogte bereikte.

---

1) DEBRAY. Compt. rend. 64 en 66.

Schijnt hieruit reeds te volgen, dat de dissociatiespanning van koolzuren kalk onafhankelijk is van de hoeveelheid  $\text{CO}_2$  die reeds ontweken is m. a. w. onafhankelijk van de ontledings-toestand der stof, nog duidelijker is dit te zien uit een andere proef van DEBRAY, waarbij hij een zekere hoeveelheid kaustische kalk met zulk een geringe hoeveelheid koolzuur te zamen bracht, dat slechts  $\frac{1}{25}$  van de basis verzadigd kon worden; toen hij nu dit mengsel in denzelfden toestel verhitte, bleek weer de spanning bij  $860^\circ$  en  $1040^\circ$  respect. 85mm en 520mm te bedragen.

Toen hij eindelijk den toestel liet afkoelen, daalde de spanning allengs, het koolzuur werd weer door den vrijen kalk opgenomen en bij de gewone temperatuur wees de manometer het luchtfledig aan.

Terwijl wij op het onwaarschijnlijke van één dezer resultaten, n. l. de totale onafhankelijkheid der dissociatiespanning van de ontledings-toestand der stof, straks terugkomen, willen wij thans alleen de aandacht vestigen op het feit, dat bij verwarming van koolzuren kalk een evenwichts-toestand tot stand komt, waarbij het koolzuur de verdere ontleding van het zout schijnt te verhinderen, een feit, waarvan BUYS-BALLOT <sup>1)</sup> en PFAUNDLER <sup>2)</sup> bijna tegelijkertijd een verklaring hebben gegeven, die op hetzelfde beginsel berust als dat, hetwelk CLAUSIUS <sup>3)</sup> voor de verklaring der verdampings-verschijnselen bezigde.

Men denke zich een vat, gedeeltelijk met vloeistof

1) BUYS-BALLOT. Tijdschr. v. Gen. en Natuurk., 1868.

2) PFAUNDLER. Pogg. Ann. B. 131.

3) CLAUSIUS. Abhandl. mechau. Wärme theorie, II 237.

gevuld; de molekulen dier vloeistof bewegen zich met een snelheid, die van de temperatuur afhangt, doch niet groot genoeg is om de aantrekking der naburige molekulen te overwinnen; wel kan een molekule de aantrekkings-sfeer der omringenden verlaten doch alleen om terstond in die van anderen te treden. Ook de atomen, die de molekule zamenstellen, zijn in beweging en het is duidelijk, dat bij botsing van twee molekulen zich een gedeelte der molekulaire-beweging in beweging der atomen kan omzetten of omgekeerd.

Aan de vrije oppervlakte der vloeistof nu kan het gebeuren dat, door interferentie der verschillende bewegingen, een molekule zulk een snelheid verkrijgt, dat het de grens van aantrekking der overigen overschrijdt en zich dus, hoewel met verminderde snelheid, in de ledige ruimte voortbeweegt. De ruimte zal zich dus allengs met damp-molekulen vullen; sommigen echter komen wecr aan de oppervlakte der vloeistof aan en worden daar in het algemeen teruggehouden.

Van nu af aan hebben dus twee tegengestelde processen plaats, verdamping en condensatie, en het evenwigt kan eerst intreden wanneer de ruimte zooveel molekulen bevat, dat er in de tijds-eenheid evenveel door de vloeistof worden gecondenseerd als uit de vloeistof in dampvorm ontwijken. Het evenwigt tusschen een damp en de vloeistof, waarmee hij in aanraking is, bestaat dus volgens CLAUSIUS niet in een toestand van rust, maar in een *bewegelijk evenwigt* tusschen verdamping en condensatie.

Zulk een *bewegelijk evenwigt*, dat dus, zooals uit het vorige volgt, alleen begrijpelijk is uit de ongelijke

verdeeling der levendige kracht over de verschillende molekulen, is nu volgens het eenstemmig oordeel van PFAUNDLER en BUYS-BALLOT ook op dissociatie-verschijnselen van toepassing.

Wanneer men b. v. een zekere hoeveelheid koolzure kalk in een vat, dat overigens ledig is, gaat verwarmen, zal men eindelijk een temperatuur bereiken, waarbij enkele molekulen tengevolge van interferentie zulk een bewegings-toestand aannemen, dat de beide bestanddeelen  $\text{CaO}$  en  $\text{CO}_2$  zich van elkaar scheiden en het laatste zich in de ruimte van het vat voortbeweegt. De hoeveelheid koolzuur in die ruimte zou, tengevolge van de voortgaande ontleding die telkens andere molekulen treft, steeds toenemen, zoo dit niet door de gelijktijdig plaatsgrijpende verbinding verhinderd werd, waarvoor bij elke ontmoeting van  $\text{CO}_2$  met  $\text{CaO}$  weer gelegenheid bestaat; nu echter moet er aan die toename een einde komen en wel wanneer het aantal verbindingen juist het aantal ontledigen compenseert. Het vat is en blijft dan, zoolang de temperatuur constant wordt gehouden, met een bepaalde hoeveelheid koolzuur gevuld, die dus ook een bepaalde spanning uitoefent.

Bij hogere temperatuur echter neemt, tengevolge van de grootere levendige kracht der beweging, het aantal ontledingen toe; daarentegen vermindert, om dezelfde reden, de gelegenheid tot hereeniging en de nieuwe evenwichts-toestand, die ook nu weer ten slotte moet intreden wanneer beide processen tegen elkaar opwegen, eischt dus een grootere hoeveelheid vrij koolzuur; bij stijgende temperaturen zal dus de dissociatie-spanning toenemen.

Bij afkoeling zal omgekeerd de gelegenheid tot ver-

binding toe- die voor ontleding afnemen, het vrije koolzuur dus allengs door de vrije basis geabsorbeerd worden en eindelijk geheel verdwenen zijn wanneer de temperatuur zoover gedaald is, dat geen enkel der zout-molekulen meer de bewegings-toestand, die voor ontleding noodig is, overschrijdt.

Elk spoor van de ontleding, die plaats had, is dan verdwenen.

Het spreekt wel van zelve dat deze beschouwing niet alleen op de ontleding van koolzuren kalk van toepassing is, maar in 't algemeen geldt voor al die verbindingen, welke bij de omstandigheden van het experiment een gasvormig bestanddeel afgeven b. v. de molekulaire-verbindingen van zouten met kristalwater of van sommige chloriden met ammoniak. De proeven die ISAMBERT <sup>1)</sup>, DEBRAY e. a. hierover in het werk stelden kunnen wij met stilzwijgen voorbijgaan; op een enkel merkwaardig resultaat komen wij straks terug.

Thans willen wij op eenige consequenties der bovenstaande verklaring van dissociatie-verschijnselen onze aandacht vestigen.

Vooreerst is het te verwachten dat dissociatie-verschijnselen niet bij alle chemische verbindingen zullen voorkomen.

Wanneer het wezen dier verschijnselen in een glijktijdig plaatsgrijpen van ontleding en verbinding bestaat, is het onmogelijk dat er een met de temperatuur veranderlijk evenwigt tot stand komt wanneer de hereeniging der gescheiden bestanddeelen onder de omstandigheden van het experiment is buitengesloten.

---

1) WÜRZ Diction. de chim. pure et appliquée, v. dissociation.

En dit is vaak het geval.

Vele chemische verbindingen ontstaan alleen langs een omweg en niet wanneer die bestanddeelen, waarin ze bij hogere temperaturen gescheiden worden, bij lagere temperatuur met elkaar in aanraking worden gebragt; de explosieve stoffen en in 't algemeen het meerendeel van die verbindingen, welke bij ontleding-warmte ontwikkelen, geven hiervan een voorbeeld.

Wanneer zulk een verbinding in een gesloten ruimte verwarmd wordt en men de temperatuur bereikt heeft, waarbij enkele molekulen den voor ontleding noodigen bewegings-toestand overschrijden, zullen langzamerhand of plotseling bij dezelfde temperatuur allen ontleed worden, zonder zich weer te kunnen verbinden; geen dissociatie, maar alleen totale ontleding is hier mogelijk. Omgekeerd valt het in 't oog dat die verbindingen, bij welke dissociatie-verschijnselen zijn geconstateerd, zich terstond vormen door vereeniging van de bestanddeelen, waarin ze door warmte gescheiden worden. Ik behoef slechts te wijzen op koolzure kalk, verbindingen van zouten met kristalwater, verbindingen van  $\text{CaCl}_2$  of  $\text{AgCl}$  met  $n\text{NH}_3$ , en, wat gasvormige verbindingen aangaat, op zwavelzuur, phosphorsuperchlorid, de verbindingen van amyleen met waterstofzuren, carbaminzuur-ammoniak, enz.

Verder ziet men gemakkelijk in dat het voor een regelmatig beloop der dissociatie een eerste vereischte is, dat de bestanddeelen der verbinding door de verwarming zelve geen scheikundige verandering ondergaan, waardoor de hereeniging en dus het intreden van evenwigt bemoeijelijkt of zelfs belet zou kunnen worden.

Een voorbeeld daarvan vindt men in de onlangs ge-

publiceerde waarnemingen van JOULIN <sup>1)</sup> omtrent de ontleding van koolzuur mangaan-oxydule, een zout dat reeds bij 70° koolzuur afgeeft en dus bij het onderzoek minder moeilijkheden oplevert dan koolzure kalk.

De verwarming geschiedde in een water- of oliebad, terwijl ook hier een manometer de spanning van het koolzuur aanwees en een luchtpomp veroorloofde den toestel vooraf luchtledig te maken.

Het zout, bereid door praecipitatie van chloormangaan door koolzure soda en bij 60° in een stroom koolzuur gedroogd, werd achtereenvolgens tot 100°, 150°, 200°, 100°, 100° en 300° verhit.

Bij elke temperatuur werd de spanning, hoewel soms eerst na uren, ten slotte constant, doch de afkoeling, die telkens plaats had vóór hij een nieuwe verwarming begon, deed niet alle koolzuur verdwijnen; altijd was er bij de gewone temperatuur nog een zekere spanning overgebleven, waarvan de waarde echter na elke nieuwe verwarming afnam.

Toen de laatste verwarming tot 300° had plaats gehad en de toestel werd afgekoeld, verminderde de spanning, die tot 2 atm. geklommen was, slechts weinig en het bleek dat de lichtgroene kleur der stof in een bruine was overgegaan; oxydule was overgegaan in sesquioxyd.

Ofschoon beneden 200° zulk een diep ingrijpende scheikundige verandering niet bemerkbaar was, meent JOULIN toch dat het koolzuur mangaanoxydule langzamerhand door de warmte in een anderen molekulairen toestand overgaat, waarbij het meer stabiel wordt.

1) JOULIN. Compt. rend. 76.



Toen hij n. l. de tweede maal tot  $100^{\circ}$  verwarmde, bleek de grens-spanning veel kleiner te zijn dan ze bij de eerste verwarming tot dezelfde temperatuur geweest was; nu bedroeg zij slechts  $139\text{mm}$  en te voren  $315\text{mm}$ . Een derde verwarming tot  $100^{\circ}$  deed de spanning tot  $145\text{mm}$  klimmen.

Bovendien was de duur der verwarming van invloed op het beloop der spanning; wanneer dit langzaam geschiedde, steeg de spanning continu, maar bij snelle verwarming bereikte zij eerst een veel grootere waarde dan die welke zij ten slotte zou aannemen. Ook dit heeft volgens JOULIN, de molculaire verandering, die slechts langzaam ontstaat, tot oorzaak.

Er schijnt dus hier iets dergelijks plaats te hebben als bij phosphorus, die, zooals algemeen bekend is, bij verwarming in een anderen molekulairen toestand overgaat; wanneer men nu bedenkt dat TROOST en HAUTEFEUILLE bewezen hebben dat gewone en roode phosphorus een verschillende damp-spanning vertoonen, ziet men gemakkefijk in dat bij verwarming van gewone phosphorus de damp-spanning bij gelijke temperaturen kan verschillen, al naarmate van de temperaturen waaraan hij te voren was blootgesteld en van den langeren of korteren duur der verwarming.

Aan 't einde van het korte verslag zijner onderzoekingen deelt JOULIN mede dat hij ook in een kleineren toestel, die overigens op dezelfde wijze was ingerigt als de eerste, en met een geringe hoeveelheid stof de dissociatie van koolzuur mangaanoxydule heeft nagegaan en dat de spanningen toen meer dan de helft kleiner waren dan te voren. Hij meent dat de verschillende

grootte van het oppervlak, dat de dissocierende stof aanbiedt, hiervan de oorzaak kan zijn en verwijst in dit opzigt naar een mededeeling van LEMOINE.

Deze komt echter, door middel van trouwens niet zeer strenge beschouwingen, juist tot het resultaat dat de dissociatie-spanning van vaste stoffen, die een gasvormig bestanddeel afgeven, onafhankelijk is van het oppervlak.

Daartoe stelt hij zich voor dat van een gewigt P koolzure kalk met een oppervlak S in een ruimte van den inhoud V eene hoeveelheid Y ontleed is en berekent nu de snelheid waarmee de ontleding bij constante temperatuur zal voortgaan.

Aan den éénen kant, meent hij, moet de hoeveelheid, die in een tijd dt ontleed wordt, evenredig zijn aan het oppervlak S, daar men dit als de bron van het ontwijkende koolzuur beschouwen kan; aan den anderen kant zou de hereeniging volgens hem, eveneens evenredig zijn aan het oppervlak en tevens aan de spanning van het koolzuur; die spanning nu is evenredig (en niet gelijk, zooals L. zegt) aan  $\frac{22}{50} \frac{Y}{V}$ , waarin 22 en 50 de aeq. van koolzuur en koolzure kalk voorstellen.

Terwijl dus in een tijd dt een hoeveelheid a S dt ontleed wordt, verbindt zich in denzelfden tijd weer een hoeveelheid  $b \frac{22}{50} \frac{Y}{V} S dt$ ; a en b zijn hierbij twee constanten die, behalve natuurlijk van den aard der stof, alleen van de temperatuur afhangen.

De resultante der twee processen voor de éénheid van tijd d. i. de snelheid waarmee de ontleding werkelijk voortschrijdt, zou dus zijn:

$$\frac{dy}{dt} = aS - b \frac{22}{50} \frac{Y}{V} S = S \left( a - b \frac{22}{50} \frac{Y}{V} \right). \quad (1)$$

Heerscht er evenwigt, dan is  $\frac{dy}{dt} = 0$  en dus de spanning:

$$\frac{Y}{V} = \frac{50}{22} \frac{a}{b} \dots \dots \dots (2)$$

Terwijl dus volgens (1) de snelheid waarmee de evenwichts-toestand bereikt wordt afhangt van het oppervlak, d. i. van het gewigt en den graad van verdoeling der stof, is de grens-spanning volgens (2) van die beiden onafhankelijk en alleen met de temperatuur veranderlijk.

De veronderstellingen, waarop de bewijsvoering van LEMOINE berust, zijn echter zeker niet van willekeur vrij te pleiten.

Dat het aantal ontledingen en hereenigingen eenvoudig evenredig zou zijn aan het oppervlak der dissocierende stof, is zeer onwaarschijnlijk, wanneer men bedenkt, dat de samenstelling van dat oppervlak allengs verandert en oorspronkelijk uit louter koolzure kalk, later echter uit kalk en koolzure kalk bestaat.

De grootheden  $a$  en  $b$  en dus ook de dissociatiespanning, die volgens LEMOINE alleen van de temperatuur afhangen, schijnen mij niet geheel onafhankelijk van de ontledings-toestand der stof m. a. w. het is waarschijnlijk dat de dissociatiespanning bij constante temperatuur verandert met het volumen der ruimte, waarin zich het koolzuur verspreiden kan.

Zonder zich in theoretische beschouwingen te verdiepen, valt de waarschijnlijkheid dezer bewering terstond

in het oog wanneer men met DEVILLE den weg der analogie bewandelt, echter met dit verschil dat men de ontledings-verschijnselen niet met de verdamping van homogene vloeistoffen, maar met die van zout-oplossingen vergelijkt.

Het is bekend dat de maximum-spanning van waterdamp, die uit een zout-oplossing ontwijkt, kleiner is dan die, welke met zuiver water in aanraking is; het verschil is, volgens de schoone proeven van WÜLLNER, evenredig aan de hoeveelheid zout die in het water is opgelost.

Wanneer men nu een zekere hoeveelheid zout-oplossing van bepaalde concentratie in een gesloten ruimte laat verdampen, zal spoedig de door WÜLLNER aangegeven spanning in treden; laat men thans de gevormde waterdamp ontwijken of wel over een grooter volumen zich uitbreiden, zoo zal een nieuwe hoeveelheid waterdamp uit de oplossing ontwijken, maar de spanning kan onmogelijk dezelfde hoogte bereiken die ze te voren verkregen had. De concentratie der vloeistof toch is door de verdamping zelve toegenomen en daarom moet de spanning van den damp, volgens den regel van WÜLLNER afgenomen zijn. Of die afname groot of klein zal zijn hangt af van de hoeveelheid der oplossing en van de vergrooting van het volumen.

Het komt mij niet onwaarschijnlijk voor dat de dissociatie-spanning van koolzure kalk en dergelijke stoffen op ongeveer dezelfde wijze zal afnemen, wanneer men bij constante temperatuur het volumen, waarin zich het koolzuur verbreiden kan, laat toenemen.

Evenals het zoutgehalte der oplossing bij voortgaande

verdamping toencemt, evenzoo wordt de koolzure kalk meer en meer met vrije kalk vermengd, welke haar invloed op het vrije koolzuur uitoefent en dus de spanning moet verminderen.

Wanneer men thans het oog vestigt op hetgeen de ervaring in dit opzigt heeft geleerd, zal de lezer zich allereerst de boven aangehaalde proefnemingen van DEBRAY herinneren, welke schenen te bewijzen, dat de dissociatiespanning van koolzure kalk geheel onafhankelijk is van de ontledings-toestand.

Telkens wanneer hij een gedeelte van het koolzuur wegnam, klom de spanning, na een voorbijgaande daling, weer tot de vroegere hoogte en zelfs bleek het dat een mengsel van  $\frac{24}{25}$  kalk en  $\frac{1}{25}$  koolzure kalk bij gelijke temperatuur dezelfde spanning vertoonde als zuivere IJslandsche kalkspath.

Al te groot gewigt moet men echter m. i. aan dit resultaat van DEBRAY's onderzoek niet toekennen, in zooverre het onderzoek van koolzure kalk, wegens de buitengewoon hooge temperaturen waartoe men verhitten moet, aan groote moeilijkheden onderworpen is. Uit zijne korte opgaven is dan ook reeds te zien, dat hij een verschil van 10<sup>mm</sup> in de waargenomen spanning als binnen de waarnemings-fouten gelegen acht.

De vraag of de dissociatie-spanning geheel onafhankelijk is van het volumen, is niet alleen om zich zelve eene beantwoording waardig, maar ook om een toepassing die men in den laatsten tijd van ontledings-verschijnselen heeft willen maken.

LAMY n. l. heeft voorgeslagen de verbindingen die één gasvormig bestanddeel bevatten en waarvan de dissociatie-

spanningen bij verschillende temperaturen vooraf bepaald zijn, tot het meten van temperatuur te gebruiken.

In dit opzicht echter is het van 't grootste belang te weten of de ontledings-toestand der stof zonder invloed is op die spanningen, daar alleen in dat geval verschillende thermometers vergelijkbare uitkomsten kunnen geven.

Voor eenigen tijd heeft daarom WEINHOLD <sup>1)</sup> de dissociatie van koolzure kalk en van chloorcalcium-ammoniak,  $\text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$ , aan een onderzoek onderworpen en nagegaan in hoeverre een verwijdering van koolzuur bij de eerste of van ammoniak bij de tweede stof van invloed was op de spanning.

De toestel, die hij gebruikte, voor de ontleding van  $\text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$ , was in hoofdzaak op dezelfde wijze ingerigt als die van JOULIN; het buisje, waarin de stof verwarmd werd, stond met een manometer en een luchtpomp in gemeenschap; alleen was hier een inrigting aangebracht om bekende volumina ammoniak weg te nemen, terwijl een stroom  $\text{NH}_3$  gedurende het in elkaar zetten van den toestel verhinderde dat de stof reeds van dit gas zou verliezen vóórdat de waarneming begon.

Het chloorcalcium-ammoniak, bereid door droog  $\text{NH}_3$  van  $0^\circ$  gedurende 14 uren over  $\text{CaCl}_2$  te leiden, had niet volkomen de zamenstelling  $\text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$ , [daar 1<sup>st</sup>,9165  $\text{CaCl}_2$ , niet 2<sup>st</sup>,3554 maar 2<sup>st</sup>,252 hadden opgenomen.

In den beginne, vóór dat nog eenig  $\text{NH}_3$  verwijderd was, wees de manometer bij  $0^\circ$  een spanning van

---

1) WEINHOLD. Pogg. Ann. B. 149.

120<sup>mm</sup>, 5; toen echter bij dezelfde temperatuur 17,7 CC NH<sub>3</sub> waren weggenomen, klom de spanning na een plotselinge daling slechts tot 114<sup>mm</sup>,0. Thans werd bij hogere temperatuur ongeveer de helft van het ammoniak weggenomen en de spanning bereikte nu bij 0° slechts 77<sup>mm</sup>,0; nogmaals verwarmd daalde de spanning, na verwijdering van 121,7 CC, bij 0° tot 69<sup>mm</sup>,0.

Volgt hieruit reeds dat de dissociatie-spanning in hooge mate afhankelijk is van de ontledings-toestand, tot hetzelfde besluit leiden, volgens WEINHOLD, ook de resultaten zijner waarnemingen omtrent de ontleding van koolzure kalk.

Het zout was bereid door vochtig koolzuur over kaustische kalk te leiden en het product bij 100° in het vacuum te droogen; de hiervoor noodige kaustische kalk was verkregen door gloeijen van versch gepraecipiteerde oxaalzuren kalk.

De toestel, die hij bezigde, berust op hetzelfde beginsel als die van DEBRAY, alleen werd de koolzure kalk niet in een platina vat, maar in een porseleinen buis gebracht, welke naast een andere van dezelfde grootte en gedaante, die als luchtthermometer diende, in een gas-moffel kon verhit worden.

De porseleinen buis met 4<sup>gr</sup>,141 koolzure kalk voorzien, werd nu eerst bij 300° luchtledig gemaakt en daarop verhit tot de manometer een spanning van 644<sup>mm</sup>,0 aanwees.

Terwijl de toestel afkoelde teekende hij de volgende spanningen op:

TIJD.	SPANNING.
h.m.	
3,40 nam.	644 <sup>mm</sup> .
3,45	303
3,50	279
3,55	259
4,0	246
4,15	222
4,50	202
6,0	193
8,20 volgende morgen.	182,5

Dat de spanning van 182<sup>mm</sup>,5 die den volgenden morgen was overgebleven, werkelijk door koolzuur werd veroorzaakt en niet door lucht, die misschien bij hooge temperatuur door de wanden der buis had kunnen diffunderen, bewees het feit dat de geheele gasmassa door kaliloog geabsorbeerd werd.

't Schijnt dus dat de bewering van DEBRAY n. l. dat alle koolzuur bij afkoeling weer wordt opgenomen, mag betwijfeld worden.

Ook omtrent den invloed van een wegname van koolzuur komt hij tot geheel andere resultaten als DEBRAY; van verschillende reeksen van onderzoekingen, die hij hiertoe in het werk stelde, deelt hij alleen de resultaten van ééne mede, welke ik hier woordelijk wil weergeven.

De hoeveelheid koolzure kalk was 1,803 gram, corresponderende met 402,7 CC koolzuur. Nadat 2 CC onttrokken waren en de temperatuur een uur stationair was bedroeg de spanning 238<sup>mm</sup> bij 742° (8<sup>h</sup> 0<sup>m</sup>).

Thans werden 75,8 CC. koolzuur weggenomen,



terwijl de temperatuur een weinig sleeg, na een plotselinge afname steeg de spanning tot 350<sup>mm</sup>, daarop daalde zij zonder waarneembare oorzaak tot 260<sup>mm</sup> bij 805° (8<sup>h</sup> 50<sup>m</sup>); hierop bij constante temperatuur toename tot 320<sup>mm</sup> (9<sup>h</sup> 0<sup>m</sup>). Weder 53,2 CC koolzuur weggenomen, terwijl de temperatuur bijna stationair was, steeg de spanning, na een plotselinge daling tot 100<sup>mm</sup>, snel tot 368<sup>mm</sup> bij 806° (9<sup>h</sup> 17<sup>m</sup>), langzaam tot 372<sup>mm</sup>, daarop weer snel tot 392<sup>mm</sup> (9<sup>h</sup> 28<sup>m</sup>), ofschoon de temperatuur sedert 9<sup>h</sup> 17<sup>m</sup> volkomen constant was en ook tot het einde der verwarming bleef (9<sup>h</sup> 40<sup>m</sup>). Te 9<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> werden 49,8 CC koolzuur weggenomen, de spanning viel plotseling op 120<sup>mm</sup> en steeg nu vrij snel, zoodat zij 9<sup>h</sup> 37<sup>m</sup> 321<sup>mm</sup> en 9<sup>h</sup> 40<sup>m</sup> 402<sup>mm</sup> bedroeg. Bij bekoeling van den toestel daalde de spanning snel, bedroeg te 9<sup>h</sup> 50<sup>m</sup> 12<sup>mm</sup> en was den anderen morgen nul.

Zooals men ziet is alle regelmaat in het beloop der spanningen, die bij DEBRAY zoo helder te voorschijn trad, hier verdwenen; niet alleen schijnt soms de spanning na wegname van koolzuur een grootere waarde te bereiken dan te voren, hetgeen zoowel met de ervaring van DEBRAY als met alle theoretische beschouwing in strijd is, maar ook de absolute waarde der spanning verschilt enorm van die welke DEBRAY opgeeft.

Terwijl de laatste bij 860° een constante spanning van 85<sup>mm</sup> vond, bereikt zij volgens de bovenstaande opgaven van WEINHOLD reeds bij 805° à 806° minstens een hoogte van 300<sup>mm</sup>.

Wanneer het niet mogelijk was gewigtige aanmerkingen tegen de proeven van WEINHOLD aan te voeren, moest men werkelijk erkennen omtrent de ontleding van kool-

zure kalk nog totaal in onkunde te verkeeren. Die aanmerkingen zijn echter gemakkelijk te vinden.

Vooreerst valt het in 't oog, dat WEINHOLD veel te weinig tijd tusschen de opeenvolgende waarnemingen liet verloopcn; zoowel de waarnemingen van JOULIN als die van NAUMANN<sup>1)</sup> hebben doen zien, dat er soms uren noodig zijn, voor een scheikundig evenwigt tot stand komt. WEINHOLD had dan ook niet de minste waarborg dat b. v. te 9<sup>h</sup> 0<sup>m</sup> de waargenomen spanning van 320<sup>mm</sup> hare grens-waarde had bereikt, daar zij te 8<sup>h</sup> 50<sup>m</sup> 260<sup>mm</sup> bedroeg en dus in den korten tijd van 10<sup>m</sup> nog 60<sup>mm</sup> was toegenomen.

Maar ook al is men van oordeel dat deze omstandigheid van weinig gewigt is, de tweede aanmerking, die men kan aanvoeren is voldoende om alle besluiten die uit de proeven van WEINHOLD zouden kunnen getrokken worden, als van onwaarde te verklaren.

Het is toch aan geen twijfel onderhevig dat de koolzure kalk in aanraking met de heete wanden der porseleinen buis voor een gedeelte in kiezelzure kalk is overgegaan; een der methoden zelfs om silicaten, welke bij de gewone temperatuur niet door zuren worden aangetast, in een voor analyse vatbaren vorm over te brengen bestaat hierin dat men ze met koolzure kalk verhit.

Dit verklaart dan ook niet alleen het groote verschil met de spanningen, welke DEBRAY opgeeft, maar ook het feit dat bij de eerste verhitting met 4<sup>sr</sup>, 141 koolzuren kalk de spanning bij bekoeling niet weer tot nul terugkeerde; de eens gevormde kiezelzure kalk kan

---

1) NAUMANN. Ann. Chem. Pharm. 1871.

door het vrije koolzuur niet meer in koolzure kalk worden omgezet, het gas moet zich daarom ophoopen tot een grootere hoeveelheid dan bij de proeven van DEBRAY en vindt verder bij bekoeling geen vrije kalk genoeg om zich weer daarmede te vereenigen.

Zijn dus om deze twee redenen de waarnemingen van WEINHOLD omtrent koolzuren kalk ongeschikt om de vraag te beantwoorden of de dissociatie-spanning onafhankelijk is van het volumen, zoo is toch de laatste en gewichtigste dezer aanmerkingen niet op zijne proeven met chloorecalcium-ammoniak van toepassing; of echter de eerste n.l. de te korte tijdsduur, die hij tusschen de waarnemingen liet verlopen, ook hier mag aangevoerd worden, is twijfelachtig, daar hij bij deze opgaven de tijd niet heeft vermeld.

Afgezien echter van de onzekerheid welke in dit opzigt blijft bestaan, is het echter zeer goed mogelijk, dat de besluiten, welke voor het chloorecalcium-ammoniak gelden nog niet van toepassing zijn op koolzuren kalk.

Het is n.l. algemeen bekend, dat bij de molekulair-verbindingen van zouten met kristalwater niet al dat scheikundig gebonden water dezelfde rol speelt; een gedeelte is vaak, om zoo te zeggen, met grooter kracht gebonden dan het andere en heeft dan ook een hoogere temperatuur noodig om verwijderd te worden. Een bekend voorbeeld hiervan levert de sulfas cupri, die met 5 molekulen water kristalliseert waarvan het ééne veel moeilijker dan de 4 anderen kan verdreven worden.

DEBRAY nu heeft uit de dissociatie verschijnselen bewezen dat iets dergelijks voor den phosphas sodae van den handel.

$\text{Na}_2 \text{H PO}_4 + 12 \text{ aq.}$  geldt; de dissociatie spanning n.l. vermindert zoodra er 5 molekulen water door het zout zijn afgegeven, zooals de volgende tabel bewijst:

TEMP.	SPANNING	SPANNING
	12 à 7 aq.	minder dan 7 aq.
	mm.	mm.
12°,3	7,4	4,8
16,3	9,9	6,9
20,7	14,1	9,4
24,9	18,2	12,9
31,5	30,2	21,3
36,4	39,5	30,5
40,0	50,0	41,2

Volkomen hetzelfde geldt nu voor de verbindingen van chloriden met ammoniak. ISAMBERT heeft aangetoond dat de dissociatie-spanning van  $\text{Ag Cl} + 3 \text{ NH}_3$ , die bij  $21^\circ$   $801^{\text{mm}}$  bedraagt, tot  $95^{\text{mm}}$  vermindert zoodra deze verbinding zooveel ammoniak heeft afgegeven dat de samenstelling aan de formule  $2 \text{ Ag Cl} + 3 \text{ NH}_3$  beantwoordt.

Hoe belangwekkend het ook moge zijn, te weten op welke wijze de spanning hier van de eerste tot de tweede waarde vermindert, ik heb daarvan noch bij ISAMBERT noch bij DEBRAY iets kunnen vinden; de eerste zegt alleen dat de overgang zeer snel plaats heeft, doch geeft geen getallen op.

WEINHOLD nu schijnt niet aan de mogelijkheid te hebben gedacht dat ook chloorcalcium niet al het ammoniak met dezelfde kracht tot zich trekt, maar het eene gedeelte misschien moeilijker afgeeft dan het andere. Zijn de

gegevens, die hij mededeelt, ook niet voldoende om te bewijzen dat dit werkelijk het geval is, zoo ziet men toch in dat een afhankelijkheid der dissociatie-spanning van de ontledings-toestand nog niet in 't algemeen geldt, wanneer zij voor het chloorcalcium-ammoniak ook als bewezen mag worden aangemerkt. Bij koolzuren kalk toch is er geen reden om niet aan te nemen dat al het koolzuur daarin op dezelfde wijze gebonden is en hier zou dus de dissociatie-spanning alleen een functie van temperatuur kunnen zijn.

Hoe dit ook zij, de indruk die de kennismaking met de boven aangehaalde waarnemingen achterlaat zal wel die zijn, dat de ervaring nog veel licht te verspreiden heeft over den gang van ontledings-verschijnselen.

Sommige scheikundigen schijnen de onafhankelijkheid van dissociatie-spanning en volumen voor een onbetwistbare waarheid gehouden te hebben; kennelijk verkeerden zij onder den indruk van de beweringen van DEVILLE die gaarne de analogie tot gids neemt maar daarbij vergeet, dat men bij de studie van analoge verschijnselen toch altijd ten slotte op een verschil moet stuiten<sup>1)</sup>.

---

1) Onder het afdrukken verschijnt in den Jubelband van Pogg. Ann. een verhandeling van G. WIEDEMANN over de dissociatie van zouten met kristalwater; uit zijne waarnemingen meent de schrijver te mogen besluiten dat de dissociatie-spanning onafhankelijk is van de hoeveelheid zout en van het volumen der ruimte, waarin de waterdamp zich kan verspreiden. De gegevens voor zwavelzure magnesia + 7 aq. leiden echter, na eene eenvoudige berekening, tot de uitkomst, dat de ontleding zich in het gunstigste geval slechts tot ongeveer  $\frac{1}{200}$  der zoutmassa uitstrekte, een uitkomst, die zeker wel de bewering kan wettigen dat verdere waarnemingen noodig zijn vóór bovengenoemde uitspraak als waar kan worden aangenomen.

Wanneer men hier echter, bij gebrek aan beter, gedwongen is zich door analogiën te laten leiden, zijn toch, zooals boven werd aangegeven, de ontledingsverschijnselen eerder met de verdamping van zoutoplossingen dan met die van homogene vloeistoffen vergelijkbaar, in zooverre de oplossingen als scheikundige verbindingen naar veranderlijke verhoudingen in hare eigenschappen tot de eigenlijke corpora chemica naderen.

## HOOFDSTUK II.

### Over de verandering der digtheden in gasvorm en hare algemeene oorzaken.

---

1. De digtheden der lichamen in gasvorm, die in de nieuwere scheikunde zoo'n belangrijken rol spelen, zijn relatieve grootheden; het gas of de damp wordt met een ander gas, gewoonlijk lucht, vergeleken. Wanneer de proef geleerd heeft dat een gewigt  $g$  van het ligchaam in gasvorm een volumen  $V$  innam bij een temperatuur  $t$  en een druk  $P$ , zoo is de digtheid het quotient van dit gewigt en dat van een gelijk volumen lucht van dezelfde temperatuur en spanning.

Het laatste wordt op de bekende wijze uit het gewigt van 1 CC onder normale omstandigheden aldus berekend:

$$g' = 0,00129318 \, V \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \dots (1)$$

De formule voor de digtheid wordt dus:

$$d = \frac{g}{g'} = \frac{g \cdot 760 \cdot 273 + t}{0,00129318 \cdot V \cdot P \cdot 273} \dots (2)$$

Zooals terstond in het oog valt is bij vergelijking (1) aangenomen dat lucht aan de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC gehoorzaamt; daar dit echter in werkelijkheid niet het geval is en, zooals later zal blijken, ook niet het geval *kan* zijn, vergelijkt men dus het gas of den damp niet met lucht, maar met een zoogenaamd volkomen of ideaal gas, dat met lucht niets anders gemeen heeft dan het gewigt van 1 CC onder normale omstandigheden. Hieruit volgt tevens het antwoord op de vraag, wanneer de digtheid bij verandering van temperatuur of druk constant zal zijn, wanneer niet. De meest eenvoudige vorm toch, waarin de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC kunnen worden weergegeven, is:

$$\frac{PV}{273 + t} = \text{Const.}$$

en daar juist P, V, en t de drie veranderlijke grootheden in het tweede lid van (2) zijn, ziet men dat alleen dan de digtheid van het gas constant is, wanneer volumen, druk en temperatuur op dezelfde wijze van elkaar afhangen als men bij een volkomen gas aanneemt.

Bij constante temperatuur moet dus het produkt PV dezelfde waarde behouden, welke ook de absolute densiteit is (BOYLE's wet) terwijl het bij verwarming voor elke temperatuurs-verhooging van één graad  $\frac{1}{273}$  van zijne waarde bij 0° moet toenemen (GAY-LUSSAC's wet). Wanneer aan deze voorwaarden niet voldaan is, wanneer het gas afwijkt van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC, zal dus de digtheid bij verschillende omstandigheden een verschillende zijn.

Het is echter duidelijk dat het onjuist is, wanneer



men de afwijkingen van die beide wetten als verklaring van de veranderlijke digtheid doet voorkomen; het eene is niets dan een omschrijving van het andere; van een verklaring kan men eerst spreken wanneer die afwijkingen zelve tot de algemeene eigenschappen der materie teruggebragt zijn.

Uit het volgende zal blijken dat er bij de zamendrukking en uitzetting van dampen en gassen verscheidene omstandigheden zamenwerken, die niet toelaten dat die verschijnselen aan zulke eenvoudige wetten als de bovengenoemde gehoorzamen. Een van die storende oorzaken schijnt slechts onder bepaalde omstandigheden en bij enkele dampen in werking te zijn; het is de dissociatie. De anderen, die, ofschoon in zeer verschillende mate, bij alle gassen en dampen hun invloed kunnen doen gevoelen, zullen kortelĳk in dit hoofdstuk behandeld worden.

2. Van het oogenblik af aan dat de wet van BOYLE is uitgesproken heeft men aan hare juistheid getwijfeld. Bleek het reeds spoedig dat de coërcibele gassen niet aan die wet gehoorzaamden, het voorbeeldeloos experiment van REGNAULT was noodzakelijk om aan te toonen, dat hetzelfde ook voor die gassen gold, welke men nog niet tot vloeistof had kunnen verdigten. Reeds vóór dien tijd had hij, bijna tegelĳk met RUBBERG en MAGNUS, bewezen dat ook de uitspraken van GAY-LUSSAC omtrent de thermische uitzetting van gassen niet geheel juist waren.

Welke methoden hij bij zijn onderzoek volgde en welke resultaten hij daarbij verkreeg, is te bekend dan dat het hier in herinnering zou moeten gebragt worden; alleen zijne inzigten omtrent de beteekenis van BOYLE's-wet mogen hier een plaats vinden.

Het is bekend dat REGNAULT bij bijna alle gassen, die hij onderzocht, een te groote zamendrukbaarheid constateerde; de producten van volumen en drukking werden kleiner naarmate de densiteit toenam; alleen voor waterstof vond hij juist het omgekeerde; de producten PV namen toe naarmate het volumen kleiner werd.

Wat nu den invloed der temperatuur op de zamendrukbaarheid betreft, had hij gezien dat koolzuur, onder drukkingen die één atmosfeer niet te boven gingen, bij 100° aan BOYLE's-wet gehoorzaamde, terwijl het bij gewone temperatuur zeer duidelijk in positieven zin van die wet afweek.

Hij meende nu dat er voor elk gas bij zekere drukking een temperatuur bestond, waarbij het, bij niet te groote veranderingen van densiteit, de wet van BOYLE zou volgen, dat het echter zoowel bij hoogere als bij lagere temperaturen van die wet zou afwijken. Wel zou temperatuurs-verhooging de gassen tot BOYLE's wet doen naderen, maar wanneer men slechts voortging met verwarmen zou, volgens hem, een temperatuur bereikt worden, bij welke het op dezelfde wijze zou worden zamengedrukt als waterstof bij de gewone temperatuur; waterstof zou dus bij hoogere temperaturen sterker in negatieven zin gaan afwijken.

De waarneming heeft zijn vermoeden niet bevestigd; AMAGAT heeft de zamendrukbaarheid van eenige gassen bij stijgende temperaturen onderzocht en is tot het resultaat gekomen, dat lucht en koolzuur zoowel bij 100° als bij 250° en 320° volgens de wet van BOYLE worden zamengedrukt, wanneer de initiale spanning 70 centim. kwikhoogte bedroeg en het volumen tot de helft

verkleind werd; waterstof scheen zelfs bij  $250^{\circ}$  tot de wet genaderd te zijn.

Ten opzichte van temperatuur is dus de wet van BOYLE, zooals AMAGAT zich uitdrukt, geen „loi de passage” maar een „loi limite”; naarmate de temperatuur hooger stijgt, verminderen de afwijkingen van die wet en verbergen zich spoedig in de waarnemings-fouten.

3. Het aantal onderzoekingen omtrent de betrekking tusschen volumën, temperatuur en spanning van dampen is niet groot; wel hebben velen dit vraagstuk gedeeltelijk trachten op te lossen en b. v. de betrekking tusschen temperatuur en digtheid nagegaan, terwijl de druk constant bleef, doch slechts enkelen hebben het vraagstuk algemeen opgevat.

Terwijl wij op sommige dier meer beperkte onderzoekingen later terug komen gaan wij thans tot den arbeid van HERWIG over, die in dit opzigt het meest uitgebreid en naauwkeurig is.

Van den toestel, dien HERWIG bij dat onderzoek gebruikte, kan men zich aldus een denkbeeld vormen.

Twee glazen buizen A en B waren in vertikalen stand in twee uithollingen van een horizontalen ijzeren plaat C bevestigd; door middel van een inwendig kanaal hadden beiden gemeenschap. De eerste buis A, bestemd om den damp op te nemen, was van boven gesloten en met zorg gecalibreerd; de tweede B, iets wijder dan A, liep aan het boveneinde in een naauwere buis uit, die in verbinding kon gesteld worden met een ruimte D, waarin de druk met behulp van een luchtpomp willekeurig kon verminderd worden.

Beide buizen konden met hun ijzeren verbindings-

stuk in een groot waterbad geplaatst worden, dat aan de vóór- en achterzijde door platen van spiegelglas gesloten en van ter zijde door Bunsen'sche gaslampen verwarmd werd.

Nadat de buis A gedroogd en met warm kwik gevuld was, werd een gesloten glazen buisje, waarin een hoeveelheid van de te onderzoeken vloeistof was afgewogen, op het kwik gelegd en de buis in de eene uitholling van de ijzeren plaat bevestigd; in de andere uitholling werd de buis B, voor de helft met kwik gevuld, geplaatst.

Eerst bepaalde hij nu de kleine hoeveelheid lucht, die bij het vullen van een eenigzins groote buis nooit geheel kan buitengesloten worden. Hiertoe werd de drukking in de ruimte D zoo sterk verminderd dat de kwikspiegel in A tot aan het ondereinde daalde en alle teruggebleven lucht zich boven het kwik verzamelde; door nu in D de drukking allengs te vermeerderen steeg het kwikniveau in A, de lucht werd zamengedrukt en, daar hij bij elken stand volumen en spanning opteekende, kon hij de hoeveelheid met groote nauwkeurigheid bepalen; natuurlijk bleef al dien tijd de temperatuur van het waterbad constant.

Thans deed hij door plaatselijke verwarming het buisje, waarin de vloeistof was bevat, in stukken springen; de vloeistof ging over in damp, dien hij nu op dezelfde wijze zamendrukte, als zoeven voor lucht is aangegeven. Hier echter herhaalde hij die reeks van bepalingen voor verschillende temperaturen.

Op deze wijze heeft HERWIG de dampen van alcohol, chloroform, zwavelkoolstof, aether, water en aethylbromide onderzocht.

In de tabellen, die de resultaten zijner proefnemingen weergeven, zijn voor elke temperatuur de volumina, de spanningen en de produkten van beiden medegedeeld. Hij vond nu, zooals te verwachten was, dat die produkten van volumen en spanning bij de grootste volumina constant werden en het bleek hem, dat ook de, met behulp van deze constante waarden berekende, digtheden bij alle temperaturen dezelfde waarde behielden; de volgende gegevens voor alcohol kunnen dit bewijzen:

TEMP. . . .	23°	30°,5	36°,4	41°,9	47°,8	57°,8	62°,9	69°,9
DIGTHEID.	1,550	1,555	1,555	1,550	1,552	1,551	1,552	1,548

Bij kennismaking met de beroemde onderzoekingen van REGNAULT valt het terstond in het oog dat de afwijkingen van BOYLE'S wet gewoonlijk hand aan hand gaan met die van de wet van GAY-LUSSAC; naarmate de absolute densiteit, d. i. de hoeveelheid stof in de eenheid van volumen, stijgt, neemt zoowel de zamendrukbaarheid als de uitzettings-coëfficiënt van het gas toe en ook voor verschillende gassen kan men zeggen dat de produkten van volumen en spanning des te sneller afnemen, naarmate de uitzettings-coëfficiënt meer van de normale waarde verschilt.

Uit het bovenstaande feit nu, dat de digtheden van dampen bij groote verdunning onafhankelijk zijn van de temperatuur, volgt dat de afwijkingen van de beide hoofdwetten ook te gelijker tijd verdwijnen.

Blijkt het reeds hieruit dat voor het intreden van den zoogenaamden volkomen gas-toestand een hooge temperatuur geen noodzakelijk vereischte is, nog duidelijker

springt dit in het oog wanneer men een blik slaat op hetgeen HERWIG voor den verzadigden toestand heeft gevonden.

Hij had n. l. opgemerkt dat de afwijking van BOYLE's wet voor verzadigde dampen toeneemt met de temperatuur.

Wanneer men  $PV$  het produkt noemt van volumen en spanning in den volkomen gas-toestand,  $p_1v_1$  dat produkt voor verzadigden damp van dezelfde temperatuur, leidde hij uit zijne getallen de volgende betrekking af:

$$\frac{PV}{p_1v_1} = c \sqrt{273 + t} \dots \dots (3)$$

Het merkwaardige dezer empirische betrekking is niet zoozeer gelegen in de eenvoudige wijze, waarop het

quotient  $\frac{PV}{p_1v_1}$  van de temperatuur afhangt; het is toch,

zooals HERWIG opmerkt, niet onwaarschijnlijk dat bij hogere temperaturen de factor  $\sqrt{273 + t}$  zal overgaan in  $\sqrt{273 + t} (1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$ . Maar verrassend is de uitkomst dat de constante  $c$  voor alle, door hem onderzochte, dampen dezelfde waarde heeft en wel 0,0595.

Hieruit zou volgen dat de digtheid van *alle* verzadigde dampen van dezelfde temperatuur een gelijk veelvoud is van de digtheid in den volkomen gas-toestand.

Op het onwaarschijnlijke dezer bewering komen wij aanstonds terug.

Het quotient  $\frac{PV}{p_1v_1}$  neemt dus volgens (3) met de temperatuur af en wordt bij  $9^{\circ},6$  gelijk aan de éénheid; men heeft dan  $p_1v_1 = PV$  en dus volgt een damp van  $9^{\circ},6$  tot aan het verzadigings-punt toe de wet van BOYLE.

Werkelijk bleek het hem dat bij zamendrukking van zwavelkoolstof-damp van  $8^{\circ}$  de producten van volumen en spanning constant bleven totdat de eerste vloeistof zichtbaar werd.

HERWIG stelt zich nu de vraag wat men mag verwachten van de zamendrukbaarheid van dampen bij lagere temperaturen; uit (3) toch volgt dat dan  $p_1 v_1 > PV$  en dus de afwijkingen van BOYLE's wet in denzelfden zin zullen plaats grijpen als voor waterstof bij de gewone temperatuur; hij is van plan de ervaring daarop te laten antwoorden.

Het is m. i. niet moeilijk á priori het waarschijnlijke antwoord op die vraag te geven. Alle waarnemingen toch leiden er toe aantenemen dat de afwijkingen van BOYLE's wet alleen afhangen van de absolute densiteit, dat die wet zelf een grens-wet is, waarmee de werkelijkheid te meer overeenkomt naarmate de verdunning grooter is; en dit geldt, volgens de resultaten van HERWIG zelf, bij alle temperaturen waarbij hij experimenteerde. Dat nu de afwijkingen voor verzadigde dampen met de temperatuur afnemen en eindelijk in de waarnemings-fouten verdwijnen, is wel duidelijk wanneer men bedenkt dat de absolute densiteit voor dien toestand zoo snel met de temperatuur verandert. Om deze reden mag men verwachten dat verzadigde dampen bij temperaturen lager dan  $9^{\circ},6$  aan BOYLE's wet zullen blijven gehoorzamen.

Dat dit in strijd is met vergelijking (3) doet niets ter zake, daar toch de besluiten, uit een zuiver empirische relatie getrokken, alleen van kracht zijn wanneer de grenzen der waarnemingen, uit welke zij is afgeleid, niet overschreden worden.

Het mag dan ook verwondering baren dat HERWIG de vergelijking (3) op *alle* dampen van toepassing acht; het is toch wel aan geen twijfel onderhevig, dat dampen van zeer vlugtige vloeistoffen b. v. van die, welke bij de gewone druk beneden  $9^{\circ},6$  koken, in verzadigden toestand bij die temperatuur van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC aanmerkelijk zullen afwijken.

Duidelijker zal dit in het oog springen nu wij er toe overgaan, kortelijk te herinneren aan hetgeen CLAUSIUS heeft gezegd omtrent de oorzaken van den onvolkomen gas-toestand.

4. Algemeen is men gewoon, sprekende over de afwijkingen van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC, alleen aan moleculaire aantrekking te denken; de kracht, die men cohaesie noemt, en die bij vaste en vloeibare lichamen evenwigt maakt met de beweging der kleinste deeltjes, zou ook in den zooveel ijleren gasvormigen toestand nog haar invloed kunnen doen gevoelen en, daar zij op het volumen der gassen in denzelfden zin zou werken als de uitwendige drukking, werd haar invloed wel met den naam van „inwendige drukking” bestempeld.

Naarmate het volumen kleiner en dus de afstand der deeltjes geringer werd, zou haar invloed meer en meer merkbaar worden.

Had men zich zoodoende een voorstelling gevormd omtrent de te groote zamendrukbaarheid der gassen, de verhouding van waterstof bleef onverklaard; hier een afstooting aan te nemen en voor alle andere gassen een aantrekking was toch wel niet mogelijk.

NAUMANN vond hierin reden genoeg een herhaling van REGNAULT's waarnemingen voor waterstof wenschelijk te achten.



CLAUSIUS echter had er reeds op gewezen dat, behalve molekulare aantrekking, nog een andere omstandigheid bij de zamendrukking en thermische uitzetting van gassen in aanmerking kan komen n. l. het volumen dat de molekulen zelve innemen.

Aan Dr. v. D. WAALS komt de groote verdienste toe te hebben aangetoond, dat theorie en waarneming bij de zamendrukking van gassen (en vloeistoffen) veelal in harmonie zijn, wanneer men den invloed der molekulare aantrekking evenredig aan het kwadraat der densiteit stelt, mits men van het volumen steeds een constante grootheid aftelt, die met de uitgebreidheid der molekulen samenhangt.

Terwijl wij den lezer naar zijn geschrift „over de continuïteit van den gas- en vloeistof-toestand” verwijzen, willen wij hier alleen vermelden dat de verhouding van waterstof volkomen duidelijk wordt, wanneer men met Dr. v. D. WAALS aanneemt dat de molekulare aantrekking bij dit gas onmerkbaar is en daarentegen de uitgebreidheid der molekulen tegenover het gasvolumen niet mag verwaarloosd worden. Dan toch moet bij zekere temperatuur niet het produkt  $PV$  maar  $P(V-v)$  een constante zijn, waarin  $v$  het gezamenlijk volumen voorstelt door de gas-molekulen zelve ingenomen. Men heeft dus:

$$P_1 (V_1 - v) = P_2 (V_2 - v)$$

of

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = v (P_2 - P_1)$$

d. i. het produkt van volumen en spanning neemt toe, naarmate de densiteit grooter wordt.

Doch er is nog een andere omstandigheid, die bij de zamendrukking en uitzetting, vooral van dampen, haar invloed kan doen gelden, de adhaesie n. l. der gasdeeltjes op de wanden van het vat waarin het gas besloten is. Het is overbekend dat gassen en dampen zich op de oppervlakte van vaste lichamen kunnen condenseren, maar het groote aantal waarnemingen heeft omtrent de wetten van dit verschijnsel weinig of niets aan het licht gebracht.

In 't algemeen kan men zeggen dat die gassen, welke het gemakkelijkst tot vloeistoffen verdicht worden, zich ook in de grootste hoeveelheid op een vast ligchaam condenseren. Voor een zelfde gas neemt die hoeveelheid af met stijgende temperatuur en toenemende verdunning.

Wanneer men dus een damp bij constante temperatuur zamendrukt, zal een steeds grooter aantal molekulen zich op de wanden vasthechten en men ziet de mogelijkheid in dat het zoo gevormde dunne vloeistof-laagje een dikte kan bereiken dat het voor het oog zichtbaar wordt; en toch behoeft de ruimte dan nog niet verzadigd of liever de maximum-spanning nog niet ingetreden te zijn. Dit verschijnsel, door REGNAULT reeds waargenomen bij de zamendrukking van dampen, die met een groote hoeveelheid lucht gemengd waren, is door HERWIG ook voor de zuivere dampen van water, aether en aethylbromide geconstateerd.

Nadat de eerste dauw zich op en in de nabijheid van het kwik-niveau had neergeslagen, nam de spanning bij verkleining van het volumen nog toe om eindelijk, wanneer de geheele wand met een dikke vloeistof-laag bedekt was, tot een constante waarde te naderen.

5. Ofschoon het dus uit al het voorgaande blijkt dat de zamendrukking en uitzetting van gassen en dampen zeer zamengestelde verschijnsels zijn, ziet men gemakkelijk in dat de invloed der storende oorzaken bij verdunning al kleiner en kleiner wordt en eindelijk een toestand moet optreden, waarbij de waarneming niet meer in staat is afwijkingen van de eenvoudige wetten van den gas-toestand te constateren. Wanneer dus de waarneming leert dat een gas bij zekeren graad van verdunning aan de wet van BOYLE gehoorzaamt, heeft men regt tot de bewering dat bij nog geringere densiteit die wet zal blijven gelden.

Wanneer men nu het gas een volkomen of ideaal gas noemt is dit dus eigenlijk onjuist, daar de theorie leert dat alleen het gebrekkige der waarneming verhindert de nog bestaande afwijkingen aan te wijzen; daar echter het begrip van den volkomen gas-toestand geheel bepaald is kan men gemakshalve dien naam blijven behouden voor den grenstoestand, waarbij de relatieve digtheid een constante is.

---

### HOOFDSTUK III.

#### Dissociatie van gasvormige verbindingen.

---

Het beginsel van bewegelijk evenwigt tusschen twee tegengestelde reactiën, dat zijne verklaring vindt in de ongelijke verdeeling van levendige kracht over de afzonderlijke molekulen, die een ligchaam zamenstellen, is reeds door PFAUNDLER en later door NAUMANN en HORSTMANN ook op de ontleding van gassen of dampen toegepast.

Bijna alles wat er van de nog jonge en weinig ontwikkelde theorie op dit oogenblik te zeggen is, vindt men in het algemeen verspreide geschrift van ALEX. NAUMANN „Grundriss der Thermochemie” tegelijk met de experimentele gegevens verzameld.

Daar wordt uit de ongelijke atoom-bewegingen der molekulen afgeleid hoe de dissociatie van een gasvormige verbinding tusschen twee temperaturen gelegen is, een lagere  $T_1$ , bij welke nog geen merkbaar gedeelte door de warmte is aangetast, en een hoogere  $T_2$ , bij welke totale ontleding is ingetreden; hoe verder de snelheid

waarmeê de ontleding voortgaat, van af  $T_1$  tot aan de ontledings-temperatuur  $T$  steeds toeneemt, om daarop weer tot aan  $T_2$  af te nemen, zoodat de kromme, die de digtheid van een dissociërend gas in functie van de temperatuur weergeeft, een buigpunt vertoont.

Het zou overbodig zijn dat alles hier weer te geven; alleen willen wij korten tijd stilstaan bij de oorzaken, welke de niet altijd voldoende overeenstemming tusschen theorie en ervaring misschien te weeg brengen.

Ondersalpeterzuur en broomwaterstof-amylen zijn de beide dampen, waarvan een genoegzaam aantal digtheids-bepalingen gegeven zijn om de juistheid van theoretische resultaten te toetsen. Terwijl nu bij het eerste de snelheid, waarmeê de ontleding bij temperatuursverhooging voortschrijdt, werkelijk die is, welke de theorie aangeeft, zoodat de graphische methode hier ook duidelijk een buigpunt doet optreden, is daarentegen bij het broomwaterstof-amyleen de overeenstemming tusschen theorie en waarneming veel minder bevredigend en is er dan ook wel eenige verbeeldingskracht noodig om in de kromme, die het verloop der digtheden weergeeft, een verandering in den zin der kromming te herkennen.

Wat hiervan de voornaamste oorzaak is, springt terstond in het oog wanneer men de aandacht vestigt op twee digtheden, die WÜRTZ voor dezelfde temperatuur, n. l.  $225^\circ$ , voor broomwaterstof-amyleen opgeeft.

De eene 4,69 was het resultaat eener bepaling, waarbij de stof in den ballon van DUMAS snel tot  $225^\circ$  werd verhit, terwijl de tweede 3,68 verkregen werd nadat de ballon gedurende 10 minuten aan dezelfde temperatuur was blootgesteld.

Wanneer dus de duur der verwarming van zoo sterken invloed is, dat het resultaat daardoor alleen 25% kan veranderen is het ook wel niet te verwonderen dat er weinig regelmaat heerscht in de getallen.

De methode van DUMAS mag dan ook wel minder geschikt geacht worden voor het onderzoek van dissociërende gassen; het is toch onmogelijk dat er bij verwarming in een open ballon een evenwigt tot stand komt tusschen de oorspronkelijke verbinding en hare ontledings-produkten.

Inmers voor een eenigzins naauwkeurige digtheidsbepaling is het altijd noodig de temperatuur, bij welke men wil waarnemen, eenige minuten constant te houden; gedurende dien tijd echter moet er diffusie plaats grijpen tusschen den damp en de omgevende lucht.

Bij de meeste dampen nu, die bij de omstandigheden van het experiment geen scheikundige ontleding ondergaan, kan dit op het resultaat geen invloed uitoefenen, daar de hoeveelheid lucht, die in den ballon dringt, aan het einde der proef bepaald wordt.

Bij dissociërende gassen echter brengt de diffusie wel degelijk een fout te weeg. Wanneer b. v. broomwaterstof-amyleen in een ballon van DUMAS verwarmd wordt en het evenwigt in zooverre tot stand is gekomen, dat er geen uitvloeijing van damp, in massa genomen, meer plaats heeft, zoo zullen toch al de drie bestanddeelen, die volgens aanname den damp zamenstellen, n. l.  $C_5H_{10}$ ,  $HBr$  en  $C_5H_{10}.HBr$ , in de omgeving diffundeeren. Daar echter de snelheid van diffusie in de eerste plaats afhangt van het gewigt der molekulen, zullen het voornamelijk die met het kleinste molekulair gewigt n. l.

$C_5H_{10}$  en  $HBr$  <sup>1)</sup> zijn, welke uit de opening van den ballon ontwijken. Het scheikundig evenwigt, daardoor gestoord, zal zich trachten te herstellen door de ontleding van een nieuwe hoeveelheid der verbinding  $C_5H_{10}.HBr$ .

Zoolang de verwarming duurt zal dus de ontleding in denzelfden zin voortgaan; het gehalte van den damp aan molekulen  $C_5H_{10}.HBr$  moet steeds afnemen en daarom ook de digtheid.

Op dezelfde wijze zou bij het ondersalpeterzuur een verschil van diffusie-snelheid tusschen de molekulen  $N_2O_4$  en  $NO_2$  een bij constante temperatuur steeds voortgaande ontleding en dus een allengs afnemende digtheid ten gevolge hebben.

DEVILLE en TROOST echter schijnen bij de digtheidsbepalingen van dit gas hierop gerekend te hebben; de punt, waarin de ballon van DUMAS uitloopt, was toegesmolten en werd alleen, nadat de temperatuur een half uur constant was gehouden, voor een kort oogenblik geopend en daarop terstond weer gesloten. Hieraan mag het dan ook wel worden toegeschreven dat er in het verloop der digtheden meer regelmaat te voorschijn treedt dan bij het broomwaterstof-amyleen.

Diffusie is echter niet de eenige oorzaak welke een verschil tusschen theorie en ervaring kan teweeg brengen. Bij alle dampen toch is de molekulaire aantrekking nog van zeer merkbaren invloed op de digtheid, zoolang de

---

1) Het feit dat na bekoeling eenig vrij broomwaterstofzuur in den ballon werd gevonden, kan misschien in een ongelijke diffusie van  $C_5H_{10}$  en  $HBr$  zijn verklaring vinden.

temperatuur niet ver van het kookpunt onder gewone drukking gelegen is. Daar nu de ontledings-toestand van een damp berekend wordt onder aanname dat de damp zich als een volkomen gas verhoudt, zijn in de resultaten dier berekening fouten bevat, welke grooter zijn naarmate de temperatuur nader bij het kookpunt gelegen is; het zou dus kunnen gebeuren dat hierdoor het theoretische beloop der digtheden eenigzins gestoord werd. Bij het ondersalpeterzuur is dit, volgens ervaring, niet in zulk een mate het geval dat de eigenaardige kromming verborgen blijft, maar a priori kan men niet met zekerheid zeggen of dit ook voor andere dampen zal gelden.



## HOOFDSTUK IV.

### Over de veranderlijke digtheid van gasvormig azijnzuur.

---

De damp van azijnzuur vertoont in sterke mate een verschijnsel dat in geringe mate bij andere dampen optreedt.

Wanneer men n. l. de digtheid volgens de methode van DUMAS, d. i. bij constante drukking van één atm., bepaalt, verkrijgt men getallen die, in de nabijheid van het kookpunt het grootst, allengs bij stijgende temperaturen tot de constante theoretische waarde naderen. Zoo vond CAHOURS bij  $125^{\circ}$  voor de digtheid van azijnzuur-damp 3,20; naarmate de temperatuur steeg nam de digtheid af en bereikte eerst tusschen  $250^{\circ}$  en  $338^{\circ}$  de constante waarde 2,08.

Terwijl hier dus een temperatuurs-verhooging van meer dan  $100^{\circ}$  noodig is om de digtheid tot de theoretische waarde te brengen, is bij andere dampen b. v. die van alkoholen, water, aether enz., een verwarming van  $30^{\circ}$  à  $35^{\circ}$  boven het kookpunt hiertoe voldoende; bovendien is bij deze laatste stoffen de verandering in

de digtheid veel geringer dan bij het azijnzuur, waar zij, zooals men ziet, ongeveer  $\frac{1}{3}$  bedraagt.

Azijnzuur is echter niet het eenige organische zuur dat zoo'n sterke afname van digtheid in de nabijheid van het kookpunt vertoont; ook bij de andere termen der vetzuur-reeks is hetzelfde waargenomen, zooals de proeven van BINEAU voor mierenzuur en die van CAHOURS voor boterzuur en valerianzuur bewijzen.

In 't volgende zal echter alleen van azijnzuur gesproken worden, omdat de waarnemingen van dit zuur het grootst in aantal zijn en de daaruit te trekken algemeene besluiten wel zonder bezwaar ook op zijne homologen kunnen worden toegepast.

Van de abnormale verhouding van azijnzuur-damp zijn n. l. twee verklaringen gegeven.

HORSTMANN is van oordeel dat er in dit opzigt geen wezenlijk verschil bestaat tusschen den damp van azijnzuur en die van andere stoffen; de molekulare aantrekking, die, zooals hij zich uitdrukt, den afstand der molekulen kleiner maakt, zou hier alleen van bijzonder grooten invloed zijn.

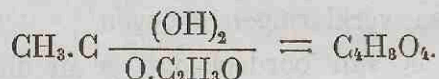
Volgens de andere verklaring, die men gewoonlijk als van PLAYFAIR en WANKLYN afkomstig vermeld vindt, doch die reeds in een door BINEAU in het jaar 1846 geschreven verhandeling te vinden is, bestaat de damp van azijnzuur uit deeltjes van verschillende grootte.

De molekulen  $C_2H_4O_2$ , die volgens deze hypothese bij temperaturen boven  $250^\circ$  alleen aanwezig zijn, zouden zich bij lagere temperaturen tot groepen met elkaar vereenigen.

Sommigen nemen de grootte dier groepen op  $2 C_2H_4O_2$

aan, zoodat dan de damp van azijnzuur uit een mengsel van molekulen  $C_2H_4O_2$  en  $C_4H_8O_4$  bestaat, waarvan de laatsten bij dalende temperatuur ten koste der eersten in aantal toenemen; het bestaan van een biacetaat van kalium <sup>1)</sup> wordt als argument voor deze bewering aangevoerd.

Omgekeerd neemt GRIMAUX <sup>2)</sup> de aanwezigheid van molekulen  $C_4H_8O_4$  als bewezen aan en brengt dit in verband met zijne theorie der „carberines”. Volgens hem kunnen met eenzelfde koolstof-atoom drie groepen hydroxyl vereenigd zijn; zoo beschouwt hij de kristallijne verbinding van azijnzuur met één molekule water als  $CH_3.C(OH)_3$  (acetyl-carberine) en noemt nu het bi-azijnzuur de azijnzre aether van acetyl-carberine:



Welke grootte men echter aan de geassocieerde molekulen ook mag toeschrijven, allereerst moet uit de waarneming worden opgemaakt of de damp van azijnzuur werkelijk uit molekulen van verschillende grootte bestaat, dan wel of veeleer HORSTMANN gelijk heeft en er tusschen azijnzuur en alle andere dampen alleen een quantitatief en geen kwalitatief verschil bestaat.

Beginnen wij daartoe met hetgeen HORSTMANN voor zijne bewering heeft aangevoerd.

De zoo bij uitstek praktische wijziging die BUNSEN in de oorspronkelijke methode van DUMAS ter bepaling van dampdigheden heeft aangebragt gaf hem aanleiding zelf

1) Ann. Chem. Pharm. Sup. VI.

2) Bull. Soc. Chim. de Paris, 15 Dec. 1872.

eenige digtheids-bepalingen van azijnzuur, aether en water ten uitvoer te brengen en zoo de wijze, waarop de digtheid bij temperatuurs-verhooging afneemt, bij deze drie lichamen te vergelijken.

De resultaten van zijn onderzoek heeft hij op graphische wijze weergegeven door de temperaturen als abscissen en de digtheden als ordinaten te nemen. De zoo beschreven krommen hebben, volgens hem, voor al de drie stoffen denzelfden vorm; die voor azijnzuur zoo goed als die voor water en aether, keeren steeds hare convexe zijde naar de as der temperatuur en er was bij het azijnzuur geen spoor van een buigpunt te zien dat, naar zijn oordeel, altijd moet te voorschijn treden wanneer er ontleding in 't spel is.

Het zoude te ver leiden en met het oog op het volgende is het ook onnoodig hier al zijne getallen weer te geven en daaruit na te gaan, in hoeverre hij regt heeft tot de bewering, dat de afname der digtheid op dezelfde wijze verloopt als bij aether en water. Maar de juistheid van het laatste gedeelte zijner redenering mag men met regt betwijfelen.

Bij alle dampen toch, bij welke dissociatie in het spel is, is deze niet de eenige oorzaak van digtheidsverandering; al de vroeger opgenoemde oorzaken van storing, molculaire aantrekking enz. brengen eveneens bij temperatuurs-verhooging eene verandering in de digtheid te weeg en het hangt geheel van den grooteren of kleineren invloed van deze laatsten af, of de karakteristieke loop, dien men aan de dissociatie van gassen toekent, in de waarnemingen te herkennen is.

Bovendien is het onzeker of er wel bij de dissociatie

van azijnzuur een buigpunt zal optreden, daar er in dit geval van de grootte der molekulen à priori weinig te zeggen valt; eindelijk mag men betwijfelen of zijne waarnemingen talrijk genoeg zijn om daaruit een besluit te kunnen trekken.

HORSTMANN schijnt dan ook zelf het onvoldoende zijner argumenten te hebben ingezien; twee jaren later ten minste heeft hij getracht op andere wijze de juistheid zijner bewering aan de waarneming te toetsen <sup>1)</sup>.

Wanneer de abnormale verhouding van azijnzuur haar grond heeft in dissociatie van grootere molekulen, zoo moet de digtheid van den verzadigden damp, volgens hem, bij stijgende temperatuur afnemen; is echter moleculaire aantrekking hier alleen in het spel, zoo zal die digtheid, evenals bij de dampen van andere stoffen, met stijgende temperaturen toenemen.

Langs indirecten weg heeft hij nu de digtheid van azijnzuur-damp in verzadigden toestand bij verschillende temperaturen op de volgende wijze bepaald.

Een gemeten volumen drooge lucht streek door een kolfje met azijnzuur, waarvan de temperatuur iets hooger was dan die waarbij hij zou waarnemen en daarop door een lange buis, die met azijnzuur bevochtigde paarden bevatte en in een waterbad geplaatst was; de temperatuur van de zoo met azijnzuur verzadigde lucht werd bepaald op het oogenblik waarop de gas-stroom aan het einde der buis in een absorptie-toestel (kaliloog) trad.

Wanneer G het gewigt azijnzuur is bij zekere temperatuur aan de kaliloog afgegeven, berekende hij de digtheid volgens:

---

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1870.

$$d = \frac{G (P - p)}{V_0 \cdot p \cdot 0,001293}$$

waarin  $V_0$  het volumen lucht bij  $0^\circ$  en 760mm gemeten,  $P$  de bar. hoogte en  $p$  de max-spanning van azijnzuur-damp is, welke hij uit de waarnemingen van LANDOLT overnam.

Ziehier de resultaten van zijn onderzoek:

Temp.	Spanning.	Digtheid.	Temp.	Spanning.	Digtheid.
$^\circ$	mm		$^\circ$	mm	
12,4	13,5	1,89	26,5	25,9	2,32
12,7	13,7	1,96	27,6	26,5	2,46
14,7	15,1	1,78	33,3	33,4	2,58
15,6	15,6	1,98	38,5	41,5	2,72
17,4	16,8	2,09	38,5	41,5	2,79
20,2	19,0	2,28	44,6	53,1	2,75
21,5	20,4	2,24	48,7	63,0	2,98
22,6	21,2	2,29	51,1	69,0	3,16
25,0	23,5	2,42	59,9	97,0	3,12
			62,9	109,1	3,11

Men ziet hieruit dat over 't algemeen de digtheden bij hogere temperatuur toenemen en volgens het oordeel van HORSTMANN blijkt dan ook uit zijne waarnemingen duidelijk, dat de te groote digtheid van azijnzuur eenvoudig in molekulare aantrekking haar oorzaak heeft en niet te wijten is aan de aanwezigheid van grootere groepen van molekulen.

Voor wij eenig oordeel uitspreken over de waarde zijner getallen en de geldigheid van zijn besluit, willen wij eerst cenige oude proeven van BINEAU <sup>1)</sup> in herinnering brengen, die eveneens de digtheid van azijnzuur-damp bij lage temperatuur, doch niet in verzadigden toestand, bepaald heeft.

1) Ann. Chim. Phys. (3) XVIII.

Een buis van 8 decim. lengte, die aan het boven-einde in een ballon van meer dan 5 liters inhoud eindigde, was met het andere einde door middel van een kurk luchtdigt in den ontvanger van een luchtpomp bevestigd; nadat de ontvanger, en daardoor ook ballon en buis, luchtleedig was gemaakt, werd het onder-einde der buis zoover naar beneden geschoven dat het in een kwikbak dompelde, die in den ontvanger was geplaatst. Door nu de lucht weer te laten toetreden werd het kwik in de buis naar boven gedreven en had hij zoodoende een Torricelli's ledig van grooten inhoud verkregen.

Een afgewogen hoeveelheid azijnzuur in den ballon gebragt ging in damp over, waarvan nu spanning en volumen bij verschillende temperaturen werden bepaald.

In de volgende tabel zijn zijne resultaten weergegeven:

Temp.	Spanning	Digtheid.	Temp.	Spanning.	Digtheid.
	mm			mm	
12°	2,44	3,80	21°	4,06	3,72
12	5,23	3,92	22	2,70	3,56
11,5	3,76	3,88	22	8,64	3,85
19	2,60	3,66	24	5,75	3,70
19	4,00	3,75	28	10,03	3,75
20	5,56	3,77	30	6,03	3,60
20	8,55	3,88	35	11,19	3,64
20,5	10,03	3,95	36,5	11,32	3,62

Wanneer men deze getallen vergelijkt met de bovenvermelden van HORSTMANN, valt het enorme verschil tusschen beiden terstond in het oog; niet alleen is bij gelijke of ongeveer gelijke temperaturen de door BINEAU gegeven digtheid soms bijna dubbel zoo groot als die van HORSTMANN, maar die grootere waarden gelden bovendien

nog voor kleinere spanningen; een resultaat dat met alle kennis van den gasvormigen toestand in strijd schijnt te zijn. Het is dan ook niet moeilijk vooral bij HORSTMANN het bestaan van fouten aan te wijzen.

Vooreerst mag het altijd gevaarlijk heeten max. spanningen van dampen aan de bepalingen van andere waarnemers te ontleenen; er zijn geene grootheden in de natuurkunde, die zoo gevoelig zijn als juist deze voor een gering verschil in de scheikundige samenstelling der vloeistof. Om den lezer hiervan te overtuigen, volgen hier eenige opgaven omtrent de max. spanning van azijnzuur ontleend aan LANDOLT, WÜLLNER, BINEAU en REGNAULT; de laatste heeft drie verschillende praeparaten onderzocht:

Waarnemers	LANDOLT.	WÜLLNER.	REGNAULT.	REGNAULT.	REGNAULT.	BINEAU.
Temp. . . .	14°	14	14	14	14	15
Spanning . .	14 <sup>mm</sup> ,5	15,7	9,8	8,8	8,2	7,7

Het zijn dus geen kleine verschillen, die tusschen de opgaven van verschillende waarnemers bestaan; de ééne spanning is soms bijna dubbel zoo groot als de andere.

Bovendien heeft REGNAULT bewezen dat de max. spanning van dampen in lucht of andere gassen kleiner is dan in het luchtledige en, daar de spanningen van LANDOLT, zooals HORSTMANN zelf opmerkt, alleen voor het luchtledige gelden, kan dit een oorzaak zijn dat de digtheden te klein zijn uitgevallen.



Dat dit werkelijk het geval is, om welke reden dan ook, volgt terstond uit de 4 eerste digtheden bij  $12^{\circ}$ — $15^{\circ}$ , welke kleiner zijn dan 2,08, beneden welke waarde de digtheid van azijnzuurdamp, ook afgescheiden van scheikundige argumenten, volgens de vroeger vermelde waarnemingen van CAHOUS niet kan dalen.

Verder schijnt de methode zelf geen scherpe bepalingen toe te laten, zooals uit het discontinu verloop der digtheden duidelijk blijkt; men sla slechts het oog op de gegevens voor  $21^{\circ},5$ ,  $26^{\circ},5$  en  $44^{\circ},6$ , die allen een kleinere digtheid opleveren dan die bij de naastvoorgaande lagere temperatuur.

Wanneer het om deze redenen ongeoorloofd is uit de opgaven van HORSTMANN enig besluit te trekken, zoo wil ik toch op eene omstandigheid opmerkzaam maken, welke het niet onmogelijk maakt dat de digtheid van azijnzuur-damp in verzadigden toestand kleiner gevonden wordt dan bij dezelfde temperatuur onder geringere spanning. Zoolang het n. l. onbeslist is waarin de oorzaak der abnormale dampdigtheid van azijnzuur gelegen is, kan het voor hem, die het bestaan van molekulen van verschillende grootte aanneemt, niet onverschillig zijn op welke wijze de digtheid in verzadigden toestand wordt bepaald, hetzij in een toestand van evenwicht (zooals gewoonlijk), hetzij langs indirecten weg door het gewigt te bepalen dat een zeker volumen lucht uit het vloeibaar azijnzuur medeneemt.

In het laatste geval toch kan men beweren dat het voornamelijk juist de kleinere molekulen zijn, die door het gas worden meegevoerd, waardoor dus voor de digtheid ook een kleinere waarde moet gevonden worden

dan in het eerste geval, waar de deeltjes van verschillende grootte met elkaar gemengd zijn en blijven.

Gaan wij thans over tot de waarnemingen van BINEAU, die veel meer vertrouwen verdienen dan die van HORSTMANN en bij nader inzien voldoende zullen blijken te zijn om het gevoelen van HORSTMANN te weerleggen.

De eenige opmerking, die wij ons ten opzichte van de nauwkeurigheid dezer waarnemingen mogen veroorloven, is deze dat alleen de eerste decimaal in het getal, dat de digtheid weergeeft, te vertrouwen is. Met den besten wil is het niet mogelijk de nauwkeurigheid in het meten van spanningen verder te brengen dan tot op  $0^{\text{mm}},1$ , waarvan men zich bij kennismaking met de onderzoekingen van REGNAULT, WÜLLNER, HERWIG en LANDOLT overtuigen kan.

Zoolang dus de spanningen een kwikhoogte van  $4^{\text{mm}}$  à  $5^{\text{mm}}$  niet te boven gaan, zal een fout van  $0^{\text{mm}},1$  aanmerkelijk op de tweede decimaal der digtheid influenceren en moet dus de regelmaat, waarmede de digtheden bij constante temperatuur met de spanning toenemen, ten minste gedeeltelijk, aan toeval worden toegeschreven.

De hoofdzaak echter, die niet te betwijfelen valt en voor de hier besproken vraag van het meeste belang is, is deze dat de dampdigtheid van azijnzuur, bij spanningen van  $2^{\text{mm}}$  tot  $10^{\text{mm}}$  en lage temperaturen, gelegen is tusschen 3,6 en 3,9 d. i. bijna het dubbele bedraagt van de door CAHOURS bij  $250^{\circ}$ — $338^{\circ}$  en een spanning van  $760^{\text{mm}}$  gevonden waarde 2,08.

Hieruit volgt n. l. ten duidelijkste dat de betrekkelijke digtheid van azijnzuur-damp niet in de eerste plaats een functie is van de absolute densiteit; wanneer dit

het geval was kon de digtheid bij zulk een verbazende verdunning als bij die van BINEAU's proeven onmogelijk grooter zijn dan bij de 100 à 200 maal grootere densiteit, die den damp, bij het experiment van CAHOUS toekomt.

Uit HERWIG's waarnemingen nu is overtuigend gebleken, dat de *relatieve digtheden* van alle dampen, die hij onderzocht, van water, alcohol, aether, enz. in de eerste plaats juist van de *absolute densiteit* afhangen; de temperatuur had weinig invloed; wanneer slechts de spanning gering was had de relatieve digtheid hare grens-waarde bereikt.

Wanneer dus in tegenstelling met deze dampen de relatieve digtheid van azijnzuur juist een functie van de temperatuur en niet zoozeer van de absolute densiteit is, moet men wel aannemen dat de veranderlijke digtheid, ten minste voor een gedeelte, haar grond heeft in een omstandigheid die bij de meeste andere dampen niet voorkomt, een omstandigheid, die wel geen andere kan zijn dan de aanwezigheid van grootere molekulen, die zich bij temperatuurs-verhooving in meerdere van geringere grootte splitsen.

In hetzelfde jaar, waarin HORSTMANN zijne bovenvermelde onderzoekingen in 't licht gaf, heeft ALEX. NAUMANN<sup>1)</sup> dampdigtheids-bepalingen van azijnzuur ten uitvoer gebracht, insgelijks met het doel om na te gaan of de abnormale digtheid van dien damp werkelijk aan de aanwezigheid van grootere molekulen te wijten was.

De toestel dien hij bezigde was de door HOFMANN

---

1) Ann. Chem. Pharm. 1870.

aangegevene, waarvan de inrigting algemeen bekend en dus hier geene beschrijving noodig is.

Nadat een zekere hoeveelheid azijnzuur in de gecali-breerde buis was gebragt, werd deze op de bekende wijze achtereenvolgens tot 78°, 100°, 110°, 120°, 130°, 140°, 150°, 160° en 185° verhit; de verschillende tem-peraturen verkreeg hij door respect. de dampen van alcohol, water, koolwaterstoffen van verschillende zamen-stelling en aniline in den toestel te leiden.

Dezelfde reeks van waarnemingen met verschillende hoeveelheden azijnzuur herhalende verkreeg hij zodoende een menigte gegevens, waaruit de verandering van digt-heid met temperatuur en drukking kon worden opgemaakt.

Uit al die gegevens nu zocht hij de volgenden uit, bij welke de eenheid van volumen dezelfde of ongeveer dezelfde hoeveelheid azijnzuur bevat bij twee verschillende temperaturen :

Gewigt Azijnzuur in 1 CC.	Temperatuur.	Digtheid.	Drukking.	$\frac{d_1 - d_2}{t_2 - t_1}$ 1000.
{ 1,44 milligr. 1,47	100°	3,37	<sup>mm</sup> 342,3	13,8
	150°	2,68	498,5	
{ 1,37 1,35	120	3,06	377,5	10,7
	185	2,36	565	
{ 0,848 0,845	130	2,68	274	7,8
	185	2,25	382	
{ 0,657 0,653	78	3,34	149	16,2
	140	2,50	232	
{ 0,630 0,630	100	3,01	168	11,7
	160	2,31	253	
{ 0,596 0,594	78	3,26	137	16,7
	130	2,56	201	

Uit deze tabel blijkt ten duidelijkste, dat de relatieve digtheid van azijnzuur bij een gelijke hoeveelheid stof in de eenheid van volumē met stijgende temperaturen afneemt; telkens is, zooals men ziet, van twee bij elkaar behorende digtheden die bij de hoogste temperatuur de kleinste.

Dit feit is, volgens het oordeel van NAUMANN, onmogelijk uit molculaire aantrekking te verklaren, maar noodzaakt tot de aanname, dat er bij stijgende temperatuur dissociatie van grootere molekulen tot kleinere plaats heeft.

Bestond de damp, zoo redeneert hij, bij verschillende temperaturen uit gelijksoortige molekulen, zoo zou bij een gelijke hoeveelheid stof in de éénheid van volumē de gemiddelde afstand der deeltjes en daarom ook de invloed der molculaire aantrekking dezelfde zijn. De drukking zou dan evenredig aan de van — 275 getelde (absolute) temperatuur:

$$\frac{275 + t_1}{p_1} = \frac{275 + t_2}{p_2} \dots \dots \dots (1)$$

en de relatieve digtheid een constante moeten zijn.

Deze toch is in de beide gevallen:

$$d_1 = \frac{g_1}{v_1} \frac{275 + t_1}{p_1} \frac{760}{275.0,001293}$$

$$d_2 = \frac{g_2}{v_2} \frac{275 + t_2}{p_2} \frac{760}{275.0,001293} \dots \dots \dots (2)$$

en daar volgens aanname de hoeveelheid azijnzuur in de éénheid van volumē dezelfde is:

$$\frac{g_1}{v_1} = \frac{g_2}{v_2} \dots \dots \dots (3)$$

zouden (1) en (3) in (2) overgebracht tot het resultaat leiden :

$$d_1 = d_2 \dots \dots \dots (4)$$

Daar nu de getallen in bovenstaande tabel met (4) in strijd zijn en leeren, dat de relatieve digtheid bij stijgende temperatuur afneemt, kan de damp van azijnzuur bij verschillende temperaturen niet uit gelijksoortige deeltjes bestaan, maar moet er een dissociatie van grootere molekulen in kleinere worden aangenomen.

Ofschoon het mij voorkomt, dat de waarnemingen van NAUMANN tot dezelfde conclusie als de voorgaande moeten leiden, schijnt mij echter zijne redenering eenigzins onjuist.

Wanneer hij n. l. bij verschillende temperaturen de digtheden, welke voor eenzelfde hoeveelheid azijnzuur in de éénheid van volumen gelden, wil vergelijken, had hij zijn doel ook kunnen bereiken door eenvoudig een zekere hoeveelheid azijnzuur onder constant volumen te verwarmen.

De vergelijking (1), waarop NAUMANN's redenering berust, wil dus zeggen, dat de spanning van een gas, welks deeltjes zich onder den invloed van onderlinge aantrekking bevinden, bij verwarming onder constant volumen evenredig aan de absolute temperatuur zal toenemen d. i., dat de uitzettings-coëfficiënt  $1/273 = 0,00364$  bedraagt.

Dit is echter met de ervaring in strijd; het onderzoek van REGNAULT naar den gang van verschillende gas-thermometers, heeft geleerd, dat de uitzettings-coëfficiënt b. v. van koolzuur van 741<sup>mm</sup> initiale spanning 0,003695 is. Daar men nu in dit geval geen reden heeft het

verschil tusschen dezen uitzettings-coëfficiënt en dien van een zoogenaamd volkomen gas aan dissociatie toe te schrijven, maar het integendeel zeer waarschijnlijk is, dat alleen molekulaire aantrekking hier in 't spel is <sup>1)</sup>, mag men de vergelijking (1) en dus de daarop stouende redenering voor zeer onzeker houden.

Beter echter dan de derde is de laatste kolom van bovenstaande tabel in staat den lezer te overtuigen, dat er bij verwarming van azijnzuur dissociatie plaats heeft. In die kolom n. l. is, na ter verkrijging van geheele getallen met 1000 vermenigvuldigd te hebben, de afname van digtheid voor 1° temperatuurs-verhooging vermeld.

NAUMANN zegt hieromtrent, dat deze getallen over 't geheel genomen met stijgende temperatuur afnemen. Juist dit resultaat is m. i. een bewijs, dat de damp van azijnzuur zich anders verhoudt als andere dampen b. v. koolzuur.

Het zoo juist aangehaalde onderzoek van REGNAULT toch heeft doen zien, dat de uitzettings-coëfficiënt van koolzuur onder constant volumen met de initiale spanning, d. i. met de hoeveelheid stof in de eenheid van volumen, toeneemt. Wanneer nu hetzelfde voor den damp van azijnzuur gold, zouden dus de getallen der laatste kolom tegelijk met die der eerste moeten toe- en afnemen. De tabel doet echter zien dat dit niet het geval is; niettegenstaande de hoeveelheid stof in de eenheid van volumen bij lagere temperaturen geringer is dan bij hogere, is de afname van digtheid voor gelijke verwarming van 1°

---

1) Zie Dr. v. D. WAALS, Continuïteit van den gas- en vloeistof-toestand

in de eerste gevallen grooter dan in de laatsten.

De gegevens van NAUMANN leiden dus tot hetzelfde resultaat als hetgeen wij boven uit de waarnemingen van BINEAU en CAHOURS hebben afgeleid, dat n. l. de digtheid van azijnzuur-damp in de eerste plaats een functie is van de temperatuur.

Was ik langs dezen weg tot de overtuiging gekomen dat de hypothese, die het eerst door BINEAU en later door PLAYFAIR en WANKLYN geopperd werd, alleen in staat is de waarnemingen te verklaren en men dus het bestaan van molekulen van verschillende grootte in den damp van azijnzuur mag aannemen, zoo scheen het mij niet van belang ontbloomt de verandering der digtheid met de drukking aan een onderzoek te onderwerpen.

De gegevens van BINEAU zijn in dit opzigt weinig in aantal; talrijker zijn die van NAUMANN, maar hier kon men weinig regelmaat verwachten, daar elke digtheid ontleend is aan de bepalingen met verschillende hoeveelheden azijnzuur en dus de fouten, bij het wegen begaan, telkens weer op nieuw haren invloed moesten uitoefenen; de graphische methode doet dan ook zien dat deze gegevens van NAUMANN niet door een continu verloopende lijn kunnen verenigd worden.

Met een eenvoudigen toestel, waarvan nevensgaand schema een voorstelling kan geven, heb ik eenige waarnemingen gedaan omtrent de zamendrukbaarheid van den damp van azijnzuur bij  $100^{\circ}$  en  $79^{\circ}$ .

De damp bevond zich boven kwik in een buis *ar* van  $1^m$  lengte en  $0^m,02$  middellijn in doorsnede, die in millimeters verdeeld en naauwkeurig gecalibreerd was. Aan het bovineinde was de buis bevestigd in een met



kurk gevoerde klem  $k$  die aan een stevige staaf van geel koper verbonden was, waarin telkens op afstanden van ongeveer 3 centim. gaatjes geboord waren, die een ijzeren dwars-staafje  $q$  konden opnemen. Hierdoor was het mogelijk de buis in een kwikbak  $bcd$  van 7 decim. diepte op en neer te bewegen en in willekeurigen stand te bevestigen door het staafje  $q$  op den kurk  $n$  te laten rusten.

De verwarming geschiedde op de door HOFMANN aangegeven wijze door middel van de dampen van water of alcohol, die, uit een koperen kooktoestel aangevoerd, bij  $e$  een glazen mantel van 1<sup>m</sup>,1 lengte en 0<sup>m</sup>,06 middellijn binnentraden en door een gebogen buisje  $op$  naar een condensator werden afgeleid.

De gang van het experiment was de volgende.

Nadat de buis  $ar$  gedroogd en met warm kwik gevuld was, waarbij met een ronde balein de luchtbellen, die zich aan den wand vasthechtten, zooveel mogelijk waren verwijderd, werd zij omgekeerd en in den kwikbak geplaatst en nu allereerst de geringe hoeveelheid lucht bepaald, die nooit geheel kan buitengesloten worden.

Hiertoe werd de kwikbak en de buis  $ar$  vertikaal gesteld, de laatste zoover mogelijk omhoog geheven, zoodat het ondereinde slechts 1 centim. onder het kwik bleef en nu waterdamp met voldoende snelheid aangevoerd; na korten tijd reeds wijst dan een thermometer in verschillende gedeelten van de ringvormige ruimte tusschen buis en mantel de kooktemperatuur aan van water onder den heerschenden druk van den atmosfeer.

Nadat de temperatuur op deze wijze ongeveer 10 minuten constant was gehouden en het kwik-niveau  $i$ ,

dat eerst door de uitzetting der lucht in de Torricellische ruimte een weinig gedaald en daarop door de uitzetting der kwikzuil gestegen was, niet meer in stand veranderde, werd de vertikale afstand tusschen dit niveau en dat in den kwikbak bepaald. Een ijzeren staafje  $lf$ , dat aan elk der einden in een scherpe punt uitliep en waarvan de lengte vooraf met een kathetometer naauwkeurig was bepaald, kon daartoe in een stevig ijzeren dwarsplaatje, dat op de randen van den kwikbak rustte en in Fig. 1 niet is afgebeeld, op en neer geschroefd worden totdat de onderste punt juist het kwik-niveau in den bak aanraakte. De afstand van  $i$  tot de bovenste punt van het staafje, met een horizontalen kijker op de buis  $ar$  afgelezen, vermeerderd met de onveranderlijke lengte van het staafje gaf de hoogte der kwikzuil aan.

Wanneer  $h$  de hoogte dezer kwikzuil,  $H$  de barometerhoogte bij  $t^{\circ}$  en  $p'$  de maximum-spanning van kwikdamp bij de kooktemperatuur  $t^{\circ}$  van water voorstelt, zoo is de spanning der teruggebleven lucht in millimeters kwik uitgedrukt:

$$p = \frac{H}{1 + \alpha t'} - \frac{h}{1 + \alpha t} - p' \dots (5)$$

Thans werd de buis iets naar beneden geschoven, zoodat de lucht tot een kleiner volumen werd zamengedrukt en op dezelfde wijze als zoo even de spanning bepaald; hetzelfde nog eenige malen herhalende, waarbij de spanning volgens de wet van BOYLE moest toenemen, kon ik zodoende de hoeveelheid lucht naauwkeurig bepalen.

Na bekoeling van den toestel werd een afgewogen hoeveelheid azijnzuur in de buis *ar* gebragt, deze opnieuw tot de kooktemperatuur van water of alkohol verhit en nu op dezelfde wijze als zoo even voor lucht is aangegeven, de spanning van den azijnzuurdamp bij verschillende volumina bepaald.

Voor het afwegen der vloeistof heb ik mij niet van de door Hofmann aangegeven kleine fleschjes met ingeslepen glazen stopjes bediend; vroegere ondervinding n. l. bij dampdighheids-bepalingen van aether, alkohol enz. had mij geleerd dat deze fleschjes, ofschoon door een bekwame hand <sup>1)</sup> vervaardigd, gedurende het wegen altijd een merkbare hoeveelheid van zulke vlugtige vloeistoffen laten ontwijken.

Zekerheidshalve verkoos ik daarom ook voor het minder vlugtige azijnzuur buisjes van den in fig. 2 afgebeelden vorm, die men zich zelve in korten tijd bij tientallen vervaardigen kan en die op een gevoelige balans ook na langen tijd niet in gewigt afnemen.

Een dunne glazen buis wordt daartoe over een lengte van ongeveer 10<sup>mm</sup> zoolang verhit tot er van het lumen niets is overgebleven dan een fijn, naauwelijks zichtbaar kanaal *b*; daarna op korten afstand bij *o* uitgetrokken en afgesneden en de opening *o* zoover toegesmolten dat zij met een vergrootglas nog juist te zien is.

Alleen de ruimte *a* wordt op de bekende wijze door opvolgend verwarmen en afkoelen met vloeistof gevuld; altijd echter stijgt de vloeistof in een gedeelte van het kanaal *b* op en zou dus door onverhoopte

---

1) Die van den Heer REMKES mechanicus alhier.

verwarming tengevolge van de nabijheid der hand uit *o* ontwijken zoo ze niet in de verwijding *c* kon worden opgenomen.

Dat deze buisjes zeer bruikbaar zijn, kan men zien uit eenige dampdighheids-bepalingen van water, aether en alkohol (Tabel I) die ik met den in fig. 3 afgebeelden toestel van HOFMANN ten uitvoer bragt. In de wijze waarop de verwarmende damp in den (niet afgebeelden) condensator wordt afgeleid is een kleine verandering aangebracht.

In den oorspronkelijk door HOFMANN aangegeven toestel toch was, zooals men weet, het hiertoe bestemde buisje ongeveer bij *s* ter zijde aan den glazen mantel bevestigd; het benedenste gedeelte der kwikkolom in de buis *a* werd zodoende over een geringe lengte niet onmiddelijk door den damp verwarmd, waardoor in de correctie der opgeheven kwikzuil en dus ook in de spanning een fout moest binnensluipen.

Ter vermijding dezer fout heeft WICHELHAUS de in fig. 4 afgebeelde inrigting aangegeven, waarbij de verdeelde buis in het geslepen, wijdere been van een U-vormig kwikbakje *bed* bevestigd is; de kwikkolom wordt hier dus over hare geheele lengte tegelijk met het kwikbakje door den damp omspoeld, die bij *e* kan ontwijken.

Het beoogde doel wordt echter even goed en op eenvoudiger wijze bereikt door aan het afvoerbuisje *op* den in fig. 3 afgebeelden vorm te geven; bovendien leerde mij de ervaring, dat men in het laatste geval minder last heeft van een storende omstandigheid, die een scherpe aflezing van de hoogte der kwikzuil bemoeijelijkt. Altijd n. l. vond ik de kwikkolom, waarschijnlijk

tengevolge van kleine onregelmatigheden in de dampvorming, die bij een *kokende* vloeistof wel nooit geheel achterwege blijven, in min of meer dansende beweging; bij de inrigting van WICHELHAUS omvatten de amplituden dier schommelingen in het naauwe been *cd* van het kwikbakje meer dan een gheele millimcter.

Om deze fout te vermijden heb ik een poging in 't werk gesteld de verwarmings-methode door een andere te vervangen, bij welke de kwikkolom in rust blijft en die bovendien, zoo zij praktisch uitvoerbaar blijkt, nog om een andere reden te verkiezen is.

Het is toch duidelijk dat men bij de door HOFMANN aangegeven methode steeds tot enkele weinige temperaturen beperkt blijft, tot de kookpunten n. l. van die vloeistoffen, welke in groote hoeveelheden te verkrijgen en tegelijk zoo zuiver van vreemde innengselen zijn, dat het kookpunt constant blijft, voorwaarden, waaraan zeker slechts weinige vloeistoffen voldoen.

De warmte nu die in den sluitdraad eener elektrische batterij vrij komt kan, naar mijne overtuiging, in een ruimte van den in fig. 3 afgebeelden vorm een willekeurige temperatuur teweeg brengen, die echter niet dan met groote praktische bezwaren tot boven  $150^{\circ}$  of  $200^{\circ}$  zou kunnen worden opgevoerd <sup>1)</sup>.

On dit aan de ervaring te toetsen heb ik een nieuw-zilveren draad van 7 meters lengte en ongeveer 1 mm middellijn tot een spiraal opgewonden van dezelfde lengte als de glazen mantel *m*. Om het ontstaan van krom-

---

1) Op deze, door JAMIN en AMAURY bij hunne proeven over specifieke warmte gebezigde, warmtebron werd ik door mijn vriend Dr. D. A. KERKHOFF opmerkzaam gemaakt.

mingen te voorkomen werden de windingen aan drie dunne glazen staafjes van gelijke lengte bevestigd, die evenwijdig aan de as geplaatst waren en levens moesten dienen om, wanneer de spiraal zich in den mantel *m* bevond, een aanraking tusschen de glazen wanden en den metaal-draad te verhoeden.

Terwijl het onder-einde van de spiraal in den kwikbak ahang en het boven-einde aan één der beide geleiddraden eener elektrische batterij bevestigd was, werd de andere geleiddraad in den kwikbak gedompeld; de stroom was nu gesloten en de warmte-ontwikkeling begon.

De hoogste temperatuur die ik met 13 Grove'sche cellen op deze wijze in den mantel verkreeg was  $114^{\circ}$ ; de verwarming was echter niet geheel gelijkmatig, daar een thermometer in het boven-einde van den mantel altijd  $2^{\circ}$  à  $3^{\circ}$  hooger wees dan in het beneden-einde, een bezwaar dat echter overwonnen kan worden door de windingen van den spiraal aan het boven-einde iets wijder uit elkander te leggen.

Veel grooter bezwaar echter ontmoette ik in de snelle verandering die de stroomsterkte der batterij reeds binnen korten tijd onderging; daarom had ik buiten den glazen mantel in den sluitdraad een rheostaat aangebragt, waarmede de weerstand willekeurig veranderd en dus ook de warmte-ontwikkeling in den mantel kon geregeld worden.

De afname der stroomsterkte bleek echter, bij de geringe afmetingen der cellen die ik bezigde, te snel dan dat het mogelijk was daaraan met den rheostaat te gemoet te komen. Daar ik er echter niet aan twijfel dat deze verwarmings-methode goede diensten kan bewijzen

wanneer men slechts over een twintigtal cellen van grooteren inhoud kan beschikken, meende ik mijne ervaring in dit opzigt niet onvermeld te moeten laten.

Keeren wij thans tot de waarnemingen met den vroeger beschreven toestel (fig. 1) terug.

Het azijnzuur was bereid uit acid. aceticum glaciale van den handel, een stof, die altijd nog eenig water bevat, maar daarvan door afwisselend smelten en bevriezen (RÜDORFF) bevrijd kan worden.

Achtereenvolgens verkreeg ik de smeltpunten:  $13^{\circ},6$ ;  $14^{\circ},5$ ;  $14^{\circ},9$ ;  $15^{\circ},6$ ;  $15^{\circ},9$ ;  $16^{\circ},1$  en  $16^{\circ},3$ . Wanneer men bedenkt dat het smeltpunt van zuiver azijnzuur  $16^{\circ},7$ , dat van 0,005 watergehalte  $15^{\circ},6$  is, mag men het watergehalte van het door mij gebruikte praeparaat op 0,001 à 0,002 vaststellen.

De in de Tabbellen III e. v. meegedeelde digtheden zijn berekend volgens:

$$D = \frac{g. 760. 273 + t}{0,00129318. V. P. 273}$$

De hierin voorkomende spanning van den damp P kon uit de onmiddellijke gegevens der waarnemingen worden opgemaakt met behulp van:

$$P = \frac{H}{1 + at'} - \frac{h}{1 + at} - p' - p \frac{v}{V}$$

waarin weer H de bar. hoogte bij  $t'$ , h de vertikale afstand tusschen het kwikniveau in de buis en dat in den kwikbak, t de temperatuur in den glazen mantel,  $p'$  de max. spanning van kwikdamp en p de spanning der lucht bij een volumen v voorstelt.

Het volumen van den damp V werd uit de calibratic-tabel overgenomen met inachtneming van de uitzetting van het glas en de ruimte ingenomen door het buisje, waarin het azijnzuur was afgewogen.

Wat de grootte der waarnemings-fouten betreft, bedenke men dat ik bij het meten der spanningen gedcelten van een millimeter moest schatten en dus geen grootere naauwkeurigheid dan tot op 1<sup>mm</sup> kon verwachten; dat ik binnen deze grens gebleven ben kan de tabel II waarschijnlijk maken, waarin de spanningen waargenomen bij zamendrukking van een grootere hoeveelheid lucht, die ik in de buis had toegelaten, vergeleken zijn met de volgens BOYLE's wet uit N<sup>o</sup>. 6 berekende.

Tabel I.

## W A T E R.

Gewigt.	Volumen.	Spanning	Tempe- ratuur.	Digtheid.
0gr,1013	235,5 CC.	548,8 mm.	99°,8	0,629
0gr,0338	150,1 CC.	290,7 mm.	100°,1	0,622
0gr,0235	124,7 CC.	241,5 mm.	99°,9	0,626

## E T H E R.

Gewigt.	Volumen.	Spanning.	Tempe- ratuur.	Digtheid.
0gr,25085	190,1 CC.	415,5 mm.	100°,2	2,551
0gr,15425	159,9 CC.	303,7 mm.	100°,2	2,552



## ALKOHOL.

Gewigt.	Volumen.	Spanning.	Temperatuur.	Digtheid.
0 <sup>gr</sup> ,07265	136,3 CC.	270,6 mm.	100°,1	1,582
0 <sup>gr</sup> ,02395	89,7	135,7	100°,1	1,580
0 <sup>gr</sup> ,14135	175,6	404,8	100°,2	1,598
0 <sup>gr</sup> ,1943	199,2	490,5	100°,5	1,599
0 <sup>gr</sup> ,27695	233,9	593,9	100°,3	1,602

Tabel II.

Temperatuur 100°,0.

N <sup>o</sup> .	Volumen.	Spanning waargenomen.	Spanning berekend.
1	84,95 CC.	190,3 millim.	190,6 millim.
2	71,37	227,0	226,9
3	60,28	268,1	268,6
4	50,45	320,8	321,0
5	42,45	380,7	381,5
6	36,67	441,6	—

Tabel III.

Tabel IV.

Gewigt azijnzuur 0gr,06055. Temperatuur 99°,6.			Gewigt azijnzuur 0gr,0892. Temperatuur 100°,5.		
Volumen.	Spanning.	Digtheid.	Volumen.	Spanning.	Digtheid.
86,08 CC.	178,2 millim.	3,166	99,56 CC.	222,1 millim.	3,244
81,12	188,0	3,185	94,36	230,9	3,292
76,35	198,8	3,200	89,56	241,7	3,313
71,74	210,2	3,221	84,90	252,8	3,342
67,15	221,7	3,262	80,31	264,8	3,373
62,85	233,5	3,309	76,04	277,9	3,394
58,61	246,4	3,363	71,76	291,2	3,432
54,65	260,8	3,408	67,97	301,8	3,496
50,88	275,8	3,461	64,11	316,1	3,539
47,39	291,3	3,518	60,44	332,7	3,567
43,98	308,0	3,585	56,92	348,8	3,612
40,82	325,5	3,655	53,58	366,7	3,650
37,90	344,9	3,716	50,33	384,0	3,711
35,18	363,3	3,800	47,39	398,1	3,802
			43,57	412,8	Vlocistof zichtbaar.
			39,31	425,4	"
			36,56	433,1	"

Tabel V.

Gewigt azijnzuur 0gr,1029 temperatuur 100°,4.		
Volumen.	Spanning.	Digtheid.
99,55 CC.	253,9 mm.	3,272
90,23	276,4	3,317
85,84	288,7	3,338
81,54	301,9	3,360
77,46	315,7	3,382
73,43	329,2	3,422
66,38	358,2	3,479
62,84	374,3	3,517
55,61	407,3	3,652
51,57	421,0	vloeistof zichtbaar.
46,37	429,3	"
39,52	431,9	"
32,92	433,8	"
26,21	435,2	"

Tabel VI.

Gewigt azijnzuur 0,01055 temperatuur 100°,3.		
Volumen.	Spanning.	Digtheid
55,64 CC.	59,0 mm.	2,58
50,08	63,7	2,66
44,78	69,8	2,71
39,81	77,3	2,75
35,11	86,0	2,81
30,86	95,7	2,87
26,48	103,9	3,08
23,11	110,2	3,13
20,03	131,3	3,22
17,50	147,1	3,29
15,30	164,4	3,37

Tabel VII.

Gewigt azijnzuur 0,01055 temperatuur 79°		
Volumen.	Spanning.	Digtheid.
41,89 CC.	55,5 mm.	3,44
36,68	61,6	3,54
31,97	69,2	3,61
27,52	78,5	3,70
23,51	88,5	3,84
20,37	99,2	3,96
17,42	113,1	4,05

Tabel VIII.

Gewigt azijnzuur 0gr,0892 temperatuur 79°.		
Volumen.	Spanning.	
90,7 CC.	179,7 mm.	vloeistof zichtbaar.
84,6	184,6	"
78,0	189,9	"
71,9	193,5	"
65,0	195,7	"
58,1	197,7	"
51,0	199,6	"
44,0	199,4	"
36,8	199,8	"

De tabellen III, IV, V, VI en VII van bovenstaande opgaven kunnen den lezer doen zien in hoe sterke mate de betrekkelijke digtheid toeneemt bij verkleining van het volumen.

Wat de gang van dit verschijnsel betreft moet ik vooreerst opmerken dat niet alle getallen hetzelfde vertrouwen verdienen; die van de tabellen VI en VII hebben de minste waarde; zoowel wegens het geringe gewigt azijnzuur, dat daar gebezigd werd, als wegens de geringe spanningen; de betrekkelijke waarnemings-fouten toch groeijen in dezelfde verhouding aan als de te meten grootheden afnemen. Ik heb die beide tabellen alleen vermeld om te doen zien, dat ook bij zeer groote verdunning het gasvormig azijnzuur nog in *die* mate van BOYLE'S wet afwijkt, dat zelfs een waarneming met zulke groote fouten behept, nog in staat is dat te bewijzen.

Meer vertrouwen verdienen de tabellen III, IV en V.

De toename der digtheid laat zich echter niet door een eenvoudige empirische formule weergeven; wel is die toename ongeveer evenredig aan de vermeerdering der spanning, zoodat de graphische methode een lijn te voorschijn brengt, die weinig van een regte verschilt, maar toch zijn de afwijkingen te groot dan dat ik ze geheel aan waarnemings-fouten zou willen wijten.

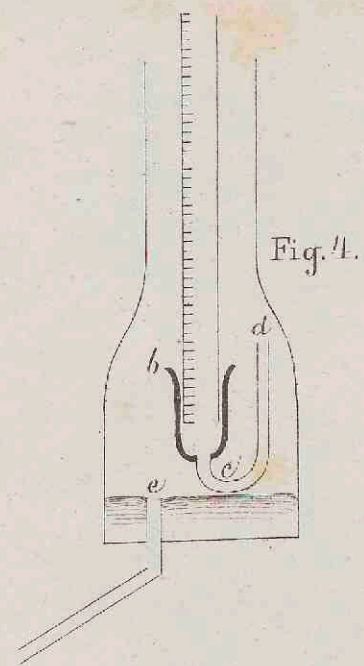
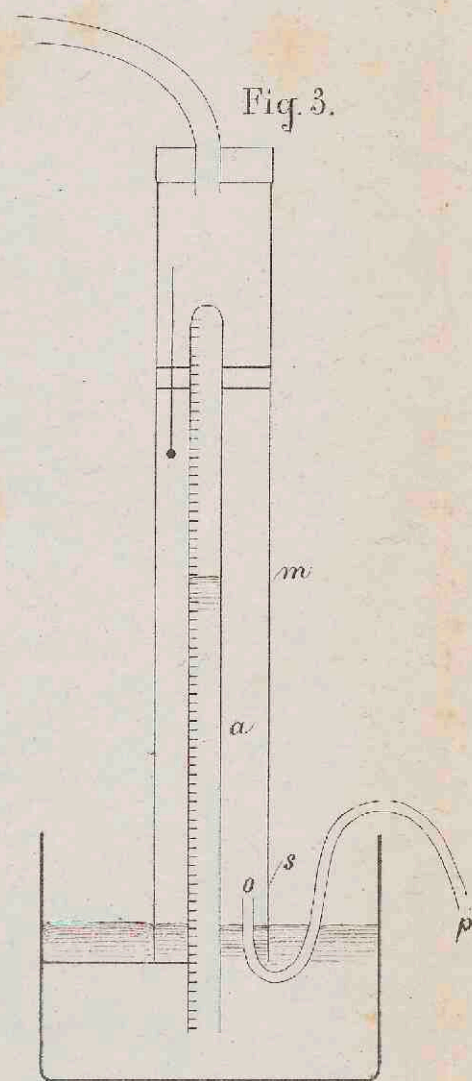
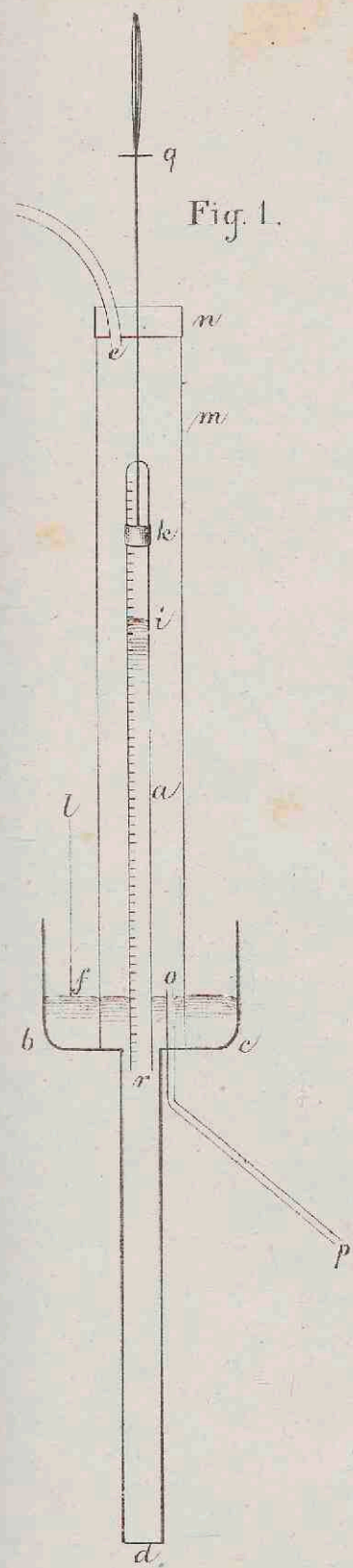
Dit was ook wel te verwachten, wanneer men bedenkt hoevele verschillende oorzaken hier zamenwerken.

De hoofdoorzaak van de toenemende digtheid mag men in dit geval met groote waarschijnlijkheid aan een vereeniging van kleine molekulen tot grootere toeschrijven; maar ook de invloed van molekulaire aantrekking en het volume der molekulen zelve moet zich hier, even-

als bij alle andere dampen, doen gevoelen. Bovendien is het duidelijk dat de beide laatste oorzaken, juist tengevolge van de verandering in de grootte en het aantal der molekulen, hier op eenigzins andere wijze werken dan bij gewone gassen, waar de grootte der molekulen constant is.

Dat ook de adhaesie aan de wanden der buis nog zeer merkbaar is, kan de tabel VIII voor de temperatuur van  $79^{\circ}$  en de laatste waarnemingen van IV en V voor  $100^{\circ}$  waarschijnlijk maken. De spanningen n. l. nemen, ook nadat er reeds vloeistof zichtbaar was, nog in sterke mate toe, een resultaat dat Herwig, zooals de lezer zich herinnert, voor de dampen van water, ether en aethylbromide constateerde en dat waarschijnlijk in adhaesie zijne verklaring moet vinden.

---



## STELLINGEN.

---

### I.

De dissociatie-spanning van kristalwater-houdende zouten is niet alleen een functie van temperatuur; zij hangt ook van de mate der ontleding af.

### II.

De veranderlijke digtheid van gasvormig azijnzuur is voor een groot deel toe te schrijven aan verandering in het aantal molekulen.

### III.

Het experimenteel onderzoek naar de dissociatie van gasvormige verbindingen geschiedt het best door verwarming onder constant volumen.

### IV.

Ten onregte zegt NAUMANN: Bezüglich der aus ganz gleichartigen Bestandtheilen zusammengesetzten Flüssigkeiten zeugt für das Bestehen von complicirteren, aus

mehreren der in Gasform bekannten oder denkbaren kleinstmöglichen Grundmoleküle zusammengesetzten, Flüssigkeitsmolekülen, die zu grosse Dichte der Dämpfe in der Nähe des Siedepunkts.

NAUMANN. Molekülverb. u. festen Verhältn. s. 49

### V.

Het is waarschijnlijk dat in den vasten aggregatie-toestand de molekulen, welke zich in den vloeibaren of gasvormigen afzonderlijk bewegen, tot groepen vereenigd zijn.

### VI.

Avogadro's stelling moet nog altijd een hypothese genoemd worden.

### VII.

Zij die de verbindingswaarde der atomen veranderlijk noemen, constateren de feiten; de voorstanders der onveranderlijke verbindingswaarde stellen de meest eenvoudige hypothese; daarom mag men zich bij de laatsten aansluiten.

### VIII.

Diffusie kan geen scheikundige ontleding te voorschijn roepen.

### IX.

In vele, niet in alle, gevallen ontstaan er vier zouten wanneer men twee bases en twee zuren in water opgelost bij elkaar brengt.



## X.

De damp van chloorammonium bestaat bij  $350^{\circ}$  voor een groot deel of geheel uit vrij zoutzuur-gas en vrij ammoniak-gas.

## XI.

De constitutie-formule van phosphorigzuur is  $P(OH)_3$ .

## XII.

De structuur der koolstof-kern in aromatische verbindingen door KEKULÉ aangegeven verdient nog de voorkeur.

## XIII.

Gewone tertiaire alcoholen naderen in hunne scheikundige eigenschappen tot de organische zuren.

## XIV.

Regenwater, doelmatig verzameld en bewaard, kan voor een groot deel in de behoefte aan goed drinkwater voorzien.

## XV.

De in SACH'S „Lehrbüch der Botanik” gegeven ontwikkelings-geschiedenis der hofstippels is onvolledig en onjuist.

## XVI.

De bewering dat zetmeel het onmiddelijk assimilatie-produkt der planten is, mag betwijfeld worden.

## XVII.

Geographische veranderingen moeten als hoofd-oorzaak van de koude der ijsperiode aangemerkt worden.

## XVIII.

NAUMANN'S uitspraak, dat de resultaten van REGNAULT omtrent de zamendrukbaarheid van waterstof bevestiging noodig hebben, steunt op een redenering die in strijd is met de methode der natuurwetenschap.

Zie: NAUMANN. Grundr. d. Thermochem. s. 46.

## XIX.

Ten onregte zegt ZÖLLNER: Dass die Naturforscher heute noch einen so ungemeinen Werth auf den inductiven Beweis der *generatio equivoca* legen, ist das deutlichste Zeichen, wie wenig sie sich mit den ersten Principien der Erkenntniss-theorie vertraut gemacht haben.

ZÖLLNER. Über die Natur der Cometen. s. XXVIII.