



Toetsing der wet van Braun langs electrischen weg

<https://hdl.handle.net/1874/269231>

Aⁿ 192

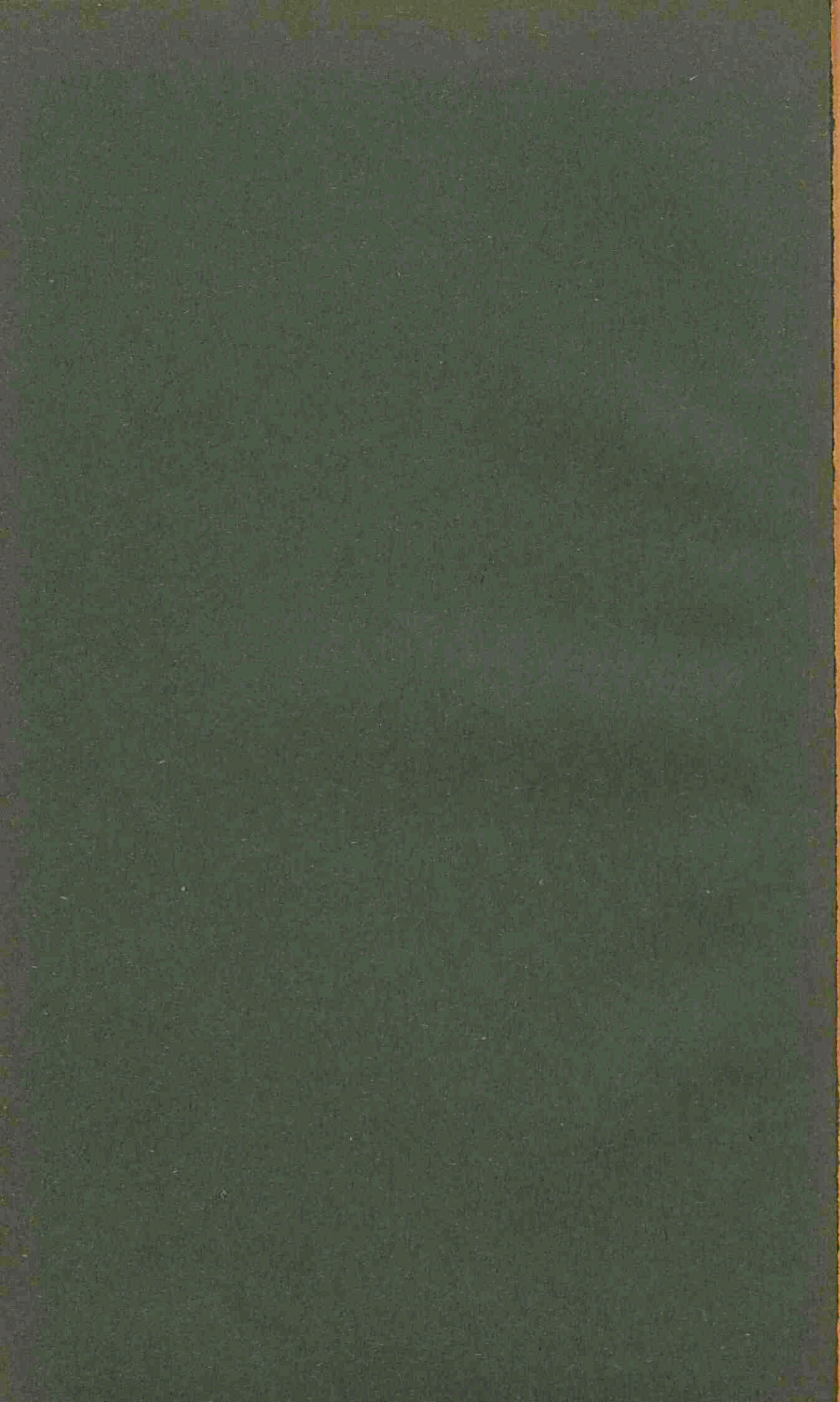
Phys 21 Mer 1919

**TOETSING DER WET VAN BRAUN
LANGS ELECTRISCHEN WEG**



C. W. G. HETTERSCHIJ

A. qu.
192



TOETSING DER WET VAN BRAUN
LANGS ELECTRISCHEN WEG

TOETSING DER WET VAN BRAUN LANGS ELECTRISCHEN WEG

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE
UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

D_{R.} G. W. KERNKAMP,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 21 MEI 1919
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR DOOR
CORNELIS WILHELMUS GUALTERUS

HETTERSCHIJ

GEBOREN TE ALBLASSERDAM



AAN MIJNE OUDERS EN
MIJNE AANSTAANDE VROUW

Bij het verlaten der Akademie is het mij een aangename taak U, Hoogleeraren en Oud-Hoogleeraren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde der Rijks-Universiteit te Utrecht en verder allen, die tot mijne wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen, mijne groote erkentelijkheid te betuigen.

In het bijzonder geldt dit U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte promotor; de leiding, welke ik van U mocht ontvangen bij de bewerking van dit proefschrift, alsmede de belangstelling en steun, welke ik in kleine en groote moeilijkheden op bijzondere wijze heb mogen ondervinden, zullen mij steeds met dankbaarheid blijven vervullen.

Ontvang ook Gij, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, mijn hartelijken dank voor het onderricht, dat Gij mij hebt gegeven. Uwe heldere en boeiende colleges zullen mij steeds in levendige herinnering blijven.

Ook Uwe colleges, Hooggeleerde KRUYT, heb ik steeds met zeer veel belangstelling gevolgd.

Hooggeleerde SJOLLEMA, dat ik als Uw assistent heb werkzaam mogen zijn, stel ik ten zeerste op prijs.

De leerzame omgang met U, Zeergeleerde MOESVELD, zal mij steeds in aangename herinnering blijven.

Zeer stel ik het op prijs, dat mij, krachtens besluit van den Akademischen Senaat, de gelegenheid is geschonken, in verband met de abnormaal hoge kosten, aan de uitgave van proefschriften verbonden, de resultaten van dit onderzoek in zeer beknopten vorm weer te geven.

INHOUD.

Inleiding	1
HOOFDSTUK I.	
Bepaling van den temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid.....	7
HOOFDSTUK II.	
Bepaling van de fictieve oploswarmte.....	9
A. 1e methode.....	9
B. 2e methode.....	15
HOOFDSTUK III.	
Bepaling van den drukcoëfficiënt der oplosbaarheid....	18
Controle langs electrischen weg van de waarde der fictieve volumeverandering.....	21
HOOFDSTUK IV.	
Bepaling van de fictieve volumeverandering bij het oplossingsproces	22
A. Bepaling van het soortelijk volume van oplossingen van cadmiumjodide in water.....	22
B. Bepaling van het soortelijk volume der vaste stof.....	24
C. Berekening van de fictieve volumeverandering.....	27
HOOFDSTUK V.	
Toetsing der wet van BRAUN.....	28
Samenvatting	30

Lijst der gebruikte Natuurconstanten.

Atoomgewicht van Cadmium = 112.4.

„ „ Jodium = 126.92.

Dichtheid van water: $d_{40}^{30.00} = 0.995673$.

Gewicht van 1 cc. lucht bij kamertemperatuur en normalen druk ¹⁾: 0.0012 gr.

1 cc. - atmosfeer = 0.1013 Volt-Coulomb ²⁾. 1 Volt-Coulomb = 0.2389 gramcal.

Lading van een gramaequivalention = 96494 Coulombs.

E. M. K. van het WESTON-normaal element met vaste phase bij 25°.0 C. = 1.0181 Volt.

Temperatuur van het absolute nulpunt = -273°.09 C.

1 Atmosfeer = 1.0333 $\frac{\text{Kg.}}{\text{cM.}^2}$.

¹⁾ Bij de herleidingen van metingen op het ledig is, zoo noodig, de barometerstand in rekening gebracht.

²⁾ Dit cijfer is ontstaan uit:

$$1 \text{ cc. - atm.} = 13.595 \times 76 \times 980.6 \text{ erg} = \frac{1.013 \times 10^6}{10^7} \text{ Volt-Coulomb.}$$

Inleiding.

Terwijl de uitdrukking, die het oplossingsevenwicht van stoffen in zijne afhankelijkheid van temperatuur en druk weergeeft, reeds in 1886 door F. BRAUN ¹⁾ thermodynamisch werd afgeleid, is hare juistheid eerst korten tijd geleden quantitatief getoetst in een onderzoek, door A. L. TH. MOESVELD ²⁾ uitgevoerd aan een systeem, dat uit organische stoffen bestond. De moeilijkheden, aan een dergelijke toetsing verbonden, zijn in de genoemde verhandeling in den breede ontwikkeld, zoodat hier kan worden volstaan met verwijzing naar dat onderzoek.

Dit leverde niet slechts het resultaat, dat de door BRAUN gegeven uitdrukking:

$$\left(\frac{\delta C}{\delta \pi}\right)_T : \left(\frac{\delta C}{\delta T}\right)_\pi = - \frac{T \Delta v}{Q}$$

[waarin $\left(\frac{\delta C}{\delta \pi}\right)_T$ den drukcoëfficiënt bij constante temperatuur T ; $\left(\frac{\delta C}{\delta T}\right)_\pi$ den temperatuurcoëfficiënt bij constanten druk π van de stof voorstellen, terwijl Q is de hoeveelheid warmte, die gebonden wordt, wanneer (bij T^0) een gram zout in een oneindig groote hoeveelheid verzadigde oplossing oplost en Δv de hiermede corresponderende volumeverandering] inderdaad de feiten

¹⁾ Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. 3 Juli 1886; Wied. Ann. **30**, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 259 (1887).

²⁾ Diss. Utrecht (1918).

beschrijft, maar tevens, dat de tot dusverre heerschende opvatting, als zoude de druk slechts een geringen invloed op de oplosbaarheid van stoffen uitoefenen, behoort te worden herzien.

Intusschen bleef de toetsing der wet van BRAUN een open vraag, waar het geldt hare juistheid voor electrolyten te bewijzen. Terwijl ter bepaling van $\left(\frac{\partial C}{\partial \pi}\right)_T$, $\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_\pi$ en Δv in dit geval methoden zouden kunnen worden gebezigd, als door MOESVELD in het geval van organische stoffen gebruikt, is zulks niet mogelijk, wanneer het de bepaling der fictieve oploswarmte Q betreft. Uit de definitie van Q volgt reeds, dat directe bepaling niet mogelijk is. Alleen wanneer de verdunningswarmte voor elke concentratie nul, of de oplosbaarheid zeer gering is, zou deze praktisch te verwezenlijken zijn. Is de oplosbaarheid van een stof niet zeer gering, dan moet men met behulp van een reeks metingen van intermediaire oploswarmten een interpolatieformule opstellen, waaruit de fictieve oploswarmte kan worden berekend. Dit zal alleen dan resultaat opleveren, wanneer het mogelijk is, oploswarmten in bijna verzadigde oplossingen te bepalen, wat bij zouten b.v. gewoonlijk niet het geval is.

Intusschen zijn door ERNST COHEN en H. R. BRUINS ¹⁾ een viertal methoden uitgewerkt ter bepaling van de fictieve oploswarmte van electrolyten. De derde en vierde waren voor ons geval bijzonder geschikt (wij zullen deze in het vervolg 1e en 2e methode noemen).

Het beginsel, waarop de 1e methode berust, is het volgende: Men onttrekt (of voegt toe) langs omkeerbare, electricchen weg aan de bij T° (en den druk π) verzadigde oplossing een mol der opgeloste stof en

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 43 (1918).

bepaalt de verandering der chemische energie, die met die onttrekking (toevoeging) gepaard gaat. Zij is gelijk aan de gezochte fictieve oploswarmte met hetzelfde teeken (bij toevoeging) resp. met tegengesteld teeken (bij onttrekking).

Ter uitvoering dezer methode schakelt men tegen elkaar twee cellen, geconstrueerd volgens het schema:

Electrode, omkeerbaar ten op- zichte van het kation.	Oplossing van een zout, ver- zadigd bij T° , in aanraking met de vaste phase.	Electrode, omkeerbaar ten opzichte van het anion. ... (Cel α)
en		
Electrode, omkeerbaar ten op- zichte van het kation.	Oplossing van het zout, ver- zadigd bij T° zonder vaste phase.	Electrode, omkeerbaar ten opzichte van het anion. ... (Cel β)

Daar beide cellen, indien hare E. M. K. zonder stroomlevering wordt gemeten (door compensatie), omkeerbaar zijn, geldt:

$$\text{voor } \alpha : (E_e)^\alpha = \left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)^\alpha + T \left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha \dots (1)$$

$$\text{voor } \beta : (E_e)^\beta = \left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)^\beta + T \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta \dots (2)$$

Hierin stelt $(E_e)^\alpha$ de elektrische, $(E_c)^\alpha$ de chemische energie der cel α voor, terwijl $\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha$ de temperatuurcoëfficiënt harer E. M. K. is ($\varepsilon = 96494$ Coulombs, n de valentie van het metaal der electrode). De beteekenis der grootheden, die op de β -cel betrekking hebben, is zonder meer duidelijk. Bij de temperatuur T_0 , bij welke de oplossing in α juist verzadigd is, (dus identiek wordt met die in β), wordt:

$$(E_e)^\alpha = (E_e)^\beta ,$$

zoodat bij T_0 :

$$\left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)^\alpha + T_0 \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta = \left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)^\beta + T_0 \left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha$$

of:

$$\left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)^\beta - \left(\frac{E_c}{n\varepsilon}\right)^\alpha = T_0 \left[\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha - \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta \right] \dots (3)$$

Door beschouwing van het reactiemechanisme der onderzochte cellen kan men aantonen, dat de chemische energie van het geheele systeem gelijk is aan de fictieve oploswarmte bij T_0 nl. $+ (Q)_{T_0}$.

Wij vinden dus in verband met vergel. (3):

$$+ (Q)_{T_0} = T_0 \left[\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha - \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta \right] \dots (4).$$

Ter bepaling van de fictieve oploswarmte bij T_0 is het dus slechts noodig den temperatuurcoëfficiënt bij T_0 van de beide cellen α en β vast te stellen.

De tweede methode berust op de volgende beschouwing.

Tusschen den temperatuurcoëfficiënt van de cel α (met vaste phase) en de cel β (zonder vaste phase) bestaat de volgende betrekking:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha = \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta + \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0} \cdot \frac{dC}{dT} \dots (5).$$

Hierin is $\frac{dC}{dT}$ de temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid (C) van het zout. Voeren wij de waarde van $\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha$ uit (5) in vergelijking (4) in, dan vinden wij:

$$+ (Q)_{T_0} = T_0 \cdot \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0} \cdot \frac{dC}{dT} \dots (6).$$

Wij moeten dus $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0}$ en $\frac{dC}{dT}$ bepalen.

Brengt men de cellen α en β onder druk bij de

verzadigingstemperatuur T_0 , dan bestaat er tusschen de drukcoëfficiënten de volgende betrekking, die door ERNST COHEN en SINNIGE¹⁾ is afgeleid en getoetst:

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{T_0}^z = \left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{T_0}^\beta + \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0, \pi} \cdot \left(\frac{dC}{d\pi}\right)_{T_0}$$

waaruit volgt:

$$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_{T_0} = \frac{\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{T_0}^z - \left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{T_0}^\beta}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T_0, \pi}} \dots (7).$$

Door de E.M.K. der cellen z en β dus ook onder druk te meten bij de temperatuur T_0 is, in verband met de reeds voor de bepaling van Q vereischte vaststelling van $\frac{dE}{dC}$ (zie verg. 6) de drukcoëfficiënt der oplosbaarheid bekend.

Onze toetsing der wet van BRAUN voor electrolyten komt nu neer op het bepalen van $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$ en Q langs electrischen weg, terwijl $\left(\frac{dC}{dT}\right)_\pi$ door oplosbaarheidsbepalingen, Δv met behulp van een volumetrisch onderzoek werd vastgesteld.

Buitendien zal blijken, dat de aldus gevonden waarde van Δv langs electrischen weg kan worden gecontroleerd.

Daar bij de onderzoekingen van ERNST COHEN en BRUINS²⁾ was gebleken, dat het systeem Cd I₂-water de gewenschte eigenschappen voor een onderzoek als het hier bedoelde, bezit, hebben wij deze stoffen als materiaal gekozen.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909); **69**, 102 (1909).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 48 (1918).

Het Cd I_2 en de andere materialen waren verkregen, als door ERNST COHEN en BRUINS¹⁾ beschreven. Het mercurojodide hebben wij ook langs electrischen weg bereid²⁾, doch het gaf dezelfde resultaten als het preparaat, langs zuiver chemischen weg ontstaan.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 48 (1918).

²⁾ WOLFF en WATERS. Department of Commerce and Labor. Bulletin of the Bureau of Standards **3**, 623 (1907).

HOOFDSTUK I.

Bepaling van den temperatuurcoëfficiënt der Oplosbaarheid $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{30^{\circ}.00}$

Ter bepaling van den temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid werden oplosbaarheidsbepalingen van CdI_2 in water uitgevoerd bij een reeks temperaturen van 0° tot 40° C.

De methode was die, welke ERNST COHEN en WOLTERS hebben gebruikt¹⁾. Omtrent de thermometrie verwijzen wij naar MOESVELD's verhandeling over de wet van BRAUN²⁾.

Tabel I geeft de waarden der oplosbaarheid bij de verschillende temperaturen weer. De + resp. - teekens in kolom 2 duiden aan, of het oplossingsevenwicht bereikt werd van den kant der oververzadigde (+), dan wel van dien der onverzadigde (-) oplossing.

Met behulp der methode der kleinste quadraten leidt men daaruit de volgende vergelijking af:

$$C = 46.793 + 0.1003 (t - 30) + 0.0003256 (t - 30)^2 \dots (1)$$

Deze uitdrukking geeft blijkens kolom 8 van Tabel I de gevonden waarden op zeer bevredigende wijze weer.

¹⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wet. 27 Oct., (1917). Deel XXVI p. 797.

²⁾ Diss. Utrecht (1918) p. 30.

Uit (1) volgt:

$$\left(\frac{dC}{dT}\right)_{30^{\circ}.00} = + 0.1003 \pm 0.001 \frac{\text{grammen p. 100 gr. oplossing}}{\text{graad}}$$

TABEL I.

Temperatuur in graden Celsius.	Schudtijd in uren	Gewicht in grammen					Ber. — Gev.
		Oplossing	Cadmium Jodide	Cd I ₂ per 100 gr. oplossing	Gemidd. gevonden	Bere- kend	
1	2	3	4	5	6	7	8
0.00	5+	7.74982	3.41612	44.080	44.083	44.076	-0.007
0.00	6-	6 10872	2.69308	44.086			
15.00	5+	7.96577	3.61335	45.361	45.363	45.362	-0.001
15.00	6-	5.31701	2.41206	45.365			
20.00	5+	7.56333	3.46642	45.832	45.829	45.822	- 0 007
20.00	6-	5 74274	2.63167	45.826			
22.50	4+	7.74875	3.56869	46 055	46 053	46.059	+0.006
22.50	5-	6.87487	3.16595	46.051			
25.00	5+	7.44385	3.44591	46 292	46.295	46.300	+0.005
25.00	6-	5.54162	2.56566	46.298			
27.50	5+	7.84540	3.65094	46.536	46.540	46.544	+0.004
27.50	6-	4.18141	1.94618	46.544			
30.00	5+	7.92290	3.70705	46.789	46.793	(46.793)	(0)
30.00	6-	6.20697	2.90469	46.797			
32.50	4+	7 99099	3 75874	47 037	47.039	47.046	+0 007
32.50	5-	3 81914	1.79671	47.041			
35.00	5+	8.30498	3.92766	47.293	47 296	47.303	+0.007
35.00	6-	5.20452	2.46166	47.293 ^s			
37.50	4+	7.8~476	3.73629	47 569	47.573	47.564	-0.009
37.50	5-	4.09395	1.94774	47.576			
40.00	4+	7.82742	3.74425	47 835	47 833	47.829	-0.004
40.00	5-	4.35032	2.08076	47 830			

HOOFDSTUK II.

Bepaling van de fictieve Oploswarmte (Q).

A. *1e Methode* (zie blz. 2).

Voor de bepaling van de fictieve oploswarmte gebruikten wij cellen van den vorm, in fig. 1 weergegeven.

Het vullen der beide soorten cellen (met resp.

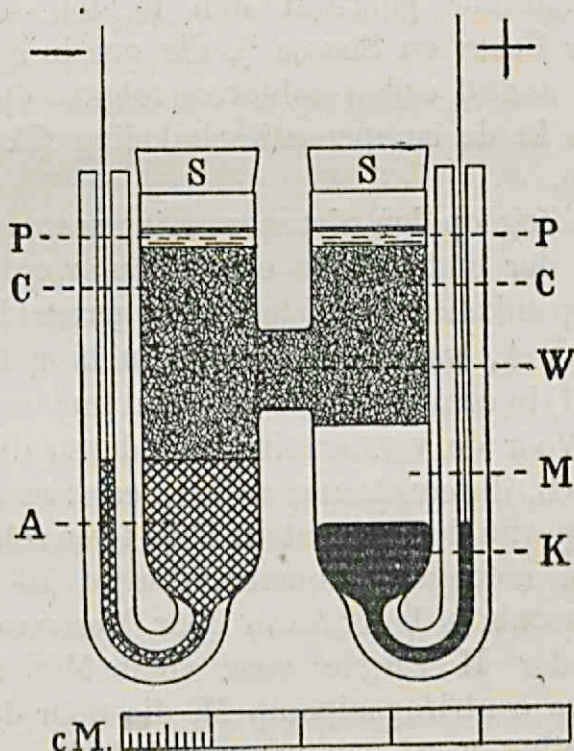


Fig. 1.

zonder vaste phase) werd uitgevoerd op de wijze als beschreven door ERNST COHEN en BRUINS ¹⁾.

In verband met het feit, dat deze elementen ook

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 93, 50 (1918).

later onder druk zouden worden bestudeerd, hebben wij de vloeistof in de beide beenen met droge paraffineolie bedekt en daarna met kurkjes afgesloten, die een opening hadden tot het doorlaten van de olie uit de compressieboom.

In Fig. 1 beteekent: K kwik, M mercuriodide, A cadmiumamalgaam van 8 gew. %, W wattenpropje, C verzadigde oplossing van Cd I_2 met of zonder Cd I_2 -kristallen, P paraffineolie en S kurkje met gleuf.

Na het afsluiten der cellen worden ze in koperdraadmonturen in een thermostaat opgehangen. Wij hebben daarvoor gebruikt den toestel, beschreven door ERNST COHEN en SINNIGE ¹⁾, die ons in staat stelde een groot aantal cellen achtereenvolgens op eenvoudige wijze in de compensatieschakeling (POGGENDORFF) te brengen.

Met het oog op den niet zeer geringen temperatuurcoëfficiënt der onderzochte elementen, werd de temperatuur op enkele duizendste graden geregeld. Daartoe was de bak A, waarin de elementen hingen (Fig. 2) (zie pag. 11) in communicatie gebracht met een thermostaat K. Voor de verwarming van dezen diende een gloeilamp G_1 , die constant gloeide en een tweede G_2 , die met behulp van den reguleteur F en twee relais op het gewenschte moment automatisch werd in- of uitgeschakeld, zooals is beschreven door MOESVELD ²⁾.

De roerder H zorgde voor voldoende beweging der olie. De centrifugaalpomp M, die door den motor O in draaiing werd gehouden, voerde de olie uit K naar A, en weer terug naar K.

Twee schroeven (D) aan de beide uiteinden van den bak A bevorderden de gelijkmatige temperatuur

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 1 (1909). Fig. 4.

²⁾ Diss. Utrecht. p. 52. (1918).

in den thermostaat. Door deze inrichting werden temperatuurschommelingen in A vooral door directe straling van de gloeilampen, op in de nabijheid geplaatste elementen vermeden.

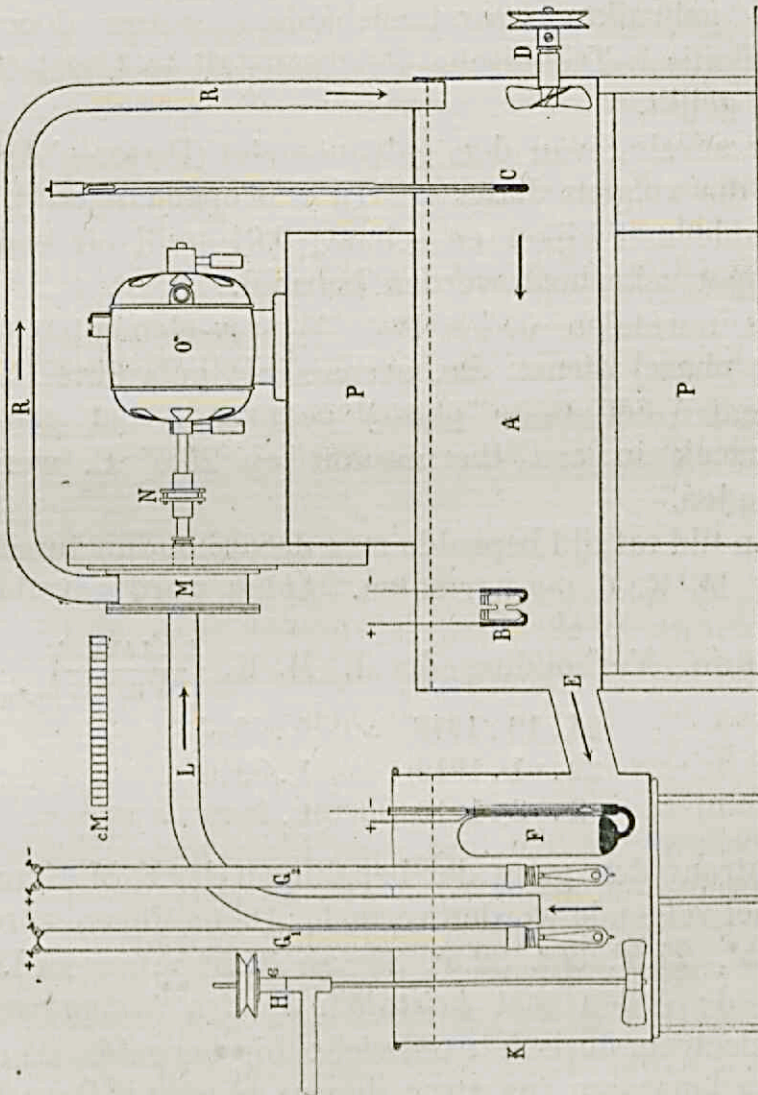


Fig. 2.

De toestel heeft bijna een jaar onafgebroken gewerkt en de temperatuur tot op eenige duizendste graden geregeld.

De vervaardiging van het apparaat geschiedde geheel in het laboratorium onder leiding van den chef-mechanicus den heer J. W. DE GROOT, dien ik hier voor zijn goede zorgen speciaal dank breng.

De gebruikte weerstandsbanken waren door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg geijkt.

De aflezing van den galvanometer (DEPREZ-D' ARSONVAL), die volgens JULIUS trivrij was opgehangen ¹⁾, geschiedde met kijker en schaal; 0.01 millivolt konden nog met zekerheid worden bepaald.

Als normalen deden twee WESTON-elementen (met vaste phase) dienst, die, evenals het gebruikte CLARK-element (met vaste phase) gedurende het geheele onderzoek in een thermostaat op 25.0° C. werden gehouden.

Van tijd tot tijd bepaalde men de verhouding tusschen de E. M. K. dezer normalen. Aldus werd gevonden:

Datum.	Verhouding der E. M. K. $\left(\frac{\text{CLARK}}{\text{WESTON}}\right)_{25^{\circ},0}$
24. 12. 1918	1. 3947
29. 1. 1919	1. 3946
2. 3. 1919	1. 3946

Omtrent den gang der bepalingen der E. M. K. moet nog het volgende worden vermeld: De metingen werden bij 25°, 27.5°, 30°, 32.5°, 35° en 37.5° uitgevoerd.

Bij de cellen met *kristallen op den bodem* wordt het electromotorisch evenwicht bij bepaalde temperatuur langzaam (na twee dagen) bereikt. De cellen *zonder vaste phase* nemen haar E. M. K. bij bepaalde temperatuur snel aan (na enkele uren). Het is echter noodig, beide soorten cellen na haar formeering *eenige*

¹⁾ Zeitschr. f. Instr. Kunde 16, 267 (1896); Wied. Ann. 56, 151 (1895).

weken aan zichzelf over te laten, gelijk ook door ERNST COHEN en BRUINS was vastgesteld.

Tabel II bevat de resultaten der waarnemingen.

TABEL II.

E. M. K. van α - resp. β -Cellen bij verschillende Temperaturen.

No.	Cellen α .			Tempe- ratuur in graden Celsius	Cellen β .		
	Na 2 dagen	Na 3 dagen	Na 4 dagen		Na 2 dagen	Na 3 dagen	Na 4 dagen
1	0.41702	0.41701	0.41702	25.00	0.41657	0.41656	0.41657
2	0.41704	0.41702	0.41704		0.41655	0.41654	0.41656
3	0.41704	0.41703	0.41704		0.41654	0.41655	0.41655
4	0.41703	0.41702	0.41703		—	—	—
5	0.41701	0.41702	0.41701		—	—	—
6	0.41702	0.41702	0.41701		—	—	—
1	0.41795	0.41796	0.41795	27.50	0.41772	0.41772	0.41772
2	0.41796	0.41796	0.41796		0.41772	0.41771	0.41770
3	0.41796	0.41795	0.41795		0.41770	0.41771	0.41771
4	0.41795	0.41794	0.41795		—	—	—
5	0.41794	0.41795	0.41794		—	—	—
6	0.41795	0.41794	0.41794		—	—	—
1	0.41884	0.41886	0.41885	30.00	0.41889	0.41887	0.41888
2	0.41887	0.41886	0.41887		0.41887	0.41886	0.41886
3	0.41887	0.41886	0.41887		0.41886	0.41886	0.41886
4	0.41886	0.41887	0.41886		—	—	—
5	0.41884	0.41885	0.41886		—	—	—
6	0.41885	0.41885	0.41885		—	—	—
1	0.41978	0.41978	0.41977	32.50	0.42002	0.42003	0.42002
2	0.41978	0.41979	0.41978		0.42001	0.42003	0.42003
3	0.41977	0.41976	0.41976		0.42002	0.42000	0.42000
4	0.41977	0.41976	0.41977		—	—	—
5	0.41976	0.41977	0.41976		—	—	—
6	0.41975	0.41976	0.41975		—	—	—
1	0.42067	0.42066	0.42067	35.00	0.42119	0.42117	0.42119
2	0.42069	0.42068	0.42069		0.42118	0.42117	0.42117
3	0.42068	0.42069	0.42069		0.42116	0.42115	0.42117
4	0.42067	0.42066	0.42068		—	—	—
5	0.42066	0.42064	0.42066		—	—	—
6	0.42065	0.42066	0.42066		—	—	—
1	0.42158	0.42158	0.42159	37.50	0.42233	0.42234	0.42232
2	0.42159	0.42159	0.42158		0.42232	0.42233	0.42232
3	0.42133	0.42132	0.42132		0.42231	0.42232	0.42231
4	0.42159	0.42158	0.42159		—	—	—
5	0.42156	0.42157	0.42158		—	—	—
6	0.42156	0.42154	0.42156		—	—	—

De cellen α (1—6) bevatten vaste phase; de cellen β (1—3) waren *zonder* vaste phase geconstrueerd.

Met behulp van de methode der kleinste quadraten leidt men voor de beide soorten uit de gemiddelde waarden der E. M. K. onderstaande temperatuurformules af.

Voor de α -cellen vindt men:

$$(E)_{t^{\circ}}^{\alpha} = 0.41886 + 0.0003642 (t - 30) - 0.0000003 (t - 30)^2 \dots (1).$$

Voor de β -cellen:

$$(E)_{t^{\circ}}^{\beta} = 0.41887 + 0.0004615 (t - 30) - 0.0000002 (t - 30)^2 \dots (2).$$

Deze beide vergelijkingen geven blijkens Tabel III de resultaten goed weer.

TABEL III.

E. M. K. van α - resp. β -Cellen bij verschillende Temperaturen.

Temp.	Cellen α gemeten.	Cellen α berekend.	Cellen β gemeten.	Cellen β berekend.
25°.00	0.41702	0.41703	0.41655	0.41656
27°.50	0.41795	0.41795	0.41771	0.41772
30°.00	0.41886	(0.41886)	0.41887	(0.41887)
32°.50	0.41977	0.41977	0.42002	0.42002
35°.00	0.42067	0.42067	0.42117	0.42117
37°.50	0.42158	0.42157	0.42232	0.42232

Uit verg. (1) volgt:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{30^{\circ}.00}^{\alpha} = + 0.0003642 \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}.$$

en uit (2):

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{30^{\circ}.00}^{\beta} = + 0.0004615 \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}$$

Voeren wij deze waarden in verg. (4) blz. 4 in, dan vinden wij voor de fictieve oploswarmte per gram CdI_2 :

$$(Q)_{30^{\circ}.00} = 30309 (0.0003642 - 0.0004615) \times \\ \times \frac{2 \times 96494 \times 0.2389}{366.24} = - 3.71 \pm 0.07 \text{ gramcalorieën.}$$

B. *2e Methode* (blz. 4).

Voor de bepaling van de fictieve oploswarmte volgens de 2^{de} methode (verg. blz. 4), moeten wij de waarde van $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{30^{\circ}.00}$ kennen.

Om deze vast te leggen, werden een aantal cellen van het type β geconstrueerd, die verschillend geconcentreerde oplossingen van CdI_2 bevatten. Men bepaalde vervolgens hare E. M. K. bij $30^{\circ}.00$ C.

Wij hebben te dien einde door directe inweging oplossingen bereid, die resp. 47.281, 45.726, 44.789 en 43.780 gr. CdI_2 op 100 gram oplossing bevatten.

De oplossing, welke concentratie 47.281 was, was oververzadigd bij $30^{\circ}.00$ C.

De oververzadiging blijft echter bij deze temperatuur voortdurend gehandhaafd, hetgeen blijkt uit het constant blijven der E. M. K. der cel bij die temperatuur.

Nadat de elementen met de verschillende oplossingen waren gevuld (van elke concentratie 4 cellen), werd haar E. M. K. bij $30^{\circ}.00$ C. gedurende eenigen tijd dagelijks vastgesteld.

Tabel IV bevat de resultaten der metingen, welke gemiddelde eindwaarde in Tabel V is geresumeerd.

TABEL IV.

E. M. K. van β -Cellen bij 30°.00 C.

Naam der Cellen.	No.	Na 1 dag	Na 2 dagen	Na 3 dagen	Na 4 dagen	Na 5 dagen	Na 6 dagen
A	1	0.42175	0.42174	0.42175	0.42172	0.42173	0.42174
	2	0.42174	0.42175	0.42174	0.42174	0.42172	0.42173
	3	0.42175	0.42174	0.42173	0.42173	0.42172	0.42174
	4	0.42175	0.42175	0.42175	0.42174	0.42175	0.42175
B	1	0.42083	0.42083	0.42082	0.42080	0.42081	0.42083
	2	0.42081	0.42081	0.42080	0.42079	0.42079	0.42080
	3	0.42082	0.42082	0.42081	0.42082	0.42079	0.42081
	4	0.42082	0.42080	0.42081	0.42081	0.42080	0.42082
C	1	—	0.41993	0.41992	0.41992	0.41932	0.41993
	2	—	0.41991	0.41991	0.41990	0.41991	0.41990
	3	—	0.41991	0.41990	0.41990	0.41990	0.41991
	4	—	0.41992	0.41991	0.41990	0.41991	0.41991
D	1	—	0.41841	0.41840	0.41841	0.41839	0.41841
	2	—	0.41841	0.41841	0.41840	0.41838	0.41840
	3	—	0.41840	0.41839	0.41838	0.41839	0.41840
	4 ¹⁾	—	0.41838	0.41837	0.41836	0.41834	0.41830

TABEL V.

E. M. K. van β -Cellen bij 30°.00 C.

Naam der Cellen	Conc. (gr. Cd I ₂) in 100 gr. oploss.	E. M. K. in Volt gevonden	E. M. K. in Volt berekend
A	43.780	0.42174	0.42175
B	44.789	0.42081	0.42079
C	45.726	0.41991	0.41989
D	47.281	0.41840	0.41840
E	46.793	0.41887	(0.41887)

¹⁾ Daar deze cel een voortdurende daling vertoonde, is hare E. M. K. bij vaststelling der gemiddelde eindwaarde niet in rekening gebracht.

Cel E is de cel zonder vast zout op den bodem, die reeds bij de vorige methode (blz. 14) werd gebruikt.

Bij de berekening volgens de methode der kleinste quadraten van de hier volgende vergelijking, is haar E. M. K. als juist aangenomen.

$$E_{30^{\circ}.00} = 0.46338 - 0.0009461 C - 0.00000011 C^2 \dots (3).$$

Hierin stelt C het aantal grammen zout per 100 gr. oplossing voor.

Uit Tabel V blijkt, dat de E. M. K. der elementen door vergelijking (3) goed wordt weergegeven.

Uit (3) volgt voor de verzadigingsconcentratie bij $30^{\circ}.00$ C.

$$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{30^{\circ}.00} = -0.000956 \frac{\text{Volt}}{\text{Proc.}}$$

Voeren wij thans voor $\left(\frac{dC}{dT}\right)_{30^{\circ}.00}$ (zie blz. 8) en

$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{30^{\circ}.00}$ de gevonden waarden in vergelijking (6) (blz. 4) in, dan vinden wij voor de fictieve oploswarmte van CdI_2 bij $30^{\circ}.00$ C.:

$$(Q)_{30^{\circ}.00} = -303.09 \times 0.1003 \times 0.000956 \times \\ \times 2 \times 96494 \times 0.2389 = -3.66 \pm 0.19 \text{ gramcalorieën.} \\ \underline{\hspace{1.5cm}} \\ 366.24$$

Volgens de vorige methode werd hiervoor gevonden -3.71 ± 0.07 gramcalorieën.

HOOFDSTUK III.

Bepaling¹⁾ van den drukcoëfficiënt der Oplosbaarheid $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$

Daar deze grootheid volgens blz. 5 is gegeven door:

$$\frac{\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T^\alpha - \left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T^\beta}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T,\pi}} \dots (1)$$

hebben wij de waarde van

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T^\alpha, \left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T^\beta \text{ en } \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T,\pi}$$

elk afzonderlijk bepaald. Ter vaststelling der beide eerstgenoemde grootheden werden α -, resp. β -cellen bij verschillende drukkingen ($T = 30^\circ.00 \text{ C.}$) onderzocht. Dit geschiedde op de wijze, door ERNST COHEN en SINNIGE²⁾ aangegeven.

De gebruikte manometers werden met behulp eener drukbalans geijkt³⁾. Terwijl wij hier afzien van de beschrijving van een aantal interessante bijzonderheden, die zich bij die metingen voordeden, wijzen

¹⁾ Een gedeelte der bepalingen, op de α - en β -cellen betrekking hebbende, werd mij welwillend ter beschikking gesteld door Prof. COHEN en Dr. MOESVELD.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 102 (1909).

³⁾ Vergelijk Dissertatie A. L. Th. MOESVELD. Utrecht (1918) blz. 56.

wij er op, dat (gelijk theoretisch kan worden voorspeld) een gering verschil in concentratie van de oplossing der β -cellen met de verzadigingsconcentratie bij 30°.00 C. eenen invloed op den drukcoëfficiënt niet uitoefent, zoodat men dien ook kan bepalen met behulp van elementen, welker oplossing bij 1 Atm. een geringe afwijking (enkele tienden procenten) van die concentratie vertoont.

Het electromotorisch evenwicht treedt bij de α -cellen zeer langzaam in (na 1 à 2 dagen), bij de β -cellen daarentegen zeer snel (na enkele uren).

Tabel VI bevat de resultaten der metingen, met de α -cellen uitgevoerd.

TABEL VI.

E. M. K. van α -Cellen bij 30°.00 C.

Nummer der Cel	Druk in Atm.	E. M. K. in Volts
1	1	0.41885
2	1	0.41886
3	1	0.41885
4	1	0.41887
1	750	0.41892
2	750	0.41895
1	1500	0.41900
2	1500	0.41902
3	1500	0.41901
4	1500	0.41900
1	1	0.41886
2	1	0.41886

Uit de gegevens van Tabel VI volgt:

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{30^{\circ}.00}^{\alpha} = + \frac{0.00015}{1499} = + 0.0000001 \frac{\text{Volt.}}{\text{Atm.}}$$

Ten aanzien van de bepaling van $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{30^{\circ}.00}^{\beta}$ worde opgemerkt, dat voorproeven ons hadden geleerd, dat

deze cellen slechts tot drukkingen beneden 480 Atm. konden worden onderzocht. Bij hoogerem druk kristalliseert een zeker bedrag CdI_2 uit en gaan zij dus over in α -cellen.

Tabel VII geeft een overzicht der resultaten, met de β -cellen verkregen.

TABEL VII.
E. M. K. van β -cellen bij 30°.00 C.

Druk in Atm.	E. M. K. in Volts.					
	Cel 5	Cel 6	Cel 7	Cel 8	Cel 9	Cel 10
1	0.41873	0.41869	0.41872	0.41871	0.41873	0.41869
100	—	—	0.41835	0.41833	—	—
200	—	—	0.41802	0.41800	—	—
240	—	—	—	—	0.41787	0.41781
300	0.41764	0.41762	0.41763	0.41760	—	—
400	—	—	0.41729	0.41725	—	—
460	—	—	0.41703	0.41701	0.41706	0.41702

Uit deze Tabel blijkt aanstonds, dat de E. M. K. der β -cellen (in tegenstelling tot die der α -cellen) bij drukverhooging afneemt.

Tabel VIII geeft een overzicht van die afneming bij verschillende drukkingen.

TABEL VIII.
Temperatuur 30°.00 C.

Druk in Atm.	Afneming der E. M. K. in Volts $\times 10^5$.	
100	37	38
200	70	71
240	86	88
300	109	111
300	109	107
400	143	146
460	169	170
460	167	167

Hieruit volgt voor den drukcoëfficiënt van de E. M. K. der β -cellen:

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{30^{\circ}.00}^{\beta} = -0.00000363 \frac{\text{Volt.}}{\text{Atm.}}$$

De waarde van $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{30^{\circ}.00}$ is volgens blz. 17 =
 $-0.000956 \frac{\text{Volt.}}{\text{Proc.}}$

Wij vinden dus bij substitutie der gevonden waarden in vergelijking (1) op blz. 18:

$$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_{30^{\circ}.00} = \frac{+0.0000001 + 0.00000363}{-0.000956} =$$

$$-0.00390 \pm 0.0002 \frac{\text{Proc.}}{\text{Atm.}}$$

Door beschouwing van het reactiemechanisme van een α - en een β -cel, kan men gemakkelijk de volgende betrekking afleiden:

$$\Delta V = \left(\frac{dE}{d\pi}\right)^{\alpha} - \left(\frac{dE}{d\pi}\right)^{\beta}$$

Met behulp der gevonden waarden voor $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)^{\alpha}$ en $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)^{\beta}$ vindt men:

$$\Delta V = \frac{0.00000373 \times 2 \times 96494}{0.1013 \times 366.24} = +0.0194 \pm 0.0001 \frac{\text{cc.}}{\text{gr.}}$$

HOOFDSTUK IV.

Bepaling van de fictieve volumeverandering bij het oplossingsproces (Δv).

Voor de bepaling van de fictieve volumeverandering, d.i. de volumeverandering, die optreedt, wanneer een gram der vaste stof oplost in een oneindig groote hoeveelheid der bij T° verzadigde oplossing, maken wij gebruik van de volgende vergelijking ¹⁾:

$$\Delta v = v_{c_1} + (1 - c_1) \left(\frac{dv}{dc} \right)_{c=c_1} - v_s \dots (1)$$

waarin Δv de fictieve volumeverandering, v_{c_1} het specifiek volume van de bij T° en één Atmosfeer verzadigde oplossing, c_1 de verzadigingsconcentratie bij T° en 1 Atmosfeer (uitgedrukt in grammen vaste stof per gram oplossing) en v_s het specifiek volume der vaste stof bij die temperatuur voorstellen.

Wij moeten dus de specifieke volumina van oplossingen van verschillende concentratie en het spec. volume der vaste stof vaststellen.

A. *Bepaling van het soortelijk volume van oplossingen van cadmiumjodide in water.*

Het soortelijk volume van oplossingen van CdI_2 van

¹⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig 1904. 2, p. 401, 405.
A. L. TH. MOESVELD. Diss. Utrecht (1918) p. 76.

verschillende concentratie hebben wij, met uitzondering van dat der bij 30°.00 C. verzadigde oplossing, bepaald met behulp van een dilatometer, zooals beschreven door MOESVELD ¹⁾.

Bij de bepaling van het specifiek volume der bij 30°.00 C. verzadigde oplossing liet deze methode ons in den steek.

Het was niet mogelijk de benoodigde hoeveelheid CdI_2 ineens in een volume van ± 20 cc. water (zelfs bij hogere temperatuur) in oplossing te houden. Wij hebben het specifiek volume van deze oplossing daarom met behulp van een pycnometer volgens SPRENGEL—OSTWALD zooals deze door EYKMAN ²⁾ is gewijzigd, bepaald. De verzadigde oplossing wordt door schudden bereid ³⁾ en daarna op de wijze, als door MOESVELD beschreven ⁴⁾, in den pycnometer overgebracht.

Het resultaat van drie pycnometrische bepalingen vindt men in Tabel IX weergegeven.

TABEL IX.

Bepaling van het spec. vol. bij 30°.00 C. der bij die Temp. verz. opl. van CdI_2 .

Oplossing.	I	II	III
Vol. der oplossing in cc. . . .	8.6282	8.6292	8.6342
Gewicht der oplossing in gr. . .	13.82783	13.83103	13.83774
Spec. vol. der oploss.	0.62398	0.62391	0.62396

Tabel X bevat de dilatometrisch bepaalde waarden der spec. volumina van oplossingen van verschillende

¹⁾ Dissertatie Utrecht (1918) p. 81.

²⁾ Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas 13, 13 (1894).

³⁾ ERNST COHEN en BRUINS. Zeitschr. f. Physik. Chemie 93, 54 (1918).

⁴⁾ Dissertatie Utrecht (1918) p. 79.

concentratie, benevens het gemiddelde van de drie pycnometrisch vastgestelde der verzadigde oplossing A.

TABEL X.

Bepaling van het spec. volume van oplossingen van CdI_2 in water bij $30^{\circ}.00$ C.

Oplossing.	Gewicht vaste stof in gramm.	Gewicht der oploss. in gramm.	Concentratie C in gramm. op 1 gr. oploss.	Volume der oploss. in cc.	Spec. vol. der oploss. (gevonden) v_c	Spec. vol. der oploss. (berekend)	Ber. — gev. $\times 10^5$
A	—	—	0.46793	—	0.62395	0.62391	—4
B	15.1420	37.73149	0.40131	25.5693	0.67766	0.67762	—4
C	11.01164	34.39643	0.32014	25.5673	0.74332	0.74327	—5
D	7.80321	31.80689	0.24533	25.5721	0.80398	0.80397	—1
E	4.68541	29.28731	0.15998	25.5801	0.87342	0.87345	+3
F	2.30975	27.38946	0.08433	25.6142	0.93520	0.93524	+4
G	0	—	0	—	1.00435	(1.00435)	—

De volgens de methode der kleinste quadraten hieruit berekende vergelijking:

$$v_c = 1.00435 - 0.820924 C + 0.016857 C^2 \dots (2)$$

waarin v_c het spec. vol. bij $30^{\circ}.00$ C., C de concentratie der oplossingen voorstelt, geeft blijkens de laatste kolom van Tabel X de gevonden waarden op bevredigende wijze weer.

Uit (2) volgt:

$$\left(\frac{d v_c}{d C}\right)_{c=c_1} = -0.80515.$$

Hierin is C_1 de verzadigingsconcentratie bij $30^{\circ}.00$ C. (= 0.46793).

B. *Bepaling van het soortelijk volume der vaste stof.*

Hiertoe hebben wij, mutatis mutandis, gebruik gemaakt van een door ANDREAE ¹⁾ uitgewerkte methode.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 109 (1913).

Wij waren intusschen genoodzaakt de afmetingen van het door ANDREAE beschreven apparaatje eenigszins te wijzigen in verband met de bijzondere eigenschappen van CdI_2 .

Als pycnometer bij onze voorproeven diende de dilatometer afgebeeld in fig. 3.

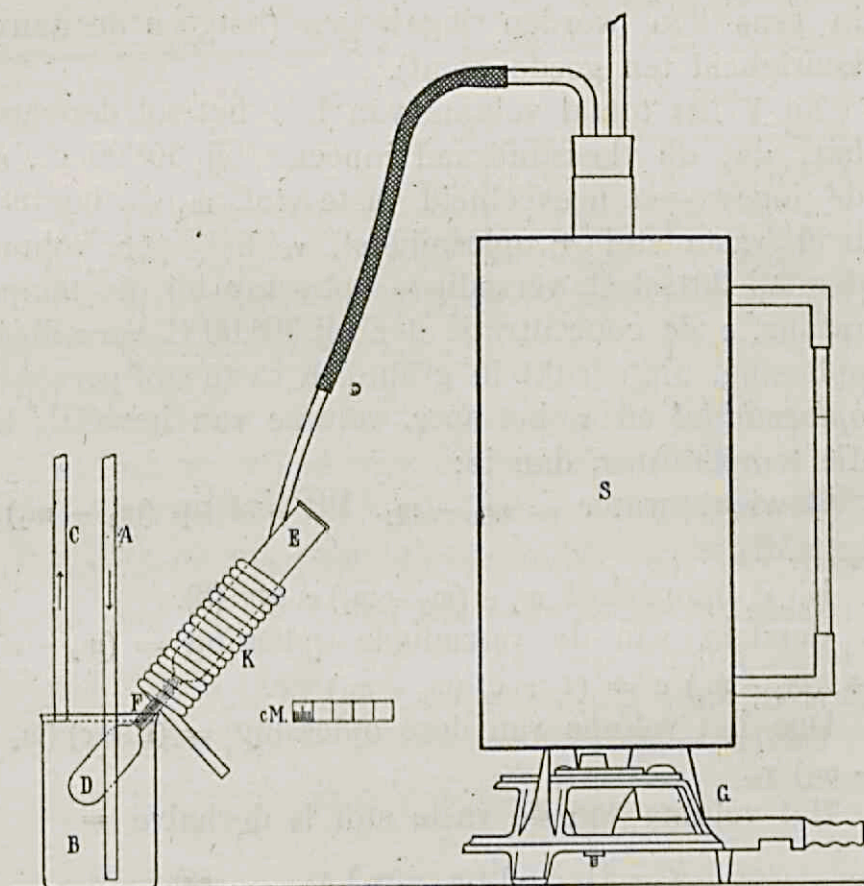


Fig. 3.

De gevolgde wijze van werken was in groote trekken gelijk aan die, door ANDREAE beschreven.¹⁾

Door D in een bekersglas, door water uit de water-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 109 (1913).

leiding doorstroomd, op lage temperatuur te houden en den hals F met den stoomstraal, uit S afkomstig, warm te houden, was het mogelijk in ± 24 uren 36 gram CdI_2 in een harde, goed samenhangende massa in D te brengen.

Bij onze definitieve proeven werd E van zoodanige afmetingen genomen, dat de geheele hoeveelheid zout in eens kon worden ingewogen (hetgeen de nauwkeurigheid ten goede komt).

Zij V het totaal volume van D + het vol. der capillair, dat de vloeistofdraad inneemt bij $30^{\circ}.00$ C., m_1 de ingewogen hoeveelheid vaste stof, m_2 de hoeveelheid vaste stof + oplosmiddel, v_c het spec. volume der bij $30^{\circ}.00$ C. verzadigde oplossing bij die temperatuur, c de concentratie der bij $30^{\circ}.00$ C. verzadigde oplossing, uitgedrukt in grammen vaste stof per gram *oplosmiddel* en v_s het spec. volume van het CdI_2 bij die temperatuur, dan is:

Gewicht water = $m_2 - m_1$. Dit lost op $(m_2 - m_1) c$ gr. CdI_2 .

Blijft onopgelost $m_1 - (m_2 - m_1) c$ gr. (3).

Gewicht van de verzadigde oplossing = $(m_2 - m_1) + (m_2 - m_1) c = (1 + c) (m_2 - m_1)$ gr.

Dus het volume van deze oplossing = $(1 + c) (m_2 - m_1) v_c$.

Het volume van de vaste stof is derhalve =

$$V - (1 + c) (m_2 - m_1) v_c \dots (4)$$

Uit (3) en (4) volgt:

$$v_s = \frac{V - (1 + c) (m_2 - m_1) v_c}{m_1 - (m_2 - m_1) c} \dots (5)$$

Het resultaat der voorproeven was: $v_s =$

I	0.17659	0.17658
II	0.17665	0.17662

In Tabel XI vindt men de waarden, die bij de verschillende metingen, in verband met de aflezingen van den stand der vloeistof in de capillair, na herhaalde toevoeging (indamping) van oplosmiddel in twee definitieve proeven zijn gevonden.

TABEL XI.

Bepaling van het spec. volume van CdI_2 bij $30^\circ.00$ C.

	Eerste proef		Tweede proef	
m_1	36.2291	36 2291	35.1927	35.1927
$m_2 - m_1$	3.2266	3 25565	3 4211	3.4171
c	0.87945	0.87945	0.87945	0.87945
V	9.67265	9.70165	9.6889	9.6847
v_c	0.62395	0.62395	0.62395	0.62395
v_s	0.17635	0.17634	0.17639	0.17639

C. Berekening van de fictieve volumeverandering.

Substitueeren wij in vergelijking (1) de uit Tabel IX gevonden waarde voor v_{c_1} (0.62395), de waarde voor c_1 (0.46793), de uit vergelijking 2 (blz. 24) berekende waarde voor $\left(\frac{dv_c}{dC}\right)_{c=c_1}$ en het gemiddelde van de bepalingen van v_s (Tabel XI) = 0.17637 dan vinden wij:

$$\begin{aligned} \Delta v &= 0.62395 + (1 - 0.46793) \times - 0.80515 - 0.17637 \\ &= + 0.0192 \pm 0.0003 \frac{\text{cc.}}{\text{gr.}} \end{aligned}$$

Deze voorwaarde van Δv hebben wij langs electrischen weg gecontroleerd. Men vindt dan (zie blz. 21):

$$\Delta v = + 0.0194 \pm 0.0001 \frac{\text{cc.}}{\text{gr.}}$$

HOOFDSTUK V.

Toetsing der wet van Braun.

Wij zullen thans, door substitutie der door ons bepaalde grootheden in de vergelijking van BRAUN, doen zien, in hoeverre deze de ervaring beschrijft.

Deze wet bevat, daar de gemeten grootheden niet in dezelfde eenheden zijn uitgedrukt, ook nog een herleidingsfactor E.

$$Q = - E T \frac{\Delta V \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{\pi}}{\left(\frac{\partial C}{\partial \pi} \right)_{T}} \dots (1)$$

Daar de *verhouding* van $\left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{\pi}$ en $\left(\frac{\partial C}{\partial \pi} \right)_{T}$ in de vergelijking optreedt, speelt de concentratie-eenheid, mits voor de afleiding van beide differentiaalquotienten dezelfde is gebruikt, niet een rol.

ΔV is uitgedrukt in cc., de druk is in atmosferen, Q in joules gemeten. E wordt derhalve = 0.1013 want 1 cc. - Atm. = $13.595 \times 76 \times 980.6$ erg = 0.1013 joule.

Willen wij Q, evenals in Hoofdstuk II is geschied, in gramcalorieën uitdrukken, dan moeten *beide* leden der vergelijking met 0.2389 worden vermenigvuldigd.

Deze factor speelt dus niet een rol. Wij hebben achtereenvolgens bij 1 Atmosfeer, bepaald:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{\pi} = 0.1003 \pm 0.003 \frac{\text{gr. per 100 gr. opl.}}{\text{graad}};$$

$$Q = 3.71 \pm 0.07 \text{ gramcalorieën};$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \pi}\right)_{T} = - 0.00390 \pm 0.0002 \frac{\text{Proc.}}{\text{Atm.}};$$

$$\Delta v = 0.0192 \pm 0.0003 \frac{\text{cc.}}{\text{gr.}}$$

Door substitutie in vergelijking (1) van de numerieke waarden van $\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{\pi}$, $\left(\frac{\partial C}{\partial \pi}\right)_{T}$ en Δv vinden wij voor Q:

$$Q = + 3.62 \pm 0.19 \frac{\text{gramcalorieën}}{\text{gram}},$$

terwijl *rechtstreeks* is gevonden:

$$Q = + 3.71 \pm 0.07 \frac{\text{gramcalorieën}^1)}{\text{gram}}.$$

De overeenstemming, binnen de grenzen der waarschijnlijke fout gelegen, kan derhalve goed worden genoemd.

¹⁾ Het teeken van Q is hier + in plaats van —, zooals op blz. 15, omdat daar de Q thermochemisch, hier thermodynamisch is opgevat.

Samenvatting.

Om de toetsing der wet van BRAUN voor electrolyten te kunnen uitvoeren, zijn door ons bepaald voor het systeem CdI_2 -Water:

De temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid (blz. 8).

De drukcoëfficiënt der oplosbaarheid (blz. 21).

De fictieve volumeverandering langs volumetrischen weg (blz. 27) en als contrôle langs electrischen weg (blz. 21).

De fictieve oploswarmte langs electrischen weg volgens twee verschillende methoden (blz. 15 en 17).

Bij substitutie der door ons gevonden waarden in de vergelijking van BRAUN is gebleken, dat deze *de ervaring binnen de waarschijnlijke fouten der metingen beschrijft*.

Tevens is ook hier, thans voor een electrolyt, bewezen, dat de tot dusverre heerschende opvatting, als zoude uitwendige, gelijkmatige druk slechts geringen invloed op het oplossingsevenwicht uitoefenen, dient te worden herzien.

STELLINGEN.

I.

De door ÖHOLM gebruikte voorzorgen bij zijn elektrische metingen over het CdI_2 -element, zijn niet in overeenstemming met de precisie der metingen. [Acta Soc. Scientiarum Fennicae **41**, N^o. 1 (1912)].

II.

De structuurformule van DIELS voor het dimeer van diacetyl is meer waarschijnlijk dan die van PECHMANN en WEDEKIND. [Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2355 (1914); **28**, 1845 (1895)].

III.

Het is niet mogelijk anders dan een empirische definitie van leder te geven.

IV.

Door de proeven van EIBNER zijn de opvattingen van ALLEN en CRENSHAW over het cinnaber en het metacinnaberiet niet weerlegd. [Chemiker Zeitung p. 385; 402; 423; 447 (1917). Zeitschr. f. Anorg. Chemie **79**, 188 (1913)].

—
V.

Het trekken van geologische conclusies uit de proeven van SPRING over den invloed van druk op het reactieverloop tusschen vaste stoffen is niet raadzaam.

VI.

De door K. A. HOFMANN uit de door hem beschreven kooloxyde-zuurstofketen, voor de E. K. berekende waarde, is niet juist. [Ber. d. d. chem. Ges. 51. 1526 (1918)].

VII.

De benaming van verschillende analytische waarden van vetten, als constanten, is onjuist.

VIII.

De beschouwingen van KNAPP en in het bijzonder die van ZACHARIAS, waarbij het looi- en het verfproces volkomen analoog worden genoemd en het looiproces als een speciaal geval van het verfproces wordt opgevat, zijn niet in overeenstemming met de werkelijkheid. [Zeitschr. f. angew. Chemie 20, 1646 (1907)].

IX.

De halochromie van het triphenylmethylchloride mag niet verklaard worden door chinoïde omzettingen.

—

X.

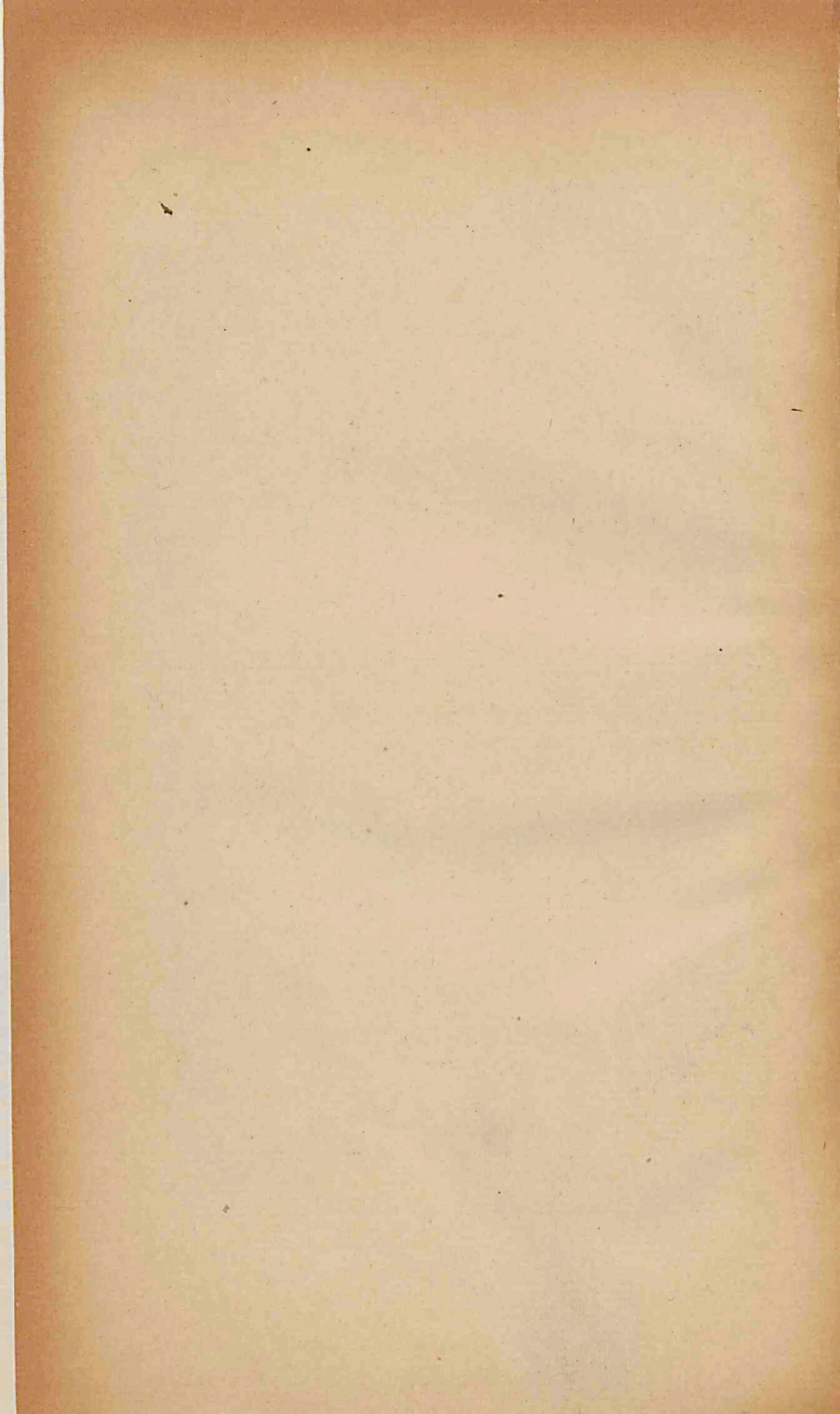
De opvatting van HARRIES, dat bij de vorming van ozoniden de onverzadigde verbinding de moleculen fixeert, die zich in het ozon bevinden, is voorbarig.

XI.

De argumenten van E. BAUER en S. KRONMANN tegen het werk van R. BEUTNER over het optreden der E. K. door de verbinding van twee waterige zoutoplossingen door een organische stof, welke zich niet met water mengt, zijn niet steekhoudend. [Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 81 (1916)].

XII.

Kennis van Physica en Chemie behoorden een belangrijk onderdeel te vormen van het eindexamen gymnasium.



A
F