



Bepaling van oplosbaarheid bij hoogen druk

<https://hdl.handle.net/1874/281591>

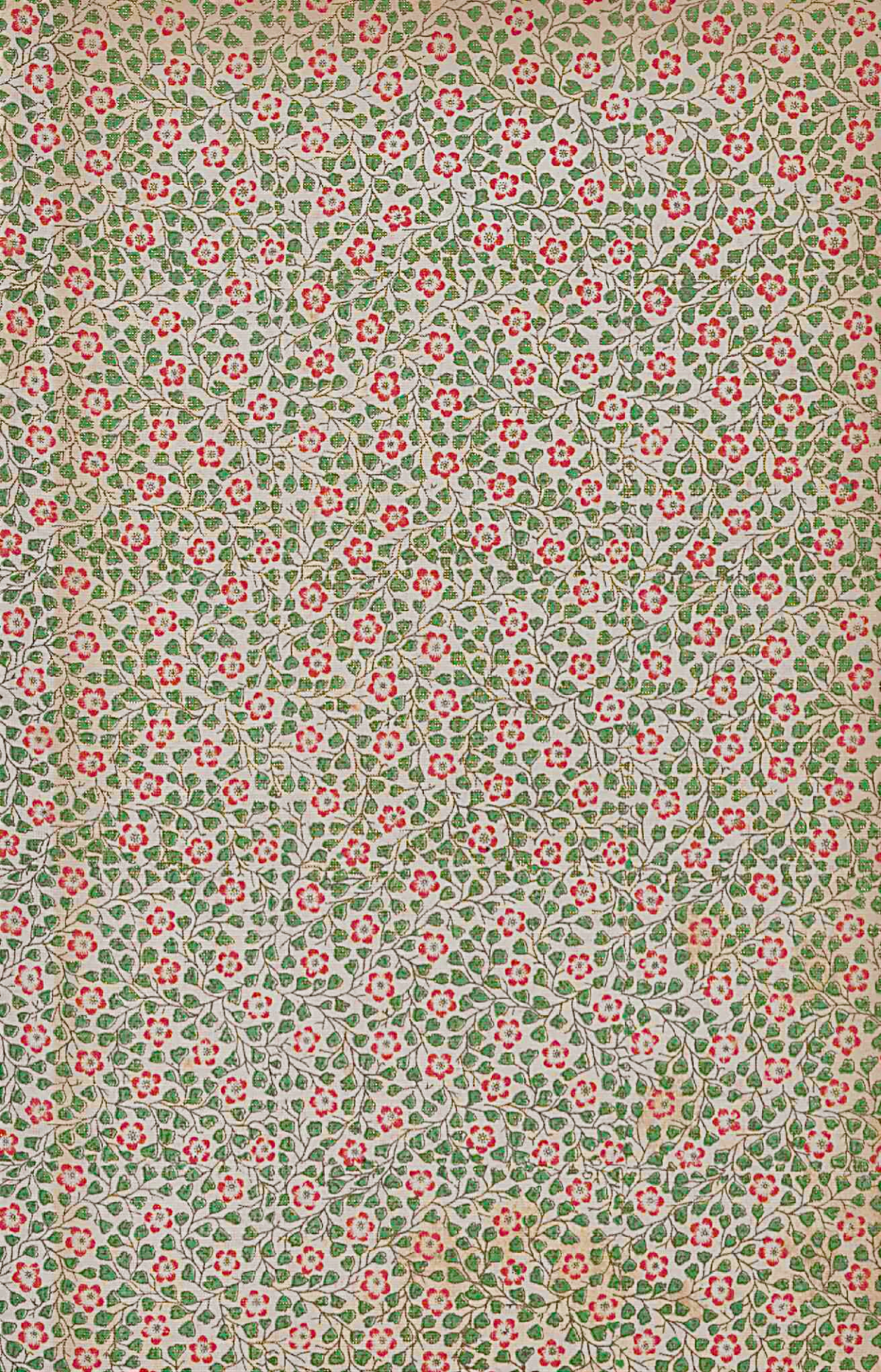
Utrecht
1924.

BEPALING VAN
OPLOSBAARHEID
BIJ HOGE DRUK

J. C. VAN DEN BOSCH

qu.
2

A. qu.
192



**BEPALING VAN OPLOSBAARHEID
BIJ HOGE DRUK**

BEPALING VAN OPLOSBAARHEID BIJ HOOGEN DRUK

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. A. J. P. VAN DEN BROEK, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER
UNIVERSITEIT, TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 16 JUNI 1924, DES NAMIDDAGS
TE 4 UUR, DOOR

JAN CONRAD VAN DEN BOSCH

GEBOREN TE ZWOLLE



Hiermee wil ik u mededeelen dat ik nu
aan de Universiteit van Leiden ben en dat ik
aan de Faculteit der Letteren ben toegelaten
te worden. Het is mij een groot genoegen
dat ik nu hier ben en dat ik nu
aan de Universiteit van Leiden ben.

Ik dank u voor de brief van den 10den
dezes en voor de mededeeling dat de
Universiteit van Leiden mij heeft toegelaten
te worden. Het is mij een groot genoegen
dat ik nu hier ben en dat ik nu
aan de Universiteit van Leiden ben.

De heer de voorzitter der Faculteit der
Letteren van de Universiteit van Leiden
heeft mij de eer te laten weten dat ik
aan de Faculteit der Letteren ben toegelaten
te worden. Het is mij een groot genoegen
dat ik nu hier ben en dat ik nu
aan de Universiteit van Leiden ben.

Hiermee wil ik u mededeelen dat ik nu
aan de Universiteit van Leiden ben en dat ik
aan de Faculteit der Letteren ben toegelaten
te worden. Het is mij een groot genoegen
dat ik nu hier ben en dat ik nu
aan de Universiteit van Leiden ben.

AAN MIJN OUDERS.

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid, U, Hoogleraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, van wie ik onderwijs heb genoten, op deze plaats mijn dank te brengen.

Hooggeleerde COHEN, hooggeachte Promotor! In het biezonder gevoel ik mij verplicht voor de belangstelling en steun die ge mij steeds hebt willen geven. Wees er van overtuigd, dat ik het zal blijven waarderen onder Uw leiding en met Uw voorbeeld voor ogen aan het van 't Hoff-Laboratorium dit onderzoek te hebben mogen verrichten.

De kritiese beschouwingswijze, die in Uw onderwijs, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, op de voorgrond treedt, is niet zonder invloed geweest bij mijn wetenschappelijke vorming. Ook hiervoor mijn welgemeenden dank.

Hooggeleerde KRUYT! Met genoegen denk ik steeds terug aan Uw belangstelling opwekkende lessen en demonstraties over de Kolloïdchemie. Dat ik ook enige tijd prakties op dit gebied werkzaam heb mogen zijn, stel ik zeer op prijs.

INHOUD.

INLEIDING	1
---------------------	---

HOOFDSTUK I.

<i>Principe der methode</i>	4
---------------------------------------	---

HOOFDSTUK II.

<i>Keuze en bereiding van de stof.</i>	7
--	---

HOOFDSTUK III.

Beschrijving der apparaten:

A. De kompressiebom	9
B. De montage van de kompressiebom	10
C. De drukleiding	11
D. De piëzostaat	12
E. De drukbalans	13
F. De elektrische geleiding tot buiten de thermostaat	13
G. De thermostaat en de temperatuurregeling	14
H. Het weerstandsvat	15
I. De meetinrichting	17

HOOFDSTUK IV.

<i>Uitvoering van een bepaling</i>	19
--	----

HOOFDSTUK V.

<i>De capaciteit van het weerstandsvat. De herleidingsfaktor.</i>	26
---	----

HOOFDSTUK VI.

<i>Bepaling van de vergelijkingen $\frac{1}{W} = f(C)$ voor de ver- schillende drukken.</i>	29
--	----

HOOFDSTUK VII.

<i>Bepaling van de oplosbaarheid bij de verschillende druk- ken en berekening van de drukkoëfficiënt</i>	45
<i>Samenvatting</i>	48

HOOFDSTUK VIII.

<i>Beschouwingen in verband met andere onderzoekin- gen over het thalliumsulfaat</i>	50
<i>Samenvatting</i>	66

**LIJST van afkortingen en symbolen, gebruikt
in dit proefschrift.**

- k.b. = Kompressieboom.
B.k. = Bodenkörper.
w.v. = Weerstandsvat.
C = Konsentratie; indien niet anders aangegeven,
in g per 100 g oplossing.
t = Temperatuur in graden Celsius.
T = Absolute temperatuur = $t + 273.09$.

INLEIDING.

Het doel van dit onderzoek is geweest een nieuwe methode uit te werken ter bepaling van de oplosbaarheid van stoffen bij hoge druk.

Verschillende onderzoekers hebben zich op dit gebied bewogen, echter eerst in de laatste 15 jaren zijn betrouwbare numerieke gegevens verschenen. In het eerst werd niet voldoende aandacht geschonken aan de regeling van temperatuur en druk; ook in verband met het ontbreken van een roerinrichting kan aan de resultaten generlei waarde worden toegekend. We noemen hier de onderzoeken van Favre¹⁾, Moeller²⁾, Sorby³⁾ en Braun⁴⁾.

Ook de oplosbaarheidsbepalingen van von Stackelberg⁵⁾, hoewel met veel meer zorg uitgevoerd, geven geen zekerheid dat temperatuur en druk behoorlijk konstant en juist gedefiniëerd zijn. Verder was het bij de uitvoering zijner proeven moeilijk een homogene oplossing ten behoeve van de analyse uit te pipetteren: 1° omdat men niet kon zien of de B.k.(= Bodenkörper, zie Lijst der afkortingen) behoorlijk is bezonken, 2° omdat na het aflaten van de druk een ander evenwicht wordt bereikt.

Door Cohen en zijn school zijn deze bezwaren onder-

1) C. R. 51, 827, 1027 (1860).

2) P. A. 117, 386 (1862).

3) P. R. S. Ld. 12, 538 (1863); Phil. Mag. 27, 145 (1814).

4) Wied. Ann. 30, 250 (1887); Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 258 (1887).

5) Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 337 (1896.)

vangen, zodat heden met grote nauwkeurigheid oplosbaarheidsbepalingen bij hoge druk kunnen worden uitgevoerd. Ik verwijs daarvoor naar de literatuur.

De methode waarop Cohen en Sinnige bij hun eerste onderzoek¹⁾ (CdSO_4 en ZnSO_4), en Cohen, Katsuji Inouye, en Euwen²⁾ (NaCl en Manniet) geslaagd zijn, is geschikt, wanneer de opgeloste stof oplosbaarheidsvermindering bij drukverhoging ondergaat. Ook indien de oplosbaarheid slechts in geringe mate toeneemt. Immers, de oplossing wordt bij 1 atmosfeer snel afgepipetteerd en konsentratieveranderingen zijn dus mogelijk. Het is niet een zogenaamde direkte methode, waarbij men, door een of andere eigenschap van de onder druk verkerende oplossing te meten, onmiddellijk de konsentratie hieruit kan berekenen.

Hierin voorziet nu de methode, beschreven in de tweede publikatie van Cohen en Sinnige³⁾, waarbij deze onderzoekers, zij het dan niet de oplosbaarheid der onderzochte stof, dan toch de drukkoëfficiënt daarvan bepalen met behulp van de betrekking

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_T = \frac{\left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\alpha - \left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\beta}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T,p}}$$

In deze formule is $\left(\frac{dC}{dp}\right)_T$ de drukkoëfficiënt der oplosbaarheid bij T° , $\left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\alpha$ en $\left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\beta$ zijn de drukkoëfficiënten der E.M.K. van omkeerbare elementen met verzadigde oplossing der te onderzoeken stof gevuld, resp. met en zonder B.k., tenslotte $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T,p}$ het differentiaalquotiënt naar de konsentratie van de E.M.K., bij T° en konstante druk bepaald.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie, 67, 432 (1909).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie, 75, 257 (1911).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie, 69, 102 (1909).

Hierbij zijn dus metingen nodig van de elektromotoriese kracht van bovengenoemde elementen. Dit bij verschillende drukken. Noodzakelijk is het echter bij deze wijze van handelen, dat de opgeloste stof een elektrolyt is, en dat voor beide ionen omkeerbare elektroden kunnen worden gekonstrueerd.

Ook H e t t e r s c h i j ¹⁾ bepaalde op deze wijze de drukkoëfficiënt van de oplosbaarheid.

S i l l ²⁾, evenals M o e s v e l d ³⁾, werken weer anders. De oplossing wordt na verzadiging op dusdanige wijze uit de K.b. geperst, dat hierin de druk voortdurend op de volle waarde blijft, zodat konsentratieveranderingen pas mogelijk zijn in het analysevaatje.

Hier hebben we dus ook een d i r e k t e methode. Daar de oplossing nu echter noodzakelijkerwijze met het metaal van de K.b. in aanraking komt, kan men niet onderzoeken stoffen als zilvernitraat, die dit metaal aantasten.

Een onderzoek van P i t s c h e l ⁴⁾ wordt besproken in het volgende hoofdstuk op bladzijde 5.

1) Diss. Utrecht, 1919.

2) Journ. Am. Chem. Soc. 38, 2632 (1916).

3) Diss. Utrecht, 1918.

4) Diss. Leipzig, 1916.

HOOFDSTUK I.

PRINCIPE DER METHODE.

Wanneer men voor een bepaalde stof bij een bepaalde druk (en konstant gehouden temperatuur) de elektrische weerstand heeft gemeten van een reeks oplossingen van verschillende, bekende concentraties C , is het mogelijk in de vergelijking die deze weerstand W voorstelt als funktie van de concentratie, een voor de verzadigde oplossing gevonden weerstand te substitueren en zo de oplosbaarheid bij die druk te vinden.

Wenselijk is dus ook de weerstand van oververzadigde oplossingen te meten, omdat men dan de verzadigingsconcentratie niet door ekstrapolatie behoeft te zoeken.

Bij een andere druk zal men voor dezelfde concentraties een andere reeks weerstanden vinden, omdat, zoals bekend is, het elektrisch geleidingsvermogen door druk om verschillende redenen verandert, en tenslotte ook de capaciteit van het gebruikte w.v. (= weerstandsvat, zie Lijst der afkortingen) zal veranderen.

Het is dus nodig voor elke in onderzoek genomen druk een vergelijking op te stellen die het verband geeft tussen W en C .

Op welke wijze is het nu mogelijk de weerstand van de verzadigde oplossing als zodanig te herkennen?

Stellen we ons voor, dat door concentratieverhoging het geleidingsvermogen toeneemt, de weerstand dus vermindert. Meten we nu de weerstand van verschillend ge-

konsentreerde oplossingen in het w.v., door een steeds grotere hoeveelheid vast zout bij een bepaalde hoeveelheid oplosmiddel af te wegen, dan zullen we die weerstand voortdurend zien dalen, totdat deze, te beginnen met een zekere konsentratie, konstant blijft. Dit is de konsentratie der verzadiging.

Veel B.k. in de verzadigde oplossing zal storen, en de weerstand langzamerhand en onregelmatig doen stijgen, nl. wanneer vast zout het lumen van het w.v. vernauwt of de elektroden bedekt.

Nu is het mogelijk de verzadiging ook van de andere kant af te bereiken, wanneer wij van een oververzadigde oplossing uitgaan. Door een dergelijke oplossing tot kristallisatie te brengen, zullen we de weerstand zien stijgen, ook weer tot een waarde, die, wanneer de B.k. niet storend werkt (tussen of op de elektroden zich bevindt), gelijk is aan de reeds gevonden konstante weerstand.

Bij een stof waarvan de oplosbaarheid bij drukverhoging toeneemt, is het zeer gemakkelijk met eenzelfde vulling deze stadia te doorlopen. Door tijdelijk op iets te hoge druk te gaan, kan men de ingewogen B.k. geheel „wegpersen“, daarna op de druk terugkeren, bij welke de oplosbaarheid zal worden bepaald, kristallisatie bewerken en de weerstandsverandering nagaan, totdat een konstante waarde optreedt. Vervolgens wordt de druk enigszins verminderd, zodat zich meer B.k. vormt, waarna men, na drukverhoging, het evenwicht van de andere zijde kan bereiken.

Hoe men te handelen heeft, indien de oplosbaarheid bij drukverhoging afneemt, ziet men, na het bovenstaande, gemakkelijk.

Door vergelijking van de geleidingsvermogens van verdunde oplossingen, en verzadigde oplossingen met en zonder B.k. van eenzelfde zout, tracht Pitschel¹⁾ in zijn dissertatie „Der Druckeinfluss auf die Löslichkeit von Salzen in Wasser“ iets over de drukkoëfficiënt der oplosbaarheid te weten te komen. Oplosbaarheden zelf kon

1) Diss. Leipzig, 1916.

hij met zijn methode niet bepalen, en omtrent de druk-
 koëfficiënt komt hij slechts tot een „tamelijk zekere schat-
 ting“. We zullen dit onderzoek dan ook niet verder be-
 spreken.

HOOFDSTUK II.

KEUZE EN BEREIDING VAN DE STOF.

Teneinde de boven beschreven methode nader uit te werken, was eerst zilvernitraat als materiaal gekozen. Bij de voorproeven bleek echter al spoedig, dat de drukcoëfficiënt der oplosbaarheid van dit zout zeer klein is. Daarbij komt, dat de verzadigde oplossing bij 30°.00C. een groot geleidingsvermogen bezit, zodat om een enigszins aanzienlijke weerstand te verkrijgen, het w.v. lang en nauw genomen zou moeten worden, — iets wat niet bevorderlijk zou zijn aan een goede roering van B.k. en oplossing.

Een geschikte stof werd echter gevonden in thalliumsulfaat, waarbij op grond van de resultaten van een bepaling van de differentiële volumeverandering bij het oplossen, een grote invloed van druk op de oplosbaarheid mocht worden verwacht.

Het thalliumsulfaat was bereid door thallium, afkomstig van de firma Kahlbaum, dat blijkens kwalitatief onderzoek alleen een spoor lood bevatte, met verdund, zuiver zwavelzuur in een platinaschaal op te lossen.

De hoofdmassa van het zout scheidde zich in vaste vorm af en werd met wat water gewassen. De rest werd tot droog ingedampt om het zuur zoveel mogelijk te verwijderen, waarna men de gehele massa, die nog zwak zuur reageerde, in water oploste, en met zwavelwaterstof be-

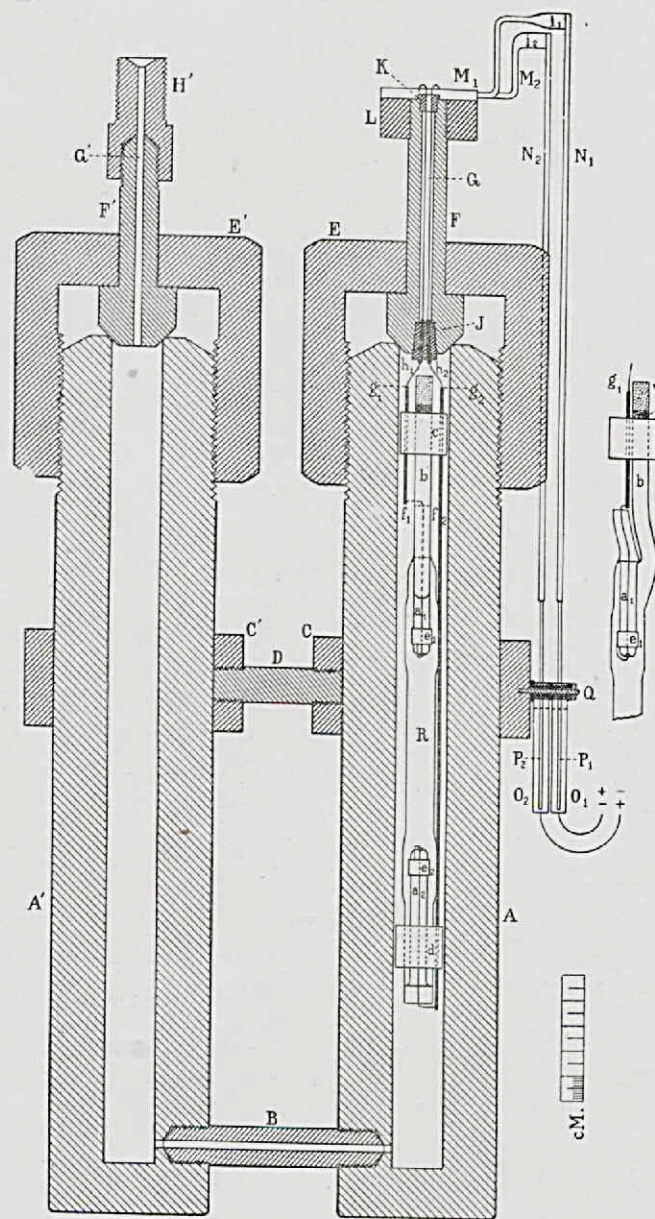
handelde, totdat geen neerslag meer ontstond. Al het lood was dan als loodsulfide neergeslagen. Men dampte het filtraat in en reinigde het zout door drie maal omkristalliseren. Tenslotte werd nagewassen met vers gedestilleerde absolute alcohol, en bij 100° C. gedroogd. Het zout was dan zuur- en loodvrij.

Na twee uren op 100° C. te zijn gehouden, werd het zout tot konstant gewicht gedroogd in een luchtventje, op 150° — 160° C. gehouden, onder overleiden van zuivere lucht.

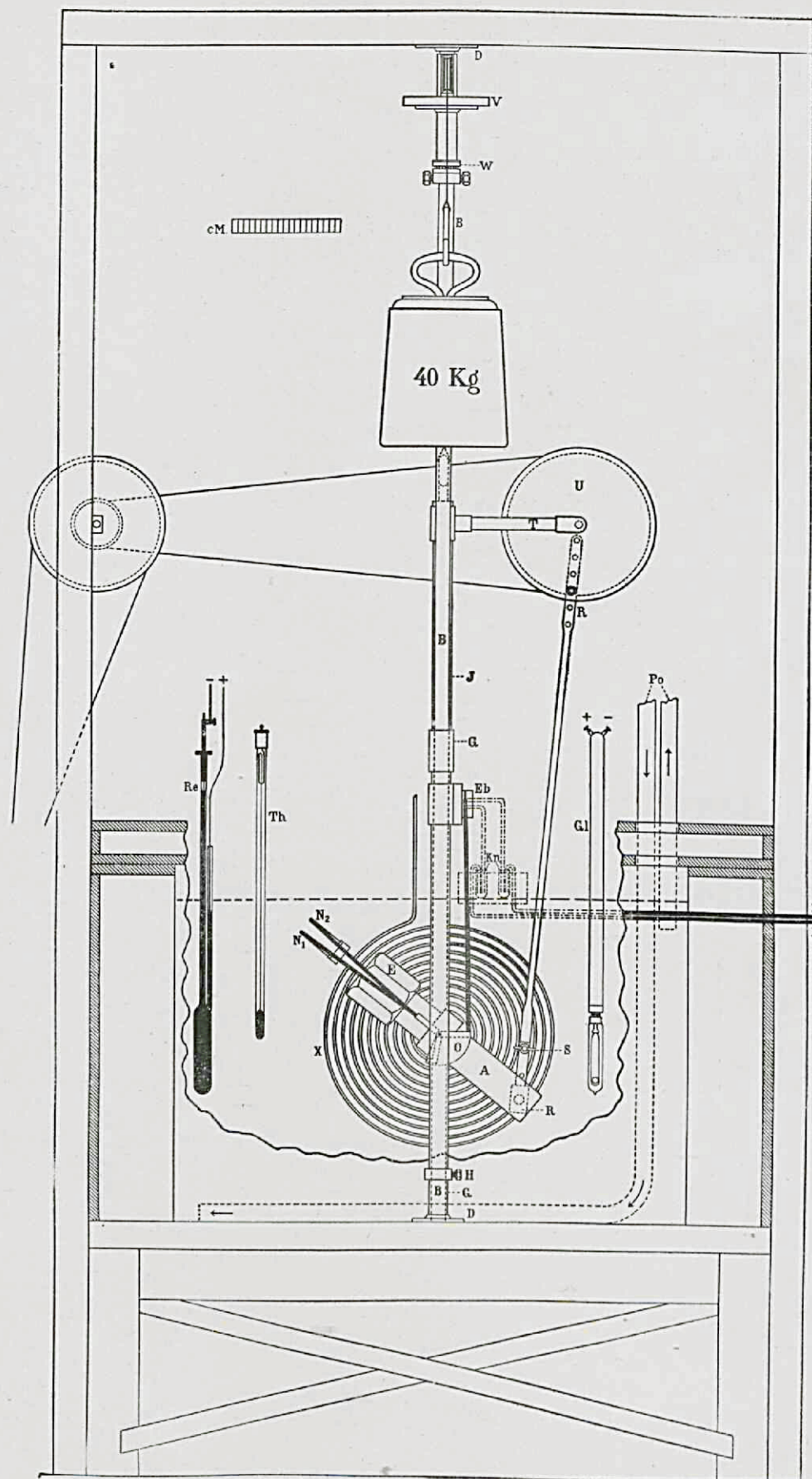
Een verhitting gedurende 3×2 uren van 10 g van dit preparaat op 180° C. bracht slechts een geringe gewichtsvermindering te weeg (0.2 mg).

Het thalliumsulfaat werd in het donker in een zorgvuldig ingeslepen, met vaseline gedichte wijdmondse stopfles bewaard.

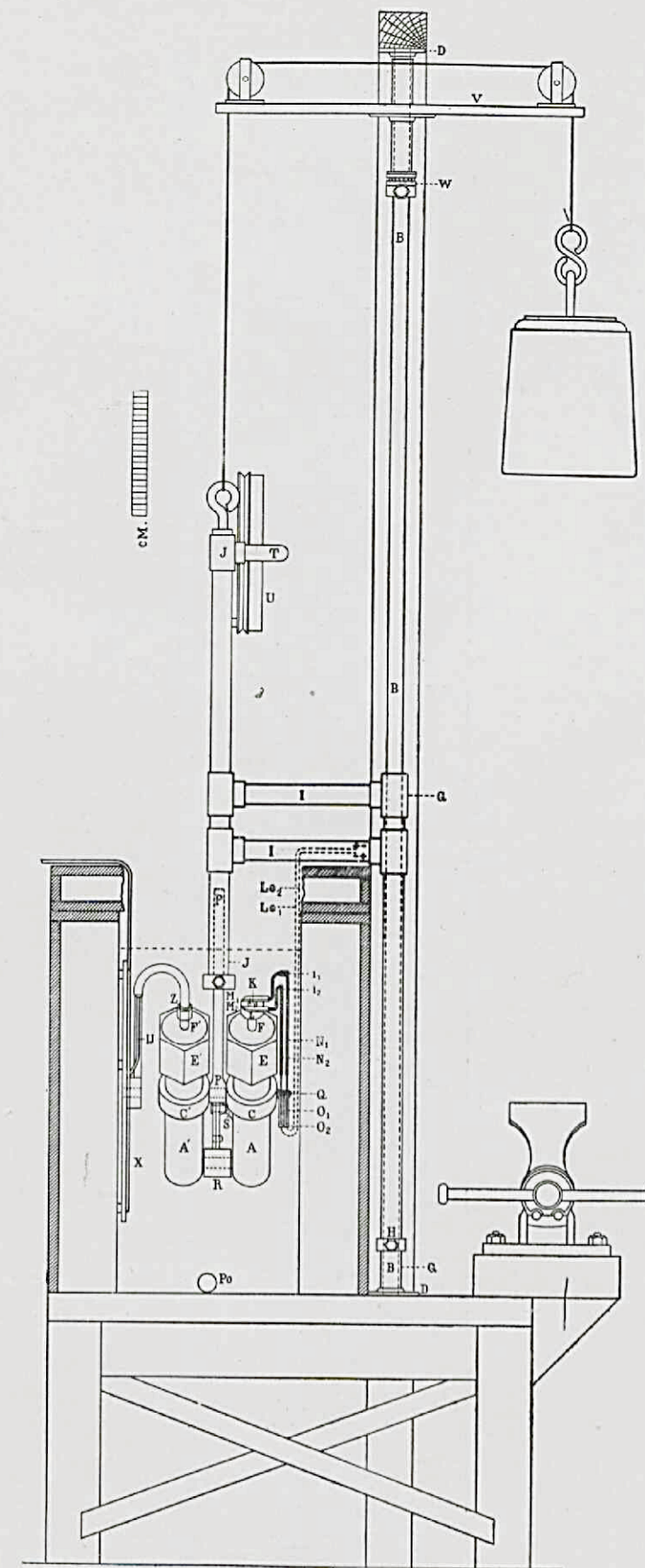
Het water, bij deze bereiding en volgende bepalingen gebruikt, was gedestilleerd water dat voor de tweede maal door een zilveren koeler was overgehaald in uitgestoomde Jena-kolven. Deze kolven werden gesloten door zachte, met bladtin beklede kurken. Het water, dat voor een oplosbaarheidsbepaling gebruikt zou worden, kookte men van te voren uit.



FIGUUR 1.
De Kompressiebom.



FIGUUR 2.
De Kompressiebom in de thermostaat.



FIGUUR 3.
De Kompressiebom in de thermostaat.

HOOFDSTUK III.

BESCHRIJVING VAN DE APPARATEN.

A. *De kompressiebom.* (Zie figuur 1).

De kompressiebom (k.b.) bestaat uit twee stalen cylinders, A en A', $34\frac{1}{2}$ cm lang en uitwendig 6.3 cm in doorsnede, met een boring $32\frac{1}{2}$ cm diep, en 2 cm middellijn. De beide cylinders zijn evenwijdig aan elkaar, en bij de bodem verbonden door een zijdelings ingeschroefde stalen buis B, ter lengte van 5 cm. Behalve hierdoor wordt het geheel versterkt door een stang D, waarop geplaatst zijn twee ijzeren ringen C en C', die de cylinders op ongeveer de halve hoogte omvatten, en daarop vastgeklemd zijn door (op de platen niet zichtbare) schroeven. De verbinding tussen deze ringen is tevens de as, om welke aan de bom een slingerende beweging kan worden gegeven.

De sluiting van beide bomhelften wordt verkregen door in de konies wijder uitlopende boring aan de top der cylinders, een scherper konies afgedraaid sluitstuk, F en F' door middel van een zware, de buitenwand van de cylinder omvattende moer, E en E', vast aan te drukken. Een bij alle drukken volkomen dichte sluiting, die met op elkaar geslepen coni („stopflessluiting”) of met lederen manchetten niet bereikt kan worden, werd op deze eenvoudige wijze tot stand gebracht. (Een afsluiting door middel van lederen manchetten lekt bij de lagere drukken altijd enigszins).

De beide sluitstukken zijn doorboord.

Het ene, F, bevat een tamelijk wijd kanaal, G, aan de onderzijde konies verbreed. Hierin sluit een ebonieten stop, J, voorzien van twee fijne koniese boringen, waardoor dun uitlopende koperen staafjes steken. Doordat het geheel zich bij het op druk brengen van de k.b. onwrikbaar in het sluitstuk vastwerkt, hebben we hier een niet lekkende, dubbele, elektrische verbinding met de buitenwereld. De staafjes zijn nl. aan de ene kant verbonden door dunne koperdraden h_1 en h_2 met het weerstandsvaatje R, aan de andere kant door strak gespannen koperdraden met twee koperen blokjes, op het ebonieten montuur L van het sluitstuk F aangebracht.

In die blokjes zijn twee koperen stiften M_1 en M_2 geschroefd, die aan het eind de platgeslagen soldeerplaatsen i_1 en i_2 bezitten.

Het andere sluitstuk, F', gaat met een koppelstuk, H', over in een gebogen, zware stalen kapillair, die in verbinding staat met de later te bespreken spiraalkapillair.

B. Montage van de kompressiebom. (Zie figuur 2 en 3).

Het schudden van B.k. met het oplosmiddel in het w.v., dat zich in het inwendige van de rechterhelft van de k.b. bevindt (fig. 2, A), wordt bij deze konstruksie verkregen op de volgende wijze. Een hete-luchtmotor brengt door een in de tekening geschetste transmissie het tandrad U in draaiing. De excentries daaraan bevestigde stang RS wordt dus periodiek op en neer bewogen en neemt het met de vleugelmoer S daarbij aangesloten stuk R, dat om de verbindingsbuis der beide bomhelften grijpt, mede. Doordat de as D (fig. 1) door de stang P (fig. 3) wordt vastgehouden, zal door het afwisselend op en neer bewegen van het ondereinde van de k.b., de inhoud van het daarin geplaatste w.v. (B.k., roerlichaam, e.d.), steeds daarin heen en weer schudden.

Deze slingering (over een hoek van ongeveer 90°) vindt ongeveer 4 keer in de minuut plaats, dag en nacht,

en werd alleen onderbroken bij het meten van de weerstand van overzadigde oplossingen.

De boven in een haak uitlopende stang JPP (fig. 3) met de onderaan bevestigde k.b., is opgehangen aan een staal-draad, die over twee wieltjes geleid, als tegenwicht aan het andere einde een gewicht van 40 KG. draagt. Het is echter niet voldoende de k.b. uit de later te beschrijven thermostaat omhoog te kunnen halen. Deze moet ook in de daarnaast staande bankschroef kunnen worden neergelaten. Daartoe is de plank V, die de beide wieltjes, en daarmee de bom en het gewicht draagt, draaibaar gemaakt om de stang BBB als as, zodat de k.b., na een halve sirkel in het horizontale vlak te hebben beschreven, juist in de bek van de bankschroef kan worden neergelaten. Om bovendien de k.b., hangende in de thermostaat en aangesloten aan de drukleiding in deze stand behoorlijk te kunnen fixeren, is JPP door de beide stangen I (fig. 3) evenwijdig aan de over de reeds genoemde stang BBB glijdende buis GG, verbonden. Dit gehele raamwerk met het rad U, evenals de bom in evenwicht gehouden door de 40 KG., kan nu door de schroef H aan te zetten, zeer stevig aan BBB vastgeklemd worden.

C. De drukleiding.

De olie, die de druk overbrengt van de piëzostaat naar de k.b., wordt toegevoerd door een stalen kapillair, uitwendig 3 mm, inwendig $1\frac{1}{2}$ mm in doorsnede. Tegenover de draaiingsas D (fig. 1) is op de binnenwand van de roodkoperen thermostaatbak een gietijzeren raamwerk aangebracht, waarop in 12 windingen als een platte spiraal de kapillair X is bevestigd (fig. 2).

Het centrum der spiraal is aan het raam vastgemaakt, en voert buiten de thermostaat over een koppeling naar de piëzostaat.

Het andere einde IJ (fig. 3), dat dus bewegelijk is, gaat over in een zwaarder kapillair gedeelte Z, dat met het sluitstuk F' kan worden verbonden.

Op deze wijze is het mogelijk de bom over een hoek

van 90° te doen slingeren, zelfs bij een inwendige druk van 1800 atmosferen.

De lengte der door de fabriek geleverde stukken kapillair bedroeg 3 Meter, de lengte van de uitgespannen spiraal 9 Meter, en van de overige drukleiding 6 Meter. Er waren dus verschillende lassen nodig. Ook hier werden de aan elkaar te passen einden konies bijgewerkt en door een moer met rechtse en linkse draad op elkaar gedrukt. Daarna werd het geheel met tinsoldeer onwrikbaar vastgezet. Deze lassen werden echter een bron van veel oponthoud, omdat de meeste herhaaldelijk bij de hogere drukken lek werden.

De oorzaak was, dat de moeren niet voldoende krachtig konden worden aangedraaid, uit vrees dat de kapillair op de schroefdraad zou afknappen. Sloten dan echter de conï niet behoorlik, dan werd de olie op den duur door het soldeer geperst.

De oplossing werd tenslotte gevonden door het einde der kapillair met de schroefdraad geheel in afzonderlike zwaardere conï in te laten; een vrij gehouden ringvormige ruimte rondom de kapillair wordt dan met zilversoldeer aangevuld, zodat de schroefdraad geheel bedekt wordt. De conï kunnen nu behoorlik met tangen worden vastgegrepen en de moer kan dan krachtig worden aangedraaid.

D. De piëzostaat.

Voor de beschrijving van dit gedeelte van het apparaat kan ik verwijzen naar de dissertaties van verschillende onderzoekers, die in het van 't Hoff-laboratorium hiermede hebben gewerkt ¹⁾.

Hier zij slechts vermeld, dat een perspomp met hefboom tot 500 atmosferen dikke machineolie perst in de drukleiding. Om hoger druk te bereiken wordt door mid-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 32, (1913).

R. B. de Boer, Diss. Utrecht 1913.

H. F. G. Kaiser, Diss. Utrecht 1914.

A. M. Valetton, Diss. Utrecht 1914.

A. L. Th. Moesveld, Diss. Utrecht 1918.

del van een schroef met rad een cylinder in de olie gedreven, en aldus het volume verkleind. Dit rad kan behalve met de hand, ook machinaal bewogen worden. Tevens is het mogelijk de druk onbepaalde tijd automaties konstant te houden tot op enkele atmosferen, door de manometerwijzer bij daling van druk een elektrisches kontakt te doen maken, waardoor (door tussenkomst van enkele relais) een elektromotor op het drukrad ingeschakeld wordt.

Van geringe lekkage heeft men dus geen last.

E. De drukbalans.

De druk wordt afgelezen op een manometer. Voor en na het overgaan op een andere druk, en ook nu en dan tussentijds, werd de manometer met de belaste drukbalans in verbinding gesteld, waardoor de korreksie voor de aflezing werd gevonden. (Zie over deze drukbalans bovengenoemde literatuur).

F. De elektrische geleiding tot buiten de thermostaat.

Daar het in de bedoeling lag nauwkeurige weerstandsbepalingen van de oplossingen volgens de methode van Kohlrausch uit te voeren, *tijdens* de beweging van de k.b., was het wenselijk de toevoerleidingen voor de wisselstroom zo dik mogelijk en toch soepel en van onveranderlike weerstand te kiezen. Dit probleem heeft enig hoofdbreken gekost. Zwaar sterkstroomsnoer bleek slechts enkele dagen tegen de voortdurende buiging onder de olie van de thermostaat bestand, en begon dan langzaam door te breken. Dit maakte betrouwbare metingen moeilijk.

Ook het overbrengen van de buiging in de snoer op de omtrek van een klein wielkje, op de draaiingsas geplaatst, om die daardoor over een grotere lengte gelijkmatig te verdelen, voldeed tenslotte niet.

Een scharnierende verbinding in elk der zware koperen draden, op de draaiingsas, werd onbetrouwbaar geacht.

Toch was een blijvende verbinding tussen k.b. en meetinrichting wenselijk, om het onaangename en tijdrovende manipuleren in de thermostaat-olie te vermijden.

Tenslotte werd een combinatie gekozen van scharnier en kwiknapjes, die uitstekend voldeed. (Zie fig. 1).

In het verlengde van de as D, waarom de slingering van de k.b. plaatsvindt, is op de ring C een asje Q bevestigd, waarop geïsoleerd (ook onderling) zijn aangebracht twee sektorvormige, platte, plaatijzeren doosjes, O_1 en O_2 (fig. 1 en 2), bijna geheel gevuld met kwik. Deze doosjes zijn inwendig geamalgameerd en gesoldeerd aan de dikke koperdraden Le_1 en Le_2 (fig. 3), en daardoor onwrikbaar verbonden aan de ophanginrichting van de k.b.

In elk doosje slingert op de as een geamalgameerde koperen stift, resp. P_1 en P_2 , die de beweging van de k.b. meemaken, omdat ze door middel van een kort stukje sterkstroomsnoer N_1 en N_2 zijn verbonden met de soldeerplaatsen i_1 en i_2 aan het sluitstuk F. (Deze verbinding, buigzaam gekozen met het oog op het solderen na het sluiten van de k.b., is niet aan rekkende of buigende krachten onderhevig).

Er is dus zo verkregen een blijvend kontakt in de doosjes, dat ook onder de olie van de thermostaat aan alle eisen voldoet.

De dikke koperdraden Le_1 en Le_2 , hierboven vermeld, lopen omhoog tot de onderste stang I (fig. 3), zijn hier horizontaal gebogen en vastgeklemd in de ebonieten blokjes Eb (fig. 2), en gaan van hier naar beneden tot in de kwiknapjes Kn, die zich aan de houten wand van de thermostaat bevinden.

Hierin eindigen ook de leidingen, die naar de meetinstallatie voeren. Bij het ophijsen van de bom wordt de verbinding zonder meer verbroken en bij het neerlaten in de olie weer hersteld.

G. De thermostaat en de temperatuurregeling.

De k.b. beweegt zich in een roodkoperen bak, gevuld met ± 80 Liter minerale olie. Hier omheen is een grotere

houten bak gebouwd. De tusschenruimte is gevuld met droog zaagsel ter isolering. Een dubbel houten deksel sluit de bak af. Openingen zijn hierin aangebracht voor een thermometer volgens Beckmann Th (fig. 2), de thermoregulator Re, de gloeilamp Gl, de drukleiding X, de stang waaraan de bom hangt, JJP, de koperen geleidingsdraden Le_1 en Le_2 , de toe- en afvoerbuizen van de oliepomp Po en de koelwaterspiraal (niet getekend).

De bovenvermelde thermometer was vergeleken met een normaalthermometer, verdeeld in $\frac{1}{10}^{\circ}$, die door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin was gecontroleerd.

Om een gelijkmatige temperatuur te onderhouden moet de olie flink worden geroerd. Daartoe dient een soort centrifugaalpomp, in het laboratorium gekonstrueerd, die de olie bij de oppervlakte opzuigt en aan de bodem van de thermostaat weer wegperst. Een geringe continue verwarming door deze snellopende pomp veroorzaakt, moet door een (in de tekening niet aangegeven) koelwaterspiraal worden opgeheven. Door de thermoregulator Re wordt dan geregeld door tussenkomst van drie relais de stadsstroom op de verwarmingsgloeilamp Gl ingeschakeld, zolang dat nodig is. Voor de beschrijving van deze instrumenten zij verwezen naar de op bladzijde 12 aangehaalde plaatsen.

Vermeld zij nog, dat het aanbrengen van een kondensator bij het tweede zwakstroomrelais, ter opneming van de openingsvonk aan de kwiknapjes, zeer gunstig werkte, zodat na maanden nog geen oxydatie was waar te nemen.

H. Het weerstandsvat (fig. 1).

Het weerstandsvat moest aan de volgende eisen voldoen:

- 1°. Onveranderlike stand der elektroden ten opzichte van elkaar en ten opzichte van de wanden van het vat;
- 2°. Een bewegelijke afsluiting tegen het binnendringen van olie bij het op druk brengen van de inhoud;

- 3°. Het vat moet gemakkelijk zijn schoon te maken en te hanteren;
- 4°. De weerstand moet, in overeenstemming met de grootte der elektroden, bij de uitersten van konsentratie niet buiten zekere grenzen komen;
- 5°. Met het oog op het schudden met B.k. moet, in ten minste één stand van de k.b., deze B.k. zich geheel buiten de stroombaan bevinden. Ook mogen de elektroden geen ligplaats voor kristallen aanbieden.

Na een aantal vergeefse pogingen een geschikt vat, dat aan deze eisen voldeed, te konstrueren, bleek tenslotte een vat van de volgende inrichting te voldoen. (fig. 1).

De elektroden e_1 en e_2 , (geplatineerd volgens Lummer en Kurlbaum¹⁾), zijn aan het ene einde op toegesmolten glazen buisjes a_1 en a_2 vastgeklemd, die centries in de tegenovergestelde einden van het w.v. R zijn ingesmolten. De platina insmeltdraden lopen door het glas en daarna binnen door de buisjes naar buiten.

De elektroden bevinden zich op 9 cm. afstand van elkaar, — de B.k. kan zich bewegen over een lengte van 17 cm., de inwendige lengte van het vaatje, vermeerderd met de lengte van het vulbuisje b, tot aan de afsluiting p.

De doorsnede van het vaatje bedraagt 11 mm, en is ter hoogte van de elektroden nog iets vergroot om mogelijke opstopping van de B.k. te voorkomen. In de beide uiterste standen, die het vaatje bij het schudden in de k.b. inneemt, zakt de B.k. voorbij de elektroden buiten de stroombaan.

Het vat wordt gevuld door een zijdelings aangesmolten, geleidelik in de wand overgaand vulbuisje b, zodat ook hierin gemakkelijk vast zout heen en weer kan glijden. Door de kompressibiliteit van zoutoplossingen van overeenkomstige sterkte in aanmerking te nemen, kon men het buisje b een zodanige lengte geven, dat ook bij de hoogste druk een 2 cm lange vaselineprop v niet in het vaatje zelf kon geraken.

1) Kohlrausch u. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898. Bldz. 9.

Door twee ebonieten, cilindervormige blokjes c en d, vastgeklemd om de einden van het w.v., lopen twee stevige koperdraden, f_1 en f_2 , die met hun ene einde blijvend zijn gesoldeerd aan de insmeltdraden, met het andere bij het ineenzetten van de k.b. met buigzame koperdraadjes worden gesoldeerd aan de koperdraden h_1 en h_2 in het sluitstuk van de k.b. Daar de ebonieten cylinders bijna dezelfde doorsnede hebben als de boring van de k.b., ligt het vaatje stevig tegen de binnenwand van de bom aangedrukt en kan niet schudden. Er is dus geen kans op langzaam doorbreken der ophangdraadjes.

I. De meetinrichting.

Door zware, koperen geleidingen is het weerstands-vaatje via de kwiknapjes Kn verbonden met de Wheatstone'se „brug"-schakeling. Hierbij is gebruik gemaakt van een zogenaamd tienmaal verlengde meetdraad: — bedroeg de weerstand van de oorspronkelijke meetdraad 13.004Ω , dan waren aan beide einden gekoppeld twee draadklosjes van konstantaan, elk van 58.52Ω weerstand, d.i. $4\frac{1}{2}$ maal de weerstand van de meetdraad.

Deze „verlengde" meetdraad was tussen 400 en 600 mm gekalibreerd door vergelijking met twee geijkte en van een certificaat voorziene rheostaten (No. 3552 en No. 3553 van Hartmann en Braun).

Door het inkorten van een der draadklosjes over minder dan 1 mm werd verkregen, dat het midden van de draad juist op 500.0 mm viel, — het lag eerst $\frac{1}{2}$ mm verder. De overige korrekcijs waren nu te verwaarlozen.

Voor het berekenen van de te meten weerstand hebben we de formule:

$$X = W \left(450 + \frac{a}{10} \right) : \left[1000 - \left(450 + \frac{a}{10} \right) \right]$$

waarin a is de aflezing op de meetlat in mm.

De metingen werden uitgevoerd met wisselstroom, opgewekt door een klein induktorium, dat geruisloos opgesteld was, en gedreven werd door een akkumulator. De sekundaire stroom kon zo nodig worden verzwakt door

een weerstand, in nevensluiting aangebracht, min of meer uit te schakelen. Een omschakelaar stelde in staat de invloed van mogelijke asymmetrie in de wisselstroom op de aflezing te konstateeren. Deze was echter bij alle weerstanden nihil. Ook een invloed bij het omschakelen van de telefoon kon niet worden vastgesteld.

Om een goed, scherp minimum in de telefoon te verkrijgen, was het noodzakelijk, een kondensator met geleidelijk regelbare capaciteit aan te brengen.

Hiertoe diende een inrichting, die men met een Leidse fles zou kunnen vergelijken. In een met een weinig water gevulde, rechtop geplaatste reageerbuis van stevig glas, ter lengte van ± 25 cm en ter breedte van ongev. 3 cm, kan zich, in evenwicht gehouden door een over een katrol opgehangen tegenwicht, met zeer geringe speling op en neer bewegen een tweede met water geheel gevulde, dunwandige reageerbuis. De beide watermassa's zijn door een koperdraad elk verbonden aan een klemschroef. Doet men de binnenste buis zakken, dan stijgt het water in de breedste buis als een film met groot oppervlak tussen de wanden der buizen omhoog. Deze film en de watermassa in de binnenste buis vormen de bekleedsels, de wand der buis het diëlektrikum van de Leidse fles.

Opvallend was, dat bij weinig verschillende weerstandskombinaties de capaciteit nu eens in nevensluiting aan de bekende weerstand, dan weer aan het weerstandsvat gelegd moest worden.

Bij de hogere weerstanden, $1200 \Omega - 800 \Omega$, was het zodoende mogelijk scherp af te lezen op 0.1 à 0.2 mm, bij absolute stilte, bij de lagere werd het minimum langzamerhand „vlakker”, d.w.z. stilte kon niet worden bereikt, — totdat bij de laagste weerstanden (280Ω) het minimum niet dan met een onzekerheid van ± 0.5 mm kon worden vastgelegd. Een enkele maal trad ook het zogenaamde tweetonige minimum op.

Van stroomwarmte was alleen bij de hogere weerstanden iets te bemerken, en dan moest vlug gemeten worden. Bij de lagere werd hiervan geen hinder ondervonden.

HOOFDSTUK IV.

UITVOERING VAN EEN BEPALING.

We zullen nu een oplosbaarheidsbepaling van het begin af volgen en dan tevens de praktische bezwaren, die zich voordoen, bespreken.

Het w.v. moet eerst van de vorige vulling worden ontdaan. Daartoe wordt de vaseline-paraffine-prop v en p (fig. 1) door voorzichtige verwarming van het vulbuisje gesmolten, met filtreerpapier weggezogen, en dit buisje daarna geheel van oplossing en vet gezuiverd door ingedraaide filtreerpapierproppen. De inhoud wordt nu in een voorraadflesje uitgeschud. Het vat wordt daarna driemaal met kokend, gedestilleerd water, dan driemaal met 96 %-ige alkohol gespoeld, en tenslotte enkele malen leeggezogen met de luchtpomp. Neemt men hierbij de voorzorg het vaatje met de hand warm te houden, dan slaat bij het opheffen van het vakuum van binnen geen waterdamp neer en is het vaatje droog. Uit de wijze waarop bij het vullen het water langs de wand loopt, blijkt dat het ontvet is.

Op verschillende wijzen kan nu een oplossing van bekende konsentratie in het vaatje worden gebracht.

1°. Konsentraties, die bij kamertemperatuur nog beneden de konsentratie der verzadiging zijn:

Met gedestilleerd water, dat te voren was uitgekookt, wordt in een kleine, uitgestoomde Jena-Erlenmeyerkolf met bijzonder zorgvuldig ingeslepen en ingevette stop een oplossing van bekende konsentratie bereid, door bij een inge-

wogen hoeveelheid thalliumsulfaat een zekere hoeveelheid water af te wegen. Uit de verkregen oplossing kan dan met behulp van een pipet het w.v. worden gevuld.

2°. Konsentraties, die bij kamertemperatuur boven de konsentratie der verzadiging zijn gelegen:

De oplossing wordt dan direkt in het w.v. afgewogen, d.w.z. eerst een zekere hoeveelheid zout uit een nauw weegbuisje, dat in het vulbuisje past, en dat daarna teruggewogen wordt, — een platina kogeltje ter grootte van ± 1 mm toegevoegd, — daarna het uitgekookte water met een pipet. Door weging van het w.v. voor en na de toevoeging van het water is het gewicht hiervan bekend.

Er moet worden zorggedragen dat geen luchtbellens tussen het zout aanwezig blijven, daar zich dan soms, tijdens de metingen, lucht op de elektroden kan afzetten.

Bij deze wijze van vullen is het niet altijd gemakkelijk een vooruit bepaalde konsentratie nauwkeurig in te wegen. Immers, men is beperkt in het totaal-volume van de oplossing, — waarom, zullen we hieronder bespreken.

Het is dan ook van belang bij het vullen eerst met weinig water het zout goed nat te maken en de luchtbellens weg te tikken, en, daarna de rest van het water toevoegende, dit zonder schudden, zeer voorzichtig te doen, opdat de laatst toegevoegde cc. zuiver water blijven, en eventueel uit het vulbuisje het teveel met filtreerpapier tot het juiste gewicht kan worden weggezogen.

Is het w.v. gevuld, dan wordt eerst ter hoogte van 3 mm een gesmolten mengsel van 2 dln. vaseline en 1 dl. paraffine, en daarna tot bovenaan gesmolten vaseline op de oplossing gegoten.¹⁾

Deze bewegelijke afsluiting van het w.v. is nodig om bij „oppersen” de druk in- en uitwendig gelijk te doen blijven, en toch verontreiniging van de inhoud met olie te beletten. Om te verhinderen dat het Pt-kogeltje, dienende om in het vaatje te roeren, aan de vaseline zou vastkleven, is een

1) Dat een vaseline-afsluiting, evenmin als een zuivere paraffineafsluiting geen invloed op de weerstand van de oplossing heeft, zelfs niet na weken staan, was van te voren uitgemaakt.

zeker gehalte aan paraffine aan de prop toegevoegd. Verder moet worden zorggedragen, dat bij het „oppersen”, waarbij zich dus de prop binnenwaarts beweegt, de bom niet „op de kop” staat, omdat, wanneer B.k. aanwezig is, deze dan tussen prop en wand van het vulbuisje zou kunnen worden afgesloten.

Deze vaseline-paraffineprop nu moet zo zijn aangebracht dat men het scheidingsvlak oplossing-prop 1 à 2 mm boven het ebonieten stuk c van het w.v. kan zien. Na afloop van een bepaling blijkt dan direkt of de prop, wat een enkele maal gebeurde, bij het op druk brengen onregelmatig naar binnen geduwd is, en een gedeelte der oplossing van de rest is afgesloten geweest.

Ook mag de totale lengte der prop niet beneden een zekere maat komen, omdat juist dan deze gemakkelijk onregelmatig vooruitschuift. Het gevolg hiervan is echter, dat men dus bij het vullen niet meer dan enkele mm speling heeft.

Het w.v. wordt nu onderaan de bomstop gesoldeerd en hangt dus aan de toevoerleidingen h_1 en h_2 (fig. 1).

Het is niet onverschillig hoe het vaatje tenslotte in de gesloten bom hangt: opdat bij het schudden het Pt-roerkogeltje de gehele ruimte tot in het vulbuisje kan doorlopen, is nodig.

1°. dat het vlak door de as van het w.v. en de as van het vulbuisje b gebracht, loodrecht staat op de as van slingering D (fig. 1) van de k.b.;

2°. dat dit vulbuisje bij het naar beneden duiken van de bom aan het vaatje zelf voorafgaat. Zie fig. 2.

De gewenste stand van het vaatje ten opzichte van de bomstop kan gemakkelijk worden verkregen door dit na het solderen enigszins om zijn as te torderen.

Het vullen en ledigen, sluiten en openen van de k.b. gebeurt niet in de stand als in fig. 2 aangegeven, maar buiten de thermostaat.

De k.b. wordt, nadat de schroef H en de koppeling tussen B en F' (fig. 3) zijn losgemaakt, door een lichte druk op het gewicht opgehesen tot hij boven de thermostaat

zweeft. Het raam gaat daarbij mee omhoog, geleid door de buis GG langs de stang BBB. Vervolgens wordt dit raam met bom en al 180° gedraaid om deze stang, zodat het gewicht boven de thermostaat komt. Dan kan de k.b. neergelaten worden in de bek van de bankschroef en met een zware sleutel geopend.

Voor het vullen staat de k.b., geopend aan de zijde A, rechtop boven op de bankschroef. De verbindingen bij i_1 en i_2 zijn los.

Het w.v. wordt nu voorzichtig in de bom neergelaten, de daarin aanwezige dikke machineolie drijft alle lucht weg en vult na het opplaatsen van de bomstop de gehele ruimte. Tevens dempt deze olie nog mogelijke slingeren van het w.v.

De bomstop sluit nu boven op de bom, — deze wordt in de bankschroef neergelaten en vastgeklemd, en vervolgens zet men met een sleutel de sluitmoer E aan. De bom wordt dan iets opgeheven, horizontaal gelegd en de stang RS gekoppeld aan R (fig. 2). Zijn nu nog de draden N_1 en N_2 aan i_1 en i_2 (fig. 1) gesoldeerd, dan kan de bom langs de omgekeerde weg in de olie worden neergelaten, de koppeling en de schroef H worden aangezet, de hete-luchtmotor die de schudinrichting beweegt, worden in gang gebracht, waarna men het temperatuurevenwicht afwacht.

A. OPLOSSINGEN BIJ $30^\circ.00$ C. EN 1 ATMOSFEER ONVERZADIGD.

Moet nu de weerstand gemeten worden van een oplossing die bij $30^\circ.00$ C. en 1 atmosfeer onverzadigd is, dan verloopt de meting betrekkelijk vlug. Van het begin af is dan B.k. niet in het vaatje aanwezig. Konsentratieveranderingen kunnen dus niet optreden. Het Pt-kogeltje behoeft dan niet te worden gebruikt.

Het temperatuurevenwicht, na het brengen van de k.b. in de thermostaat, of na het veranderen van de druk, wordt na ongeveer één uur bereikt. Bij snel oppersen is de temperatuurverhoging in de bom groter dan bij langzaam oppersen (met behulp van de motor van de piëzostaat), maar daartegenover staat, dat dit laatste weer langer duurt (van

200 tot 1500 atmosferen 80 minuten). Van machinaal op druk brengen werd soms gebruik gemaakt bij aanwezigheid van B.k., indien het er om te doen was, deze te doen afnemen, maar niet *geheel* te doen verdwijnen. Immers, de weerstandsvermindering door temperatuur-verhoging is dan gering, en het oplossen van de B.k. kan dan worden gevolgd door voortdurende weerstandsbepalingen.

Kleine schommelingen van temperatuur en druk treden na 1 uur schudden nog steeds op, zodat, om een gemiddelde te kunnen bepalen, het nodig is de metingen gedurende enkele uren voort te zetten.

Achtereenvolgens werd nu bij de volgende drukken de weerstand bepaald: 1, 260, 500, 760, 1000, 1260 en 1500 atmosferen, en zowel in stijgende als in dalende richting.

In het begin verschilden de gemeten weerstanden bij stijgende druk iets van die bij dalende druk. Hierbij zou gedacht kunnen worden aan een langzame wijziging in overeenstemming met de nieuwe druk van de weerstandskapaciteit van het w.v. Maar deze invloed is onmerkbaar; alleen bij de allereerste voorproeven met het w.v. was daarvan iets te bespeuren. De oorzaak bleek te zijn dat de korreksie van de manometer (verschil tussen reële waarde van de druk en de afgelezen waarde) bij dalende druk 5 à 10 atmosferen groter placht te zijn dan bij stijgende druk. Daarom werden nu steeds bij het overgaan op een andere druk, beide drukken nog even met de drukbalans geverifieerd.

'n Ander probleem was 'n tijdlang een typies knarsend, of ook wel krachtig tikkend geluid in de telefoon, wanneer gemeten werd tijdens het schudden van de bom. Eerst werd gedacht aan de mogelijkheid van een tijdelijk kontakt in bepaalde standen van de bom tussen een der stangetjes f_1 en f_2 van het w.v. en de bombinnenwand, waardoor een vergroting van de elektrostatiese capaciteit zou optreden. Isolatie van het vaatje met papier bracht echter geen verandering. Ook was het biezondere geluid in geen enkele stand der rustende bom te fixeren. Het trad op, wanneer tijdens de beweging de toevoerleidingen, die eerst, over

een wielkje geleid, verend waren opgehangen, het sterkst werden gespannen.

Het bleek dat de verbinding op de bomstop met de punten i_1 en i_2 door mannetjes op den duur niet betrouwbaar was, en hoewel deze met een tangetje waren aangezet, en voor het gevoel onwrikbaar, toch enige speling toelieten. Solderen bracht hier uitkomst.

'n Ander bezwaar was het langzaam toenemen van de weerstand. Dit bleek veroorzaakt te worden door het doorbreken van de kerndraadjes der verbindingsnoeren, ter plaatse waar deze over de wieltjes liepen. Het was niet mogelijk snoer te vinden, dat langer dan 5 à 6 dagen 6000 buigingen en rekkingen per dag uithield.

Daarom werden tenslotte de op blz. 14 beschreven sektorvormige doosjes op de slingeras van de bom aangebracht.

B. OPLOSSINGEN BIJ 30°.00 C. EN 1 ATMOSFEER OVERVERZADIGD.

Bij het meten van de weerstand van oplossingen tussen 5% en 5.831% perste men reeds dadelik op een hogere druk dan nodig zou zijn. Dit om het oplossen te versnellen. Trouwens, bij konsentraties boven 5.831% is het niet meer mogelijk volledige oplossing door schudden bij 1 atmosfeer te verkrijgen.

Men zij er op bedrucht, dat bij aanwezigheid van B.k. in het w.v. niet tijdens het oppersen geschud mag worden, en dat de bom dan „rechttop" sta, om te voorkomen dat bij het naar binnen schuiven van de vaselineprop zout hierdoor wordt bedekt.

Is de weerstand na schudden konstant geworden, dan wordt weder het gehele traject der weerstanden bij de verschillende hogere drukken in op en neergaande richting gemeten, evenals bij de onverzadigde oplossingen beschreven. Tenslotte wordt dan beproefd na stilzetten van de bom en langzaam druk aflaten op een druk over te gaan, waarbij de oplossing oververzadigd is, en men tracht ook hiervan de weerstand te meten.

Een oververzadiging van 0.5% is gemakkelijk te bereiken.

0.5% bij 6%-oplossingen is 49 mg. Uit de voorproeven was gebleken, dat een hoeveelheid B.k. beneden 80 mg, mits in fijne verdeling, geen storende invloed heeft op de weerstandskapaciteit van het vaatje, of, juister uitgedrukt, dat een verzadigde oplossing met 80 mg B.k. dezelfde weerstand heeft als dezelfde oplossing zonder B.k.

Indien men dus de oververzadiging weet op te heffen, zal men de weerstand zien toenemen tot een konstante waarde, die niets anders is dan de weerstand van de verzadigde oplossing; de onbekende hoeveelheid B.k., mits gestoord uitgekristalliseerd en minder dan 80 mg bedragend, heeft geen invloed.

Soms begint dit uitkristalliseren alleen reeds door het hervatten van het schudden, soms ook is het nodig eerst de druk wat te verlagen en zo de oververzadiging nog groter te maken.

Nu is het ook duidelijk welk bezwaar de gevolgde methode zal hebben. Dit is de lange tijd, nodig voor het bereiken van het evenwicht. Het is wenselijk zoveel mogelijk B.k. te hebben, terwijl men beperkt is tot 80 mg. Vooral wanneer men, door van een lagere druk uit te gaan, de verzadiging van beneden af tracht te bereiken, is het opvallend hoe de weerstandsverandering slepend wordt; immers, twee oorzaken gaan het proces verlangzamen: de konsentratieverhoging van de vloeistof, en de vermindering in oppervlak van de B.k. Zo eisen deze metingen dan ook dagen.

Iedere onregelmatigheid in temperatuur en druk zal dus bij metingen met B.k. zeer storend werken. Vooral wanneer die 's nachts intreedt, en dus 9 uur of langer kan hebben bestaan, eer het wordt bemerkt.

HOOFDSTUK V.

DE KAPACITEIT VAN HET WEERSTANDSVAT. DE HERLEIDINGSFAKTOR. OVERZICHT DER VERRICHTTE BEPALINGEN.

De capaciteit van het weerstandsvat werd, voor het begin der metingen met het $\text{Tl}_2 \text{SO}_4$, bepaald door dit te vullen met KCl-oplossingen van bekende sterkten, en wel zulke, dat de gemeten weerstanden van dezelfde orde waren als die der te meten thalliumsulfaatoplossingen.¹⁾

Zo werd gevonden met een weerstandsvat A voor de capaciteit K

met

$$0.1 \text{ n KCl bij } 25^{\circ}.00 \text{ C } K = 12.040,$$

met

$$0.5 \text{ n KCl bij } 25^{\circ}.00 \text{ C } K = 12.036,$$

met

$$0.1 \text{ n KCl bij } 30^{\circ}.00 \text{ C } K = 12.037.$$

Met een zoveel mogelijk daaraan gelijk vat B vond men met

$$0.1 \text{ n KCl bij } 25^{\circ}.00 \text{ C } K = 11.985,$$

en met

$$0.1 \text{ n KCl bij } 30^{\circ}.00 \text{ C } K = 11.986.$$

De weerstandskapaciteit van B verhoudt zich dus tot die van A als van 11.986 : 12.038 of als 1 : 1.0046.

1) Het gebruikte kaliumchloride was afkomstig van de firma Kahlbaum en met alcohol uit een oplossing in gedistilleerd water geprecipiteerd.

Wij hebben steeds, indien het vat B gebruikt werd, de gevonden weerstand met de faktor 1.0046, herleidingsfaktor genaamd, vermenigvuldigd en aldus aansluiting verkregen bij de metingen, met vat A verricht.

Met deze KCl-oplossing, die bewaard werd, kon, ook indien een verandering aan een der vaten mocht hebben plaatsgevonden, de capaciteit steeds worden gecontroleerd.

Achtereenvolgens werden met vat A gemeten de weerstanden van 6 verschillend gekonsentreerde oplossingen (bepalingen P1 tot en met P6, zie tabel 1), de resultaten van welke metingen men in volgend hoofdstuk vindt.

Met vat B werd gemeten de weerstand van de oplossingen der bepalingen P7 tot en met P23. Toen brak het vat B, en werden P24, P25 en P26 verricht met vat A. Tenslotte zijn de overige bepalingen uitgevoerd met vat B', (dit is het gerepareerde vat B), waarbij de herleidingsfaktor moest worden 1 : 1.0133.

Men vond n.l. voor B' met

$$0.1 \text{ n KCl bij } 30^{\circ}.00 \text{ C } K = 12.145,$$

waaruit volgt een herleidingsfaktor 1 : 1.0133 voor de omrekening der met B' gevonden weerstanden op A.

Wij laten nu volgen tabel 1, bevattende een overzicht der verrichte bepalingen, waarbij achter het nummer der proef is vermeld de betreffende konsentratie ¹⁾, de bijbehorende herleidingsfaktor, en de datum waarop de bepaling werd verricht. Gewoonlik was dit tevens de datum van bereiding der oplossing, — door enige oplossingen na twee maanden nog eens te meten had men zich overtuigd, dat door het bewaren de weerstand niet verandert.

De in de tabel vet gedrukte bepalingen zijn gebruikt voor de berekening der krommen $\frac{1}{W} = f(C)$.

Pt duidt aan toevoeging van het platina roerkogeltje aan de oplossing.

1) De konsentratie C, is, tenzij anders is aangegeven, bedoeld als aantal grammen zout aanwezig in 100 grammen oplossing.

TABEL 1.

Overzicht der verrichte bepalingen.

Nummer der bepaling.	Konsentrasië in g per 100 g oplossing.	Herleidingsfaktor.	Oplossing		
			bereid	in gebruik genomen	
P 1	1.000 ⁴	1.0000	15 Nov. '20	11 Des. '20	Vat A.
2	2.082 ⁶	1.0000	15 Nov. '20	9 Jan. '21	"
3	2.992 ⁰	1.0000	15 Nov. '20	14 Jan. '21	"
4	3.998 ⁶	1.0000	20 Jan. '21	20 Jan. '21	"
5	5.006 ¹	1.0000	31 Jan. '21	31 Jan. '21	"
6	5.970 ⁶	1.0000	10 Febr. '21	10 Febr. '21	"
7	3.997 ⁹	1.0046	24 Febr. '21		Vat B.
8	6.926 ⁴	1.0046	1 Maart '21		"
9	Verzadigd.	1.0046	17 Maart '21		"
10	25 mg B.k.	1.0046	21 Maart '21		"
11	14 mg B.k.	1.0046	23 Maart '21		"
12	16 mg B.k.	1.0046	13 April '21		"
13	9 mg B.k.	1.0046	28 April '21		"
14	9 mg B.k.	1.0046	6 Mei '21		"
15	9 mg + Pt.	1.0046	9 Mei '21		"
16	Verzadigd + Pt.	1.0046	17 Mei '21		"
17	Verzadigd + Pt.	1.0046	21 Mei '21		"
18	71 mg + Pt.	1.0046	28 Mei '21		"
19	7.951 ²	1.0046	7 Juni '21		"
20	7.804 ¹	1.0046	16 Juni '21		"
21	8.996 ⁷	1.0046	22 Juni '21		"
22	9.069 ³	1.0046	8 Juli '21		"
23	9.193 ³	1.0046	3 Aug. '21		Vat B breekt.
24	9.416 ²	1.0000	21 Sept. '21		Vat A.
25	8.969 ⁴	1.0000	7 Okt. '21		"
26	9.303 ⁸	1.0000	12 Okt. '21		"
27	10.133 ²	1:1.0133	31 Okt. '21		Vat B'
28	10.038 ¹	1:1.0113?	22 Nov. '21		"
29	10.705 ⁶	1:1.0133	6 Des. '21		"
30	3.997 ⁰	1:1.0133	24 Des. '21		"
31	6.945 ¹	1:1.0133	5 Jan. '22		"
32	7.951 ⁶	1:1.0133	2 Febr. '22		"
33	3.997 ⁵	1:1.0133	10 Febr. '22		"
34	8.869 ²	1:1.0133	14 Febr. '22		"
35	9.407 ⁷	1:1.0133	9 Maart '22		"
36	6.843 ⁴	1:1.0133	19 Maart '22		"

HOOFDSTUK VI.

BEPALING VAN DE VERGELIJKINGEN $\frac{1}{W} = f(C)$ VOOR DE VERSCHILLENDE DRUKKEN.

Op boven aangegeven wijze werden nu bij 7 verschillende drukken de weerstanden gemeten van verschillend gekonsentreerde oplossingen.

Hier volgen een aantal tabellen, waarin de gevonden waarden staan aangegeven, en wel eerst alleen die tabellen, welke, met uitzondering van de voor P1, gediend hebben voor het berekenen van de krommen $\frac{1}{W} = f(C)$.

De vetgedrukte getallen zijn bij deze berekening gebruikt.

Men vindt bij de tabellen voor P1, P2, P3, P4, P5 en P6 een kolom met opschrift $W = f(p)$. Daaronder bevinden zich de weerstanden berekend met behulp van de bijgevoegde 3^e graadskromme, die volgens de methode der kleinste kwadraten uit de gevonden waarden is afgeleid. De aansluiting is zeer goed.

Met de herleidingsfaktor (zie tabel 1) zijn de gevonden waarden steeds op de capaciteit van het vat A omgerekend.

TABEL 2.

P 1	C = 1.0004 ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	W = f (p) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer			
	Atm.								
	1	485.8	483.8	2500	2485.8	2483.8	2484.8	2484.5	0.3
	260	523.0	521.0	2400	2422.2	2420.2	2421.2	2421.4	— .2
	500	504.6	502.6	2370	2374.4	2372.5	2373.5	2373.8	— .3
	760	492.8	492.4	2340	2333.3	2332.9	2333.1	2332.4	.7
	1000	502.4	502.0	2300	2302.2	2301.8	2302.0	2302.0	.0
	1260	506.0	505.8	2270	2275.4	2275.3	2275.3	2275.7	— .4
	1500	495.8	—	2260	2256.2	—	2256.2	2256.0	.2

$$W = 2484.8 - 0.2701 p + 0.0001052 p^2 - 0.0000000179 p^3.$$

TABEL 3.

P 2	C = 2.0826 ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	W = f (p) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer			
	Atm.								
	1	499.8	500.4	1320	1319.9	1320.2	1320.0	1319.9	0.1
	260	504.8	503.4	1280	1282.4	1281.7	1282.1	1282.3	— .2
	500	507.6	506.3	1250	1253.8	1253.1	1253.5	1253.3	.2
	760	494.3	494.8	1230	1227.2	1227.4	1227.3	1227.3	.0
	1000	495.8	495.8	1210	1208.0	1208.0	1208.0	1207.9	.1
	1260	502.0	502.0	1190	1190.9	1190.9	1190.9	1191.1	— .2
	1500	497.6	—	1180	1178.9	—	1178.9	1178.8	.1

$$W = 1320.0 - 0.1584 p + 0.0000531 p^2 - 0.0000000069 p^3.$$

TABEL 4.

P 3	C = 2.9920 ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	W = f (p) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer			
	Atm.								
	1	503.8	503.8	970	971.47	971.47	971.47	971.34	0.13
	260	502.8	502.8	940	941.05	941.05	941.05	941.18	— .13
	500	494.8	496.6	920	918.09	918.75	918.42	918.41	.01
	760	496.0	496.4	900	898.56	898.70	898.63	898.48	.15
	1000	510.0	510.5	880	883.53	883.70	883.62	883.66	— .04
	1260	501.7	501.3	870	870.59	870.45	870.52	870.62	— .10
	1500	501.7	501.9	860	860.58	860.65	860.61	860.57	.04

$$W = 971.47 - 0.12888 p + 0.00004996 p^2 - 0.00000000889 p^3.$$

TABEL 5.

P 4	C = 3.998 ⁶ ‰	Aflaz. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	W = f (p) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer			
	Atm.								
1		503.0	502.8	760	760.91	760.85	760.88	760.78	0.1 ⁰
260		486.2	487.0	740	735.93	736.16	736.05	736.37	— .3 ²
500		492.7	492.6	720	717.90	717.87	717.89	717.63	.2 ⁶
760		503.8	503.8	700	701.06	701.06	701.06	701.02	.0 ⁴
1000		494.8	494.8	690	688.57	688.57	688.57	688.61	— .0 ⁴
1260		491.7	491.6	680	677.75	677.72	677.74	677.81	— .07
1500		499.5	—	670	669.87	—	669.87	669.81	.0 ⁶

$$W = 760.88 - 0.10340 p + 0.00003647 p^2 - 0.00000000534 p^3.$$

TABEL 6.

P 5	C = 5.006 ¹ ‰	Aflaz. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	W = f (p) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer			
	Atm.								
1		517.6	517.8	624	628.41	628.46	628.43	628.34	0.0 ⁹
260		(502.8)	506.5	606	(606.68)	607.58	607.61	607.87	— .2 ⁶
		506.8			607.65				
500		(501.8)	505.2	591	(591.42)	592.30	592.14	592.02	.1 ⁰
		504.2			591.99				
760		504.0	504.8	577	577.92	578.04	577.96	577.88	.0 ⁸
		504.0			577.92				
1000		(509.6)	515.8	564	(566.17)	567.57	567.42	567.28	.1 ⁴
		514.5			567.28				
1260		503.6	503.4	557	557.80	557.76	557.82	558.11	— .2 ⁹
		504.0			557.89				
1500		(503.3)	—	550	(550.73)	—	551.54	551.42	.0 ⁸
		507.0			551.54				

$$W = 628.43 - 0.08634 p + 0.00002891 p^2 - 0.00000000372 p^3.$$

TABEL 7.

P 6	C = 5.970 ⁶ ‰	Aflez in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	W = f (p) berek.	gev. — berek.
	Atm.	op	neer		op	neer			
		1	502.2	502.4	540	540.47 540.52	540.49	540.41	0.0 ⁸
		260	510.8	510.2	520	522.25 522.13	522.19	522.25	— .0 ⁶
		500	506.2	506.8	507	508.26 508.38	508.32	508.33	— .0 ¹
		760	510.0	510.3	494	495.98 496.04	496.01	495.95	.0 ⁶
		1000	513.5	513.5	484	486.62 486.62	486.62	486.60	.0 ²
		1260	491.0	490.2	480	478.27 478.12	478.19	478.27	— .0 ⁸
		1500	489.4	488.1	474	471.99 471.75	471.87	471.83	.0 ⁴

$$W = 540.49 - 0.07708 p + 0.00002782 p^2 - 0.00000000463 p^3.$$

Zoals hiervoor op bldz. 39 in het hoofdstuk over de capaciteit is beschreven, werd in P7 het vat B in gebruik genomen met een 4 % oplossing. Ook bij P30 en P33 werden 4 % oplossingen gemeten, met vat B'. In tabellen 8, 9 en 10 volgen deze bepalingen.

Onder „omgerekend” vindt men de gevonden weerstanden, gekorrigeerd voor de juiste konsentratie van de oorspronkelijke oplossing van 4 % (3.998⁶ %) P4.

In de kolom „gev.—berek. (tabel 5)” vindt men het verschil met de weerstand van de 4 % oplossing, zoals men die met de bij tabel 5 meegedeelde vergelijking $W = f(p)$ heeft berekend.

In tabel 15 zijn de uitkomsten der bepalingen met 4 % oplossingen gemiddeld.

TABEL 8.

P 7	C = 3.997 ⁹ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Omge- rek. op 3.998 ⁶ ‰	Herl. met faktor 1.0046	gev. — berek. (tab. 5)
		Atm.	op neer		op neer					
		1	491.4 491.6	760	757.39 757.45	757.42	757.31	760.79	0.0 ¹	
		260	476.4 476.3	740	733.05 733.02	733.03	732.92	736.29	— .0 ⁸	
		500	480.2 481.4	720	714.32 714.66	714.49	714.38	717.67	.0 ⁴	
		760	493.0 493.8	700	698.04 698.27	698.16	698.06	701.27	.2 ⁵	
		1000	484.3 484.5	690	685.68 685.73	685.71	685.61	688.76	.1 ⁶	
		1260	480.8 480.6	680	674.80 674.74	674.77	674.67	677.77	— .0 ⁴	
		1500	487.5 487.9	670	666.66 666.76	666.71	666.61	669.68	.1 ³	

TABEL 9.

P 30	C = 3.997 ⁹ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Omge- rek. op 3.998 ⁶ ‰	Herl. met faktor 1 1.0133	gev. — berek. (tab. 5)
	Atm.	op	neer		op	neer				
	1	506.5	505.0	770	771.97	771.54	771.75	771.50	761.37	—0.4 ⁹
	260	501.0	500.5	746	746.30	746.15	746.22	745.97	736.18	— .1 ³
	500	505.2	504.8	726	727.51	727.39	727.45	727.20	717.65	— .2 ⁴
	760	502.2	503.1	710	710.62	710.88	710.75	710.51	701.18	— .1 ²
	1000	492.6	493.9	700	697.93	698.29	698.11	697.87	688.71	— .1 ⁴
	1260	503.2	503.3	686	686.88	686.91	686.89	686.66	677.65	— .0 ⁹
	1500	505.4	—	677	678.46	—	678.46	678.23	669.33	— .5 ⁴

TABEL 10.

P 33	C = 3.997 ⁵ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Omge- rek. op 3.998 ⁶ ‰	Herl. met faktor 1 1.0133	gev. — berek. (tab. 5)
	Atm.	op	neer		op	neer				
	1	506.2	506.0	770	771.91	771.71	771.81	771.64	761.28	—0.4 ⁹
	260	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	500	506.0	—	726	727.74	—	727.74	727.58	717.82	— .0 ⁷
	760	504.0	504.8	710	711.13	711.36	711.24	711.08	701.54	— .4 ⁸
	1000	—	492.4	700	—	697.87	697.87	697.71	688.35	— .2 ²
	1260	—	503.3	686	—	686.82	686.82	686.66	677.45	— .2 ⁹
	1500	—	506.6	677	—	678.79	678.79	678.63	669.52	— .3 ⁵

Nu volgen de bepalingen P 8 en P 31, beide met $\pm 7^0/0$ oplossingen en de bepalingen P 19 en P 32, beide met $\pm 8^0/0$ oplossingen. In tabel 15 zijn de gemiddelden voor beide kon-
centraties opgenomen, die voor de berekening der krommen
zijn gebruikt.

TABEL 11.

P 8	C = 6.926 ¹ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1.0046
	Atm.	op	neer		op	neer		
1	—	—	—	—	—	—	—	—
260	—	—	481.6	460	—	456.63	456.63	458.73
500	504.0	506.4	504.8	443	443.71	444.13	443.78	445.82
760	516.3	517.6	516.0	430	432.81	443.85	432.87	434.86
1000	502.7	502.8	502.8	424	424.46	433.04	424.46	426.41
1260	494.8	494.6	494.6	418	417.13	432.76	417.12	419.04
1500	508.2	508.8	508.8	410	411.35	417.10	411.39	413.28
					411.44	411.44		

TABEL 12.

P 31	C = 6.945 ¹ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld.	Omge- rek. op 6.926 ⁴ ‰	Herl. met faktor 1 1.0133
	Atm.	op	neer		op	neer			
	1	—	—	—	—	—	—	—	—
	260	—	503.5	463	—	463.65	463.65	464.73	458.63
	500	501.4	498.7	451	451.25	450.76	451.00	452.04	446.11
	760	504.8	504.0	439	439.84	439.70	439.77	440.80	435.01
	1000	507.0	506.6	430	431.21	431.14	431.17	432.20	426.53
	1260	497.4	496.5	424	423.56	423.41	423.48	424.50	418.93
	1500	504.5	504.5	417	417.75	417.75	417.75	418.77	413.27

TABEL 13.

P 19	C = 7.951 ² ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W. gemid- deld	Herl. met faktor 1.0046
	Atm.	op	neer		op	neer		
	1	—	—	—	—	—	—	—
	260	—	—	—	—	—	—	—
	500	—	501.2	393	—	393.20	393.23	395.04
			501.6			393.27		
	760	499.9	500.3	383	382.96	383.05	383.00	384.76
	1000	537.9	536.6	370	375.66	375.42	375.54	377.26
	1260	491.9	491.1	370	368.79	368.71	368.75	370.44
	1500	511.8	—	362	363.72	—	363.74	365.41
		512.0			363.75			

TABEL 14.

P 32	C = 7.951 ⁶ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Omge- rek. op 7.951 ² ‰	Herl. met faktor 1 1.0133
	Atm.	op	neer		op	neer			
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
260	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
760	494.8	493.5	391	390.19	389.98	390.09	390.07	384.91	
1000	502.5	500.4	382	382.38	382.06	382.22	382.20	377.15	
1260	496.8	494.7	376	375.52	375.20	375.36	375.34	370.38	
1500	502.2	503.2	370	370.32	370.47	370.39	370.37	365.47	

TABEL 15.

Atm.	3.998 ⁶ ‰					6.926 ⁴ ‰			7.951 ² ‰		
	P 4	P 7	P 30	P 33	Gemid.	P 8	P 31	Gemid.	P 19	P 32	Gemid.
1	760.88	760.79	761.37	761.28	761.08	—	—	—	—	—	—
260	736.05	736.29	736.18	—	736.17	458.73	458.63	458.68	—	—	—
500	717.89	717.67	717.65	717.82	717.76	445.82	446.11	445.97	395.04	—	395.04
760	701.06	701.27	701.18	701.54	701.26	434.86	435.01	434.93	384.76	384.91	384.83
1000	688.57	688.76	688.71	688.35	688.60	426.41	426.43	426.47	377.26	377.15	377.20
1260	677.74	677.77	677.65	677.45	677.65	419.04	418.93	418.99	370.44	370.38	370.41
1500	669.87	669.68	669.33	669.52	669.60	413.28	413.27	413.28	365.41	365.47	365.44

Tenslotte volgen de konsentraties $\pm 8.90\%$, $\pm 9.40\%$,
 $\pm 10.10\%$ en 10.70% .

TABEL 16.

P 34	C = 8.869 ² ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1 1.0133
	Atm.	op	neer		op	neer		
760	503.8	502.2	354	354.54	354.31	354.42	349.73	
1000	502.0	499.8	347	347.28	346.97	347.13	342.54	
1260	505.5	504.2	340	340.75	340.57	340.66	336.15	
1500	499.2	498.0	336	335.89	335.73	335.81	331.37	

TABEL 17.

P 35	C = 9.4077 %	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1
	Atm.	op	neer		op	neer		1.0133
	1000	491.0	492.0	330	328.81	328.94	328.87	324.52
	1260	501.5	499.4	323	323.19	322.92	323.05	318.78
	1500	510.4	509.4	317	318.32	318.19	318.25	314.04

TABEL 18.

P 27	C = 10.1332 %	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1
	Atm.	op	neer		op	neer		1.0133
	1260	—	510.4	300	—	301.25	301.27	297.31
		—	510.7	300	—	301.29		
	1500	—	525.3	294	—	296.99	297.03	
		—	526.0	294	—	297.07		293.13

TABEL 19.

P 29	C = 10.7056 %	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1
	Atm.	op	neer		op	neer		1.0133
	1500	—	472.4	286	—	282.86	282.86	279.13
	1500 (verz.)	—	515.4	286	—	287.77	287.77	283.97

De resultaten uit de tabellen zijn in tabel 20 bijeen-geplaatst. Voor elk der 7 drukken moet nu de vergelijking

$$\frac{1}{W} = f(C) \text{ worden berekend. Omdat de interpolatie}$$

voor de verzadigingskonsentratie bij iedere vergelijking plaats vindt tussen de laatste en op één na de laatste gemeten konsentratie, dus dicht bij het ene einde der reeks konsentraties, zijn aan het andere einde (lagere konsentraties), deze niet alle medegenomen in de berekening. Alleen de vetgedrukte waarden zijn gebruikt. De getallen in groter lettertype zijn weerstanden van oververzadigde oplossingen.

1 Atmosfeer.

$$\frac{1}{W} = 0.00007637 + 0.00035230 C - 0.000013535 C^2 + 0.000000718 C^3$$

TABEL 22.

1 Atm.	2.082 ⁶ ‰	2.992 ⁰ ‰	3.998 ⁶ ‰	5.006 ¹ ‰	5.970 ⁶ ‰
W gev.	1320.0	971.47	761.08	628.43	540.49
ber.	1319.5	972.27	760.69	628.56	540.48
gev.-ber.	0.5	-0.80	0.39	-0.13	0.01
Toegest.	± 0.4	± 0.29	± 0.23	± 0.19	± 0.16

260 Atmosferen.

$$\frac{1}{W} = 0.00006639 + 0.00037067 C - 0.000015116 C^2 + 0.0000008177 C^3$$

TABEL 23.

260 Atm.	2.082 ⁶ ‰	2.992 ⁰ ‰	3.998 ⁶ ‰	5.006 ¹ ‰	5.970 ⁶ ‰	6.926 ⁴ ‰
W gev.	1282.1	941.05	736.17	607.61	522.19	458.68
ber.	1281.8	941.61	735.76	607.63	522.28	458.65
gev.-ber.	0.3	-0.56	0.41	-0.02	-0.09	0.03
Toegest.	± 1.0	± 0.80	± 0.65	± 0.54	± 0.48	± 0.41

500 Atmosferen.

$$\frac{1}{W} = 0.00008340 + 0.00036528 C - 0.000011654 C^2 + 0.0000005593 C^3$$

TABEL 24.

500 Atm.	2.082 ⁶ ‰	2.992 ⁰ ‰	3.998 ⁶ ‰	5.006 ¹ ‰	5.970 ⁶ ‰	6.926 ⁴ ‰	7.951 ² ‰
W gev.	1253.5	918.42	717.76	592.14	508.32	445.97	395.04
ber.	1252.1	919.99	717.65	591.67	508.14	446.38	394.91
gev.-ber.	1.4	-1.57	0.11	0.47	0.18	-0.41	0.13
Toegest.	± 0.9	± 0.70	± 0.56	± 0.48	± 0.41	± 0.37	± 0.32

760 Atmosferen.

$$\frac{1}{W} = 0.00022431 + 0.00029670 C + 0.000001729 C^2 - 0.0000001893 C^3$$

TABEL 25.

760 Atm.	3.998 ⁶ ‰	5.006 ¹ ‰	5.970 ⁶ ‰	6.926 ⁴ ‰	7.951 ² ‰	8.869 ² ‰
W gev.	701.26	577.96	496.01	434.93	384.83	349.73
ber.	701.14	578.30	495.75	434.89	384.97	349.68
gev.-ber.	0.12	-0.34	0.26	0.04	-0.14	0.05
Toegest.	±0.50	±0.42	±0.37	±0.32	±0.28	±0.26

1000 Atmosferen.

$$\frac{1}{W} = 0.00019247 + 0.00032128 C - 0.000001569 C^2 + 0.0000000047 C^3$$

TABEL 26.

1000 Atm.	3.998 ⁶ ‰	5.006 ¹ ‰	5.970 ⁶ ‰	6.926 ⁴ ‰	7.951 ² ‰	8.869 ² ‰	9.407 ⁷ ‰
W gev.	688.60	567.42	486.62	426.47	377.20	342.54	324.52
ber.	688.53	567.50	486.43	426.60	377.33	342.25	324.67
gev.-ber.	0.07	-0.08	0.19	-0.13	-0.13	0.29	-0.15
Toegest.	±0.44	±0.37	±0.32	±0.27	±0.24	±0.23	±0.22

1260 Atmosferen.

$$\frac{1}{W} = 0.00000799 + 0.00040928 C - 0.000013381 C^2 + 0.0000005587 C^3$$

TABEL 27.

1260 Atm.	5.006 ¹ ‰	5.970 ⁶ ‰	6.926 ⁴ ‰	7.951 ² ‰	8.869 ² ‰	9.407 ⁷ ‰	10.133 ² ‰
W gev.	557.82	478.19	418.99	370.41	336.15	318.78	297.31
ber.	558.15	477.66	419.02	370.80	336.12	318.55	297.39
gev.-ber.	-0.33	0.53	-0.03	-0.39	0.03	0.23	-0.08
Toegest.	±0.34	±0.28	±0.25	±0.22	±0.21	±0.20	±0.19

1500 Atmosferen.

$$\frac{1}{W} = 0.00009167 + 0.00037270 C - 0.000007059 C^2 + 0.0000002542 C^3$$

TABEL 28.

1500 Atm.	5.970 ⁶ / ₀	6.926 ⁴ / ₀	7.951 ² / ₀	8.869 ² / ₀	9.407 ⁷ / ₀	10.133 ² / ₀	10.705 ⁶ / ₀
W gev.	471.87	413.28	365.44	331.37	314.04	293.13	279.13
ber.	471.83	413.40	365.42	331.20	313.99	293.43	278.98
gev.-ber.	0.04	-0.12	0.02	0.17	0.05	-0.30	0.15
Toegest.	±0.26	±0.24	±0.21	±0.20	±0.18	±0.18	±0.17

De overeenstemming tussen gevonden en berekende weerstanden is zeer voldoende, en slechts zelden is de afwijking groter dan de hier boven aangegeven variatie, — dit wel voornamelijk bij de lagere konsentraties. Dit ligt echter gedeeltelijk ook aan de indirekte berekening van W . Voor $\frac{1}{W}$ liggen de afwijkingen „gev.—ber.”, dank zij de berekening met de methode der kleinste kwadraten, gelijkelik rondom een zeker gemiddelde verdeeld. Door nu echter niet $\frac{1}{W}$ (gev.) met $\frac{1}{W}$ (ber.) te vergelijken, maar W (gev.) met de reciproke waarde van $\frac{1}{W}$ (ber.), worden de afwijkingen naar de kant der hogere weerstanden schijnbaar te groot.

Ad Tabel 20.

Om nog enige controle over de siffrs in deze tabel te hebben en vergissingen vlug te kunnen opmerken, werden opgemaakt de produkten van de weerstanden met de konsentraties. We krijgen dan volgende tabel:

TABEL 29.
Produkten W.C.

% Atm.	1.000 ⁴	2.082 ⁶	2.992 ⁰	3.998 ⁶	5.006 ¹	5.970 ⁶	6.926 ⁴	7.951 ²	8.869 ²	9.407 ⁷	10.133 ²	10.705 ⁶
1	2485.8	2749.1	2906.6	3043.2	3146.0	3227.0						
260	2422.2	2670.1	2815.6	2943.6	3041.8	3117.8	3177.0					
500	2374.4	2610.5	2747.9	2870.0	2964.3	3035.0	3089.0	3141.0				
760	2334.0	2556.0	2688.7	2804.1	2893.3	2961.5	3012.5	3059.9	3101.8			
1000	2302.9	2515.7	2643.8	2753.4	2840.6	2905.4	2953.9	2999.2	3038.1	3053.0		
1260	2276.2	2480.3	2604.6	2709.6	2792.5	2855.1	2902.1	2945.2	2981.4	2999.0	3012.5	
1500	2257.1	2455.1	2574.9	2677.5	2761.1	2817.3	2862.5	2905.7	2939.0	2954.4	2970.1	2988.2

We zien dat de produkten niet konstant zijn, ook niet voor eenzelfde druk, maar geleidelik stijgen. Dit geeft kwalitatief aan, dat bij verdunning het aequivalent-geleidingsvermogen van thalliumsulfaat toeneemt. (Men zij indachtig dat de konsentratie hier is gegeven als grammen zout per 100 grammen oplossing; bij omrekening op konsentratie in grammen zout per 1000 cc oplossing behouden we echter deze stijging.)

Bij konstante konsentratie, maar stijgende druk, nemen de produkten af. Dit is niets anders dan wat we in tabel 20 reeds zagen, — verhoging van druk doet het geleidingsvermogen *toenemen*. Wel moeten we hier ook eigenlijk met grammen per Liter oplossing rekenen, en zijn hier dus de konsentraties bij het oppersen niet konstant, maar *stijgende* door het komprimeren. Nu wij echter gezien hebben, dat bij *gelijkblijvende* druk een konsentratieverhoging *vermeedert* van de weerstand geeft, en hier een geringe konsentratieverhoging bij *druktoeneming* toch een *vermindert* van de weerstand niet kan heletten, moet deze vermindert een direkt gevolg zijn van de drukverhoging. *Drukverhoging* zal dus bij *gelijkblijvende* konsentratie het geleidingsvermogen doen *toenemen*.¹⁾

Tenslotte zij nog hieraan toegevoegd een tabel van de ver-

1) Voor verdere beschouwingen over de drukinvloed op het elektrisch geleidingsvermogen van oplossingen, en literatuur, zij verwezen naar Cohen en Schut, Piezochemie, S. 263 e.v. Leipzig, 1919.

schillen der produkten W.C., omgerekend op intervallen van één procent konsratieverschil. Ook deze verschillen nemen regelmatig af.

TABEL 30.

Verschillen van de produkten W.C., omgerekend op gehele prozenten.

Interv. Atm.	2-1 ⁰ / ₀	3-2 ⁰ / ₀	4-3 ⁰ / ₀	5-4 ⁰ / ₀	6-5 ⁰ / ₀	7-6 ⁰ / ₀	8-7 ⁰ / ₀	9-8 ⁰ / ₀	9.4-9 ⁰ / ₀	10.1-9.4 ⁰ / ₀	10.7-10.1 ⁰ / ₀
1	243.8	173.2	135.7	102.0	84.0						
260	229.5	160.0	127.2	97.5	78.8	61.9					
500	218.6	151.1	121.3	93.6	73.3	56.5	50.6				
760	205.5	145.9	114.6	88.5	70.7	53.3	46.2	45.6			
1000	197.0	140.9	108.9	86.5	67.1	50.7	44.1	42.4	27.7		
1260	189.0	136.7	104.3	82.3	64.8	49.2	42.0	39.4	32.7	18.6	
1500	183.3	131.7	100.9	84.0	58.3	47.3	42.1	36.3	28.6	21.6	31.6

Ad bladzij 29.

De resultaten van de bepalingen P 20 tot P 26 en P 28, die niet in de berekeningen zijn opgenomen, omdat deze bepalingen wegens storingen of anderszins niet geheel zijn afgewerkt, volgen hieronder. Men ziet, dat ze toch voldoende aansluiten bij de krommen $\frac{1}{W} = f(C)$.

TABEL 31.

P 20	C = 7.804 ¹ %	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1.0046	W = f (C) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer				
	Atm.									
	500	—	500.2	400	—	400.04	400.04	401.85	401.58	0.27
	1500	—	499.2	370	—	369.83	369.83	371.51	371.58	—0.07
	Verz. 500	—	515.7	414	—	416.60	416.60	418.45		

TABEL 32.

P21	C = 8,9967 ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1.0046	W = f (C) berek.	gev. — berek.
	Atm.	op	neer		op	neer				
	760	—	497.6	344	—	343.67	343.67	345.22	345.33	-0.11
	1000	—	496.0	337	—	336.45	336.45	337.97	337.91	0.06
	1260	494.0	494.8	331	330.20	330.36	330.28	331.77	331.79	-0.02
	5000	495.4	—	326	325.39	—	325.39	326.86	326.96	-0.10

TABEL 33.

P22	C = 9.0693 ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1.0046	W = f (C) berek.	gev. — berek.
	Atm.	op	neer		op	neer				
	1500	—	501.1	323	—	323.15	323.15	324.63	324.59	0.04
	Verz. 760	—	511.0	368	—	369.57	369.57	371.27		

TABEL 34.

P23	C = 9.1933 ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld.	Herl. met faktor 1.0046	W = f (C) berek.	gev. — berek.
	Atm.	op	neer		op	neer				
	1000	—	520.6	327	—	329.69	329.69	331.24	331.44	-0.23
	1260	—	498.2	324	—	323.78	323.78	325.27	325.33	-0.06
	1500	—	494.0	320	—	319.24	319.24	320.70	320.62	0.08

TABEL 35.

P24	C = 9.4162 ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1.0000	W = f (C) berek.	gev. — ber.
	Atm.	op	neer		op	neer				
	1000	—	503.0 503.4 531.5	324	—	324.39 324.44 317.98	324.42	324.42	324.41	0.01
	1260	—	534.5 534.5	314	—	318.36 318.36	318.23	318.23	318.28	-0.05
	1500	499.4 498.6 499.5	—	314	313.94 313.82 313.94	—	313.90	313.90	313.73	0.17

TABEL 36.

P 25	C = 8 969 ⁴ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1.0000	W = f (C) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer				
1000		501.0	499.2	339	339.14	338.89	339.02	339.02	338.83	0.19
1500		505.6	—	327	327.87	—	327.87	327.87	327.86	0.01

TABEL 37.

P 26	C = 9 303 ⁸ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1.0000	W = f (C) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer				
1000		—	506.5	327	—	327.85	327.85	327.85	327.91	— 0.06
1500		—	503.0	317	—	317.38	317.38	317.38	317.17	— 0.21

TABEL 38.

P 28	C = 10.038 ¹ ‰	Aflez. in mm		Ω in de bank	Weerst. in Ω		W gemid- deld	Herl. met faktor 1 1.0113 (?)	W = f (C) berek.	gev. — berek.
		op	neer		op	neer				
1260		—	529.6	300	—	303.57	303.58	300.19	300.02	0.17
		—	529.8	—	—	303.60	—	—	—	—
1500		—	493.5	300	—	299.22	299.19	295.85	295.97	— 0.12
		—	493.0	—	—	299.16	—	—	—	—
1260 Verz.		—	587.0	300	—	310.62	310.72	307.25	—	—
		—	588.5	—	—	310.81	—	—	—	—

HOOFDSTUK VII.

BEPALING VAN DE OPLOSBAARHEID BIJ DE VERSCHILLENDE DRUKKEN EN BEREKENING VAN DE DRUKKOËFFICIËNT.

A. Voorproeven bij 1 atmosfeer. (Zie tabel 1.)

De bepalingen P 9 tot en met P 18 dienden om de invloed van de hoeveelheid B.k., en de aanwezigheid van een platina kogeltje op de tijd, nodig voor het bereiken van het evenwicht te bepalen.

Gevonden werd, dat verzadigde oplossing, zonder B.k., onmiddellijk uit een schudflesje overgeperst in het w.v., in de regel een onbruikbare bepaling gaf, vermoedelijk doordat in het afgekoelde w.v. zich enkele kristallen vormden, die zo langzaam in oplossing gingen, dat zelfs in een week het evenwicht niet zou zijn bereikt. Hiervoor is een zekere minimale hoeveelheid B.k. nodig. Hoe meer, hoe vlugger het evenwicht bereikt wordt; als bovenste grens moet echter ± 80 mg gekozen worden, om ophoping op of tussen de elektroden te voorkomen. Het toevoegen van een platina kogeltje verkortte de schudduur aanzienlik.

B. Definitieve bepalingen.

Uit P 16, P 18, P 11 en P 13 wordt als gemiddelde gekozen voor de verzadiging bij 1 atmosfeer een weerstand van 549.11Ω . Omgerekend met de faktor 1.0046 wordt dit 551.64Ω . Het evenwicht werd 2 keer van boven, 2 keer

van beneden uit bereikt. De gevonden waarde gesubstitueerd in de vergelijking (tabel 22), geeft

C 1 atm.

$$C = 5.831 \%$$

(waarbij 1 Ω weerstand méér zou geven $C = 5.819 \%$ dus 0.012% minder).

In P 31 is gevonden voor de weerstand der verzadigde oplossing bij 260 atmosferen 483.52 Ω , omgerekend met

$$\frac{1}{1.0133}$$

477.13 Ω . Het evenwicht is van boven bereikt. Deze

waarde gesubstitueerd in de vergelijking (tabel 23), geeft

C 260 atm.

$$C = 6.623 \%$$

(waarbij 1 Ω weerstand méér, zou geven $C = 6.607 \%$, dus 0.016% minder).

Uit de proeven P 19 en P 20 wordt voor de weerstand de verzadigde oplossing gevonden (van boven af bereikt) bij 500 atm. 416.45 Ω , omgerekend met 1.0046 418.37 Ω . In de vergelijking voor 500 atmosferen (tabel 24) gesubstitueerd, geeft dit

C 500 atm.

$$C = 7.453 \%$$

(1 Ω meer geeft $C = 7.433 \%$, d.i. 0.020% minder).

Uit P 21 wordt gevonden voor 760 atmosferen 369.53 Ω , omgerekend met 1.0046 371.23 Ω , uit P 21 369.58 Ω , omgerekend met 1.0046 371.27 Ω . De beste waarde is uit

P 34, n.l. 376.42 Ω , omgerekend met $\frac{1}{1.0133}$ 371.44. De

waarde 377.60 Ω . (omgerekend 372.61 Ω), verdient als hoge waarde minder vertrouwen¹⁾.

371.44 Ω in de vergelijking (tabel 25) gesubstitueerd, vinden we

C 760 atm.

$$C = 8.303 \%$$

(1 Ω meer in de weerstand geeft $C = 8.277 \%$, dus 0.026% minder).

1) 'n Hoge waarde kan veroorzaakt zijn doordat door tijdelijke afkoeling of drukverlaging te veel uitkristalliseert. Een lage waarde door de omgekeerde verschijnselen. Een hoge waarde kan echter nog een bijzondere oorzaak hebben, die voor een lage niet in aanmerking komt. Raakt n.l. het kogeltje vast, dan kunnen zich kristallen op de elektroden afzetten en zo de doorsnede van de stroombaan verkleinen. Daarom is een hoge waarde meer te wantrouwen dan een lage.

P 35 geeft ons twee waarden voor de weerstand der verzadigde oplossing 341.49Ω en 341.63Ω , gemiddeld 341.56Ω , omgerekend met $\frac{1}{1.0133} 337.04 \Omega$. In de vergelijking voor

1000 atmosferen gesubstitueerd, geeft dit

$$C = 9.023 \%$$

C 1000 atm.

(1 Ω hogere weerstand geeft $C = 8.993 \%$, d.i. 0.030% minder).

Voor 1260 atmosferen is uit P 27 gevonden gemiddeld 309.60Ω , omgerekend met $\frac{1}{1.0133} 305.51 \Omega$.

Ook P 28 gaf een waarde voor de weerstand der verzadigde oplossing, maar aangezien bij deze bepaling geen aansluiting aan andere bepalingen gevonden kon worden, dan door een geheel andere herleidingsfaktor $\frac{1}{1.0113}$ in te voeren, waarvoor overigens geen motief bestond, werd deze proef verworpen (foutieve inweging?).

De waarde 305.51Ω geeft nu met de vergelijking van tabel 27

$$C = 9.844 \%$$

C 1260 atm.

(waarin een vermeerdering van de weerstand met 1 Ω geeft $C = 9.809 \%$, dus 0.035% vermindering in konsentratie).

Tenslotte werd gevonden in P 29 voor de weerstand der verzadigde oplossing bij 1500 atmosferen 287.77Ω , omgerekend met $\frac{1}{1.0133} 283.97 \Omega$. Dit in de vergelijking (tabel 28) gesubstitueerd, geeft

$$C = 10.501 \%$$

C 1500 atm.

(1 Ω hogere weerstand levert op $C = 10.471 \%$, dus 0.040% minder).

De resultaten der oplosbaarheidsbepalingen zijn nu in een kromme gebracht. Berekend werd de vergelijking

$$C = f(p) = 5.831 + 0.003295 p - 0.000000109 p^2 \quad (A)$$

De met deze vergelijking berekende waarden der oplosbaarheid zijn in volgende tabel 39 vergeleken met de gevonden waarden. Onder a is vermeld de vermindering in de oplosbaarheid, indien er een fout van $\pm 1 \Omega$ in de weerstandsbeplating zou zijn gemaakt.

TABEL 39.

Atm.	Weerst. der verz. opl.	Oplosbaarheid g Ti_2SO_4 in 100 g verz. oplossing		gev. — ber.	a.
		gev.	berek.		
1	551.64	5.83 ¹	5.83 ¹	0.00 ⁰	0.01 ²
260	477.13	6.62 ³	6.68 ⁰	-0.05 ⁷	0.01 ⁶
500	418.37	7.45 ³	7.45 ¹	0.00 ²	0.02 ⁰
760	371.44	8.28 ⁰	8.27 ²	0.00 ⁸	0.02 ⁶
1000	337.04	9.02 ³	9.01 ⁷	0.00 ⁶	0.03 ⁰
1260	305.51	9.84 ⁴	9.81 ⁰	0.03 ¹	0.03 ⁵
1500	283.97	10.50 ¹	10.52 ⁸	-0.02 ⁷	0.04 ⁰

De drukcoëfficiënt der oplosbaarheid bij 30°.00 C., uit bovenstaande vergelijking berekend, is

$$\frac{dC}{dp} = 0.003295 - 0.000000218 p$$

dus bij 1 atmosfeer

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_{1 \text{ atm.}} = 0.003295 \% \text{ per atmosfeer}$$

Samenvatting.

Uitgewerkt is een methode, die nauwkeurige bepalingen van oplosbaarheid bij hoge druk mogelijk maakt.

Een bezwaar is, dat deze slechts voor elektrolyten bruikbaar, en het bereiken van het evenwicht vaak zeer tijdrovend is. Verzette zich niet de lange duur der bepalingen hiertegen, dan had in dit onderzoek, zoals bij 1 atmosfeer geschiedde, ook het evenwicht van de andere zijde bereikt moeten worden; ook zouden meer bepalingen in duplo gewenst zijn. Men kan voor de bepaling van de weerstand van een verzadigde oplossing een mogelijke fout aannemen van Ω 0.5 : dit geeft in de oplosbaarheid een onzekerheid van 2 eenheden in de 2^e decimaal.

Betreffende het thalliumsulfaat valt nog de opmerking te maken dat blijkens het resultaat: een oplosbaarheidsvermeerdering tussen 1 en 1500 atmosferen van 5.83¹ % tot 10.50¹ %, de drukcoëfficiënt wel niet zo buitengewoon groot is (+ 0.003295, voor CdJ_2 — 0.00390, voor m - Dinitrobenzol — 0.01161), maar dat voor de nauwkeurigheid van de metingen deze stof zeer geschikt is, omdat de toeneming der oplosbaarheid in verhouding tot de oplosbaarheid bij 1 atmosfeer zo sterk te voorschijn komt. En juist deze verhouding is een maat voor de verandering van het elektrolyties geleidingsvermogen, die gemeten werd.

HOOFDSTUK VIII.

BESCHOUWINGEN IN VERBAND MET ANDERE ONDERZOEKINGEN OVER HET THALLIUM- SULFAAT.

Wij stellen ons voor in dit hoofdstuk, na een zeer kort overzicht van een onderzoek over het thalliumsulfaat door Dr. Fusao Ishikawa¹⁾, hieromtrent enkele konklusies te trekken in verband met hetgeen in de voorafgaande bladzijden werd medegedeeld.

Het werk door Ishikawa verricht in de jaren 1920 en 1921 in het van 't Hoff-Laboratorium, behelst de bepaling van

a. **de temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid** van thalliumsulfaat in water;

b. het warmteeffekt, dat optreedt indien één gram thalliumsulfaat wordt opgelost in een oneindig grote hoeveelheid verzadigde oplossing: **de fictieve oploswarmte**;

c. de volumeverandering, optredende in het geval b.: **de fiktieve volumeverandering**.

Deze drie grootheden werden bepaald voor 30°.00 C. en 1 atmosfeer druk.

a. **De temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid.**

Voor de berekening hiervan maakt Ishikawa ge-

1) Z. P. C. 105, 155, (1923).

bruik van de oplosbaarheidsbepalingen van Earl of Berkeley¹⁾.

In onderstaande tabel 41 vindt men in de tweede kolom de waarden der oplosbaarheid overgenomen uit Berkeley's tabel, waarbij de konsentratie is gegeven in grammen zout per 100 grammen water.

TABEL 41.

Temp. in C. graden.	Oplosbaarheid			gev. — berek.
	g zout in 100 g water	g zout in 100 g opl.		
		B. gev.	I. berek.	
0,15	2,72	2,648	2,668	—0,020
15,60	4,32	4,141	4,123	+0,018
29,80	6,13	5,776	5,755	+0,021
30,00	—	—	5,788	—
44,95	8,39	7,741	7,741	0,000
60,40	10,95	9,877	9,930	—0,053
75,90	13,84	12,157	12,189	—0,032
90,05	16,54	14,193	14,217	—0,024
99,70	18,45	15,576	15,547	+0,029

Daarnaast de oplosbaarheid, omgerekend tot grammen per 100 grammen oplossing. Opgemerkt zij, dat Berkeley zelf geen 3^e decimaal geeft en dat dus deze decimaal in het vervolg ook geen beslissende betekenis heeft.

In de 4^e kolom vindt men de waarden voor de oplosbaarheid, zoals Ishikawa die met behulp van de vergelijking

$$\ln C = 69.4696 - 9.5490 \ln T - \frac{4978.47}{T} \quad (1)$$

heeft berekend uit de waarden voor 0.15°, 44.95° en 99.70° C., na geschikte afronding der coëfficiënten²⁾.

Hieruit volgt voor de oplosbaarheid bij 30°.00 C. de waarde $C_{30} = 5.788 \%$ (g per 100 g oplossing).

De temperatuurcoëfficiënt, hieruit berekend, is behalve van T, ook een funktie van C_{30} , de oplosbaarheid

1) Phil. Trans. 203, 211 (1904).

2) C is hier uitgedrukt in molen per 100 molen oplossing!

bij 30° C. Kiest men hiervoor de waarde 5.788 %, dan vindt men

$$\left(\frac{dC}{dT}\right)_{5.788\%} = 0.1387 \frac{\text{persent}}{\text{graad}},$$

b. **De fiktieve oploswarmte.**

Deze werd door Ishikawa op twee wijzen bepaald.

1. Zie Cohen en Bruins¹⁾.

$$(Q)_T = T \left[\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha - \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta \right] \quad (2)$$

α Duidt aan een element, waarvan de ene elektrode omkeerbaar is ten opzichte van het kation, de andere omkeerbaar ten opzichte van het anion, en dat gevuld is met bij T° C. verzadigde oplossing en vast zout, B een dergelijk element, echter zonder vast zout. Ishikawa bepaalde van een aantal dezer elementen²⁾ bij verschillende temperaturen de elektromotorische kracht en vond voor de α -elementen

$$(E^\alpha)_t = 1.05891 + 0.000320 (t - 30)$$

met zeer goede overeenstemming tussen gevonden en berekende waarden, en

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{30^\circ \text{C.}}^\alpha = + 0.000320 \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}$$

Voor de β -elementen vond hij

$$(E^\beta)_t = 1.05849 + 0.0008524 (t - 30) - 0.000004114(t - 30)^2$$

eveneens met goede aansluiting aan de gevonden waarden, en

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{30^\circ \text{C.}}^\beta = + 0.000852 \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}$$

Hieruit wordt berekend

$$(Q)_{30^\circ \text{C.}} = \frac{303.09 (0.000320 - 0.000852) \times 2 \times 96494 \times 0.2389}{504.06} = - 14.75 \frac{\text{g. cal.}}{\text{gram}}$$

1) Z. P. C. 93, 46 (1918).

2) Tl-amalgaam — Tl₂SO₄-oplossing — Hg₂SO₄ met Hg.

2. Zie C o h e n en B r u i n s. ¹⁾

$$(Q)_T = T \left(\frac{dE}{dC} \right)_T \frac{dC}{dT} \quad (3)$$

Het differentiaal quotient van de elektromotoriese kracht naar de konsentratie werd door I s h i k a w a bepaald door metingen der E. K. van elementen, met onverzadigde oplossingen van bekende sterkte gevuld.

Hij vond

$$E_c = 1.10771 - 0.01305 C + 0.0007907 C^2$$

met goede aansluiting aan de gevonden waarden.

Voor $\frac{dE}{dC}$, bij een konsentratie gelijk aan de oplosbaarheid bij 30°.00 C, werd gevonden

$$\left(\frac{dE}{dC} \right)_{5.626 \%} = - 0.00384 \frac{\text{Volt}}{\text{persent}}.$$

N.B. Hier is gebruik gemaakt van de door I s h i k a w a experimenteel bepaalde oplosbaarheid, die afwijkt van de oplosbaarheid $C = 5.788 \%$, gevonden uit de bepalingen van B e r k e l e y, en die gebruikt is voor de $\left(\frac{dC}{dT} \right)_{30^\circ}$

$$\left(\frac{dC}{dT} \right)_{30^\circ} \text{ is reeds bekend.}$$

Zodat de fiktieve oploswarmte wordt

$$(Q)_{30^\circ} = \frac{303.09 \times (-0.00384) \times 0.1387 \times 96494 \times 2 \times 0.2389}{504.06} = - 14.76 \frac{\text{g. cal.}}{\text{gram}}.$$

Ter bepaling van de konsentratie van bovengenoemde oplossingen werden door I s h i k a w a de soortelijke volumina gemeten van verschillend gekonsentreerde $\text{Ti}_2 \text{SO}_4$ -oplossingen langs dilatometrische weg, en deze waarden in een vergelijking gebracht:

$$V_c = 1.00435 - 0.919364 C + 0.076946 C^2.$$

De aansluiting aan de gevonden waarden was zeer goed.

Met behulp hiervan kon nu, door meting van het s. v.

1) Z. P. C. 93, 53 (1918).

van een willekeurige thalliumsulfaat-oplossing, van deze de konsentratie worden gevonden.

c. De fictieve volume-verandering.

Deze werd langs elektrische weg bepaald.

Hiertoe moesten metingen uitgevoerd worden van de drukkoëfficiënt der elektromotoriese kracht van de meer-genoemde α - en β -elementen. Dan is namelijk

$$\Delta v = \left(\frac{dE}{dp}\right)_{\alpha} - \left(\frac{dE}{dp}\right)_{\beta} \quad (4)$$

Bij de α -elementen bleek nu tussen 1 en 1500 atmosferen de elektromotoriese kracht onafhankelijk te zijn van de druk, zodat

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\alpha} = 0$$

Voor de β -elementen vond Ishikawa tussen 1 en 1500 atmosferen

$$E_p = 1.05856 + 0.001301 \left(\frac{p}{100}\right) - 0.00001773 \left(\frac{p}{100}\right)^2 \text{ Volts}$$

en (voor $p = 1$)

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\beta} = + 0.00001301 \frac{\text{Volt}}{\text{atmosfeer}}.$$

Hieruit volgt

$$\Delta v = \frac{-0.00001301 \times 2 \times 96494}{0.1013 \times 504.06} = - 0.0492 \frac{\text{cc}}{\text{gram}}.$$

Om een kontrôle te hebben op $\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\beta}$ werd bij 4 verschillende konsentraties beneden die der verzadiging, $\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\beta}$ gemeten. Deze 4 drukkoëfficiënten bleken nauwkeurig op een rechte te liggen, en bij ekstrapolatie voor de konsentratie der verzadiging 5.826 %, werd met de voor deze rechte gevonden vergelijking

$$10^7 \times \left(\frac{dE}{dp}\right)_{\beta} = 149.2 - 2.97 C$$

berekend

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\beta}^{5.826 \%} = 0.00001318, \frac{\text{Volt}}{\text{atmosfeer}},$$

met goede aansluiting aan de reeds gevonden waarde (bldz. 54).

Resumerende, komt Ishikawa dus tot de volgende resultaten:

1. De fiktieve oploswarmte van het thalliumsulfaat bij 30°.00 C, is langs twee wegen bepaald op

$$- 14.75, \text{ resp. } - 14.76 \frac{\text{gramcal.}}{\text{gram}}.$$

2. De fiktieve volume-verandering is langs elektrische weg bepaald op

$$- 0.0492 \frac{\text{cc}}{\text{gram}}.$$

De temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid, gebruikt in de berekening dezer grootheden, is

$$+ 0.1387 \frac{\text{persent}}{\text{graad}}.$$

De siffers, gevonden door Ishikawa, kunnen nu gebruikt worden voor een kontrôle op de door ons gevonden drukcoëfficiënt der oplosbaarheid.

Op twee wijzen nu is het mogelijk aansluiting te vinden aan de door hem bepaalde grootheden.

1. De waarden in het rechterlid der vergelijking

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_T = \frac{\left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\alpha - \left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\beta}{\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T,p}} \quad (5)$$

reeds genoemd op bladzijde 2, zijn alle door Ishikawa bepaald.

We vinden

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{30^\circ}^\alpha = 0 \frac{\text{Volt}}{\text{atm.}} \quad (\text{bldz. 54})$$

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{30^\circ}^\beta = + 0.00001310 \frac{\text{Volt}_1}{\text{atm.}}, \quad (\text{bldz. 54 en 55})$$

1) Gemiddelde van 0.00001301 en 0.00001318

$$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{30^\circ} = -0.00384 \frac{\text{Volt}}{\text{persent}} \quad (\text{bldz. 53})$$

Zodat

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_{30^\circ} = \frac{-0.00001310}{-0.00384} = +0.003411 \frac{\text{persent}}{\text{atm.}}$$

Volgens de in dit proefschrift gegeven methode is gevonden

$$+0.003295 \frac{\text{persent}}{\text{atm.}}$$

een verschil van 4 %.

2. De bekende betrekking van Braun, in de laatste jaren zeer nauwkeurig getoetst door Moesveld ¹⁾ en door Hetterschij ²⁾, luidt als volgt:

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_T = -\frac{T \Delta v}{Q} \cdot \left(\frac{dC}{dT}\right)_p \quad (6)$$

Alvorens hierin te substitueren de waarde gevonden voor Δv , en die voor Q , zullen wij laten voorafgaan een beschouwing over de berekening van $\left(\frac{dC}{dT}\right)_p$ bij Ishikawa. (De temperatuurcoëfficiënt zal in het vervolg door $\frac{dC}{dT}$ zonder meer worden voorgesteld, indien een nadere aanduiding niet nodig is).

De aansluiting tussen de waarden der oplosbaarheden door Berkeley gevonden en die, berekend met de vergelijking door Ishikawa uit Berkeley's metingen afgeleid, is niet zeer fraai. (Zie tabel 41).

Getracht werd een betere aansluiting te verkrijgen en tevens de invloed daarvan te leren kennen op de waarde van $\frac{dC}{dT}$.

Alle bepalingen van Berkeley werden daartoe met behulp der methode der kleinste kwadraten gebruikt voor

1) Diss. Utrecht 1918.

2) Diss. Utrecht 1919.

berekening van volgende vergelijking (waarin C nu is concentratie in grammen per 100 grammen oplossing; de logaritmen zijn Brigg'se logaritmen.):

$$\log C = 21.0479 - 6.03295 \log T - \frac{1613.25}{T} \quad (7)$$

Berekent men hiermede de konsentraties der verzadigde oplossingen bij de verschillende temperaturen, dan is de overeenstemming tussen gevonden en berekende waarden veel slechter dan bij verg. (1) op bldz. 51. (Zie tabel 41).

Hieruit blijkt wel, dat het niet mogelijk is door alle waarden een natuurlijke kromme te leggen, die goed aansluit bij de bepalingen en in de nabijheid van 30°.00 C. de juiste temp.-koëfficiënt zal geven.

Daarom werden nu slechts de eerste 5 bepalingen van Berkeley gebruikt om op dezelfde wijze de volgende vergelijking te berekenen:

$$\log C = 44.5787 - 14.0609 \log T - \frac{2704.00}{T} \quad (8)$$

Hier nu is de aansluiting veel beter. Wel is het temperatuurtrajekt kleiner, maar de hoge waarden als $t = 99.70^\circ \text{C.}$ liggen toch te ver van 30°.00 C. af. (Zie tabel 42).

TABEL 42.

Temp. in graden C.	Oplosbaarheid in g per 100 g oplossing.			
	gev. Berkeley	Verg. (1) Ishikawa	Verg. (7) v.d. Bosch	Verg. (8) v.d. Bosch
0.15	2.648	2.668	2.765	2.647
15.60	4.141	4.123	4.109	4.134
29.80	5.776	5.755	5.623	5.784
30.00	—	5.788	5.646	5.810
44.95	7.741	7.741	7.515	7.757
60.40	9.877	9.930	9.699	9.854
75.90	12.157	12.189	12.096	—
90.05	14.193	14.217	14.411	—
99.70	15.576	15.547	16.034	—

Men vindt verder met verg. (8) voor de oplosbaarheid

bij 30°.00 C de waarde $C = 5.810 \%$, een waarde, die beter komt bij de door Ishikawa gevondene van 5.831 % en 5.834 %, dan die berekend met verg. (1) (5.788 %) of met verg. (7) (5.646 %).

De temp.-koëfficiënten worden aldus

$$\text{verg. (1)} \frac{dC}{dT} = 0.1387$$

$$\text{verg. (7)} \frac{dC}{dT} = 0.1160$$

$$\text{verg. (8)} \frac{dC}{dT} = 0.1242$$

De tweede waarde zullen we verder buiten beschouwing laten.

De $\frac{dC}{dT}$ komt echter van

$$0.1387 \text{ (Ishikawa)}$$

op 0.1242

een verschil van 10 %. Het gebruik van een enigszins andere oplosbaarheid in de berekening van $\frac{dC}{dT}$ heeft op deze grootheid vrijwel geen invloed. (5.788 % geeft 0.1237).

Ten overvloede werden nog oplosbaarheids-bepalingen verricht met thalliumsulfaat bij 5 verschillende temperaturen (door indampen tot droog van gewogen hoeveelheden oplossing).

Door de gevonden waarden der oplosbaarheden werd een kromme gelegd, en $\frac{dC}{dT}$ berekend. De aansluiting is zeer goed. Tevens werden voor dezelfde temperaturen de oplosbaarheden berekend met de vergelijking uit Berkeley's waarden afgeleid (8). Zie tabel 43. (Het aantal bepalingen bij iedere temperatuur verricht, is tussen haakjes aangegeven).

$$C = 5.832 + 0.1226 (t-30) + 0.00038 (t-30)^2 \quad (9)$$

$$\frac{dC}{dT} = 0.1226$$

TABEL 43.

Temp.	Bepaald	Ber. Verg. (10)	Ber. Verg. (9)
25.°00	5.230 $\frac{0}{0}$ (2)	5.229 $\frac{0}{0}$	5.200 $\frac{0}{0}$
27.°50	5.524 $\frac{0}{0}$ (2)	5.528 $\frac{0}{0}$	5.503 $\frac{0}{0}$
30.°00	5.834 $\frac{0}{0}$ (2)	5.832 $\frac{0}{0}$	5.810 $\frac{0}{0}$
32.°50	6.141 $\frac{0}{0}$ (4)	6.140 $\frac{0}{0}$	6.123 $\frac{0}{0}$
35.°00	6.454 $\frac{0}{0}$ (3)	6.454 $\frac{0}{0}$	6.441 $\frac{0}{0}$

Voor $\frac{dC}{dT}$ is nu gekozen het gemiddelde van 0.1242 en 0.1226, zijnde

$$0.1234 \frac{\text{persent}}{\text{graad}}.$$

Met deze gewijzigde temperatuurcoëfficiënt vindt men voor Q uit verg. (3), bldz. 53, de waarde

$$Q_T = - 13.13 \frac{\text{gram cal.}}{\text{gram}}.$$

Deze waarde van Q verschilt aanzienlik met die uit verg. (2), bldz. 52

$$Q_T = - 14.75 \frac{\text{gram cal.}}{\text{gram}}.$$

Men heeft nu twee waarden voor Q om met de betrekking van Braun de drukcoëfficiënt der oplosbaarheid te berekenen.

In onderstaande tabel zijn de resultaten vergeleken.

TABEL 44.

Drukcoëfficiënt der oplosbaarheid berekend		bepaald	
uit de betrekking van Braun		uit vergelijking (5) op bladzijde 56	langs indirekte weg (volgens methode van dit proefschrift)
$\frac{dC}{dT} = 0.1234$			
$\Delta v = - 0.0492$			
$Q = - 14.75$ (Verg. (2))	$Q = - 13.13$ (Verg. (3))		
3019	3411	3411	3295

Men ziet dat de overeenstemming tussen de verschillende berekende en de gevonden waarden wel beter gewenst kan worden.

De waarde in de 2e kolom ondervindt geen invloed van een fout in de temperatuurcoëfficiënt der oplosbaarheid, aangezien bij de berekening van $\frac{dC}{dp}$ deze er uitvalt. De 2e en 3e kolom bevatten identieke waarden, — dit is noodzakelijk. Immers voor

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_T = \frac{\left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\alpha - \left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\beta}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T,p}} \quad (5)$$

kunnen we met behulp van (7)

$$\Delta v = \left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\alpha - \left(\frac{dE}{dp}\right)_T^\beta$$

schrijven:

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_T = \frac{\Delta v}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_T} \quad (10)$$

Uit (3)

$$Q = T \left(\frac{dE}{dC}\right)_T \frac{dC}{dT}$$

volgt

$$\left(\frac{dE}{dC}\right)_T = \frac{Q}{T \frac{dC}{dT}}$$

Dit in (10) gesubstitueerd geeft

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_T = \frac{T \Delta v}{Q} \frac{dC}{dT}$$

hetgeen niets anders is dan de betrekking van Braun.

In aanmerking genomen, dat de waarden voor $\left(\frac{dE}{dp}\right)^\alpha$ en $\left(\frac{dE}{dp}\right)^\beta$ beide ook op andere wijze zijn bepaald en goed zijn gebleken, zou men Δv , op elektrische wijze bepaald (verg. (4), als juist willen beschouwen. Is dat het geval, dan verdient de waarde 3411 in de 2^e kolom meer vertrouwen dan 3019 in de 1^e kolom, omdat in 3411 dan nog alleen maar een fout kan komen uit de faktor $\left(\frac{dE}{dC}\right)$ van Q aangezien $\left(\frac{dC}{dT}\right)$ uit de berekening wegvalt. In 3019 zijn echter fouten mogelijk, afkomstig uit $\left(\frac{dC}{dT}\right)$ en uit elk der beide termen waaruit Q bestaat:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha \text{ en } \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta$$

Ten slotte nader 3411 meer dan 3019 tot de direkt gevonden waarde 3295.

Een oplossing zou dan ook in de eerste plaats gezocht moeten worden in de herbepaling van

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)^\alpha \text{ en } \left(\frac{dE}{dT}\right)^\beta,$$

daarna ook van

$$\frac{dE}{dC} \text{ en } \frac{dC}{dT}.$$

Nadat een kort uittreksel van de bovenbeschreven elektische methode ter bepaling van de drukcoëfficiënt der oplosbaarheid van thalliumsulfaat in water, in de Versl. der Gew. Verg. der Wis- en Natuurkundige Afdeeling van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen verscheen ¹⁾, volgde hierop een beschrijving van een geheel nieuwe direkte methode ter bepaling van oplosbaarheid onder hoge druk ²⁾. Daar ook hier het thalliumsulfaat gekozen werd, zijn de resultaten direkt met de onze te vergelijken. De overeenstemming is zeer goed.

TABEL 45.

Druk in Atm.	g T ₂ SO ₄ in 100 g verz. oplossing			
	gevonden		berekend	
	v.d. Bosch	Peereboom	Verg. A	Verg. B
1	5.83	5.83	5.83	5.83
260	6.62		6.68	6.70
500	7.45	7.48	7.45	7.48
760	8.28		8.27	8.30
1000	9.02	9.03	9.02	9.03
1260	9.84		9.81	9.81
1500	10.50	10.50	10.53	10.50

Verg. A hier is de vergelijking van bldz. 47

$$C = f(p) = 5.831 + 0.003295 p - 0.000000109 p^2; \quad (A)$$

verg. B is een vergelijking, door Peereboom Voller afgeleid zijn de resultaten:

$$C = f(p) = 5.831 + 0.003377 p - 0.000000175 p^2. \quad (B)$$

De waarden voor de oplosbaarheid bij de drukken 260, 760 en 1260 atmosferen zijn door ons óók met verg. (B) berekend, hoewel ze door Peereboom niet zijn bepaald.

1) Ernst Cohen en J. C. vanden Bosch K.A.W.A., XXXI, 606, 1922.

2) Ernst Cohen, D. H. Peereboom Voller en A. L. Th. Moesveld, K.A.W.A., XXXI, 617, 1922.

Hetgeen ons nu, behalve de fraaie overeenstemming van Peereboom's waarden voor de oplosbaarheid met de door ons gevondene, bovendien interesseert, is in verband met de beschouwingen over het onderzoek van Ishikawa, de waarde van de drukkoëfficiënt der oplosbaarheid.

Peereboom vindt hiervoor

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_{30^{\circ}.00} = 0.003377 \frac{\text{persent}}{\text{atmosfeer}}.$$

We zien dat dit getal ongeveer het midden houdt tussen de door ons bepaalde waarde en de meest waarschijnlijke van de drukkoëfficiënten langs theoretiese weg uit Ishikawa's bepalingen gevondene.

In zijn verhandeling maakt Ishikawa van de voorhanden gegevens gebruik om de betrekking van Braun te toetsen.

Men gaat hier uit van de door Peereboom Voller¹⁾ bepaalde drukkoëfficiënt der oplosbaarheid

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_{30^{\circ}.00} = 0.003377 \frac{\text{persent}}{\text{atmosfeer}}$$

en verder van de grootheden

$$\frac{dC}{dT} = 0.1387$$

$$\Delta v = -0.0492$$

De fiktieve oploswarmte laat zich dan berekenen op

$$Q = -0.1013 \cdot 0.0309 \cdot \frac{-0.0492 \cdot 0.1387}{0.003377} \cdot 0.2389 =$$

$$= 14.82 \frac{\text{gramcal.}}{\text{gram}}.$$

terwijl de proeven leverden

$$Q = 14.75 \frac{\text{gramcal.}}{\text{gram}}.$$

De konklusie is dat de genoemde betrekking de feiten beschrijft binnen de fouten van de proef.

1) K.A.W.A., XXXI, 617, 1922.

Hiermede kunnen wij ons niet geheel verenigen. Het is namelijk niet te lochenen, dat de waarde van $\frac{dC}{dT} = 0.1387$ aan enige bedenking onderhevig is, waar de beter aan de proeven zich aansluitende vergelijkingen (8) bldz. 57 en (9) bldz. 59 geven respectievelik

$$\frac{dC}{dT} = 0.1242$$

en

$$\frac{dC}{dT} = 0.1226.$$

Indien men echter voor de waarde 0.1387 een steun zoekt in het feit, dat ook uit verg. (3), bldz. 53, voor $\frac{pC}{dT}$ volgt

$$\frac{dC}{dT} = 0.1385,$$

wanneer men hierin de reeds voor Q gevonden waarde

$$- 14.75 \frac{\text{gramcal}}{\text{gram}} \text{ en voor } \frac{dE}{dC} \text{ substitueert}$$

$$\frac{dE}{dC} = - 0.00384 \frac{\text{Volt}}{\text{persent}} :$$

zal men zich bij de slechte overeenstemming der verschillende temperatuurcoëfficiënten moeten neerleggen. Een te grote betekenis mag men hieraan dan ook niet hechten.

Echter is men dan niet verantwoord, bij de toetsing van de betrekking van Braun goede overeenstemming vindende, dit een overeenstemming binnen de fouten van de proef te noemen. In de betrekking van Braun komt immers nog een tweede differentiaalquotient voor, n.l. de drukcoëfficiënt, waarvan men ook afwijkingen van ettelijke persenten zal moeten gedogen. En deze komen voor:

$$\frac{dC}{dp} (\text{v. d. Bosch}) = 0.003295,$$

$$\frac{dC}{dp} (\text{Peereboom Voller}) = 0.003377.$$

Daarenboven ware het wenselijk geweest althans het gemiddelde van beide waarden te kiezen voor de ge-

noemde drukkoëfficiënt, daar immers de waarde door ons uit de eigen bepalingen berekend, aan 7 verschillende drukken is vastgelegd, — die van Peereboom slechts aan 4.

De waarde door Ishikawa gevonden voor de grootheid Δv , n.l. $-0.0492 \frac{\text{cc}}{\text{gram}}$, en wel langs elektrische weg, is nog op andere wijze bepaald, n.l. door de betrekking

$$\Delta v = \left(\frac{dE}{dC} \right)_{T,p} \left(\frac{dC}{dp} \right)_T \quad 1)$$

Men vindt dan

$$\Delta v = -0.0490 \frac{\text{cc}}{\text{gram}}$$

in goede overeenstemming met de andere waarde.

Echter is bij deze betrekking de drukkoëfficiënt der oplosbaarheid van Peereboom gebruikt, — neemt het gemiddelde van die van Peereboom en de onze, 0.003336, dan vindt men

$$\Delta v = -0.0484 \frac{\text{cc}}{\text{gram}}$$

Dus Δv is het gemiddelde van -0.0492 en -0.0484 of -0.0488 .

Toetst men nu de betrekking van Braun met deze gewijzigde waarden voor

$$\frac{dC}{dp} = 0.003336 \text{ inplaats van } 0.003377,$$

$$\frac{dC}{dT} = 0.1234 \text{ inplaats van } 0.1387,$$

en

$\Delta v = -0.0488$ inplaats van -0.0492 , dan vindt men voor Q

$$Q = 13.24 \frac{\text{gramcal.}}{\text{gram}}$$

terwijl de proeven leveren

$$Q = 14.75 \text{ resp } 13.13 \frac{\text{gramcal.}}{\text{gram}} \quad (\text{bladz } 59)$$

1 Z.P.C. 105, 156, (1923),

Aangezien een keuze tussen $Q = 14.75$ en $Q = 13.13$ niet mogelijk is, kan men hier niet van toetsing der betrekking van Braun spreken.

Samenvatting.

Een nauwkeurige toetsing van de betrekking van Braun bij het thalliumsulfaat is met de siffrs van Ishikawa, Peereboom Voller en schrijver dezen niet verkregen.

STELLINGEN

I.

De sterke daling in de oplosbaarheid van geel PbO in natriumhydroxydoplossingen in de loop van maanden, kunnen Applebey en Reid niet toeschrijven aan een aanvankelijke oververzadiging, veroorzaakt door fijne verdeling van de „Bodenkörper”.

Glasstone, J. Ch. Soc. **119**, 1689, 1914 (1921).

Applebey and Reid, J. Ch. Soc. **121**, 2129, (1922).

II.

De wijze waarop Jung in zijn onderzoek over de invloed van de waterstofionenkonsentratie op de oplosbaarheid van urinezuur, de sterkte van dit laatste bepaalt, is aan bedenking onderhevig.

Jung, Helv. Chim. Acta **5**, 688 (1922) en **6**, 562 (1923).

H. Biltz u. Herrmann, Ann **431**, 104 (1923).

III.

Het is wenselijk met het oog op het belang van de kennis der koolzuurassimilatie, dat de onderzoeken van Moore and Webster, Baly, Heilbron and Barker enerzijds, en die van Baur und Rebmann, en Spoehr anderzijds, betreffende de fotosynthese van formaldehyd uit CO_2 , die met elkaar in strijd zijn, spoedig tot overeenstemming worden gebracht.

Moore and Webster, *Proc. Roy. Soc.* **87**, 163 (1913).
Baly, Heilbron and Barker, *J. Ch. Soc.* **119**, 1025 (1921).
Baur und Rebmann, *Helv. Chim. Acta* **5**, 828 (1922).
Spoehr, *J. A. Ch. Soc.* **45**, 1184 (1923).
Baly, Heilbron and Barker, *Nature* **112**, 323 (1923).

IV.

Het is aan Kaufmann en Schneider niet gelukt een bepaalde konstitutie voor het „cupreen” aannemelijk te maken.

Ber. **55**, 267 (1922).

V.

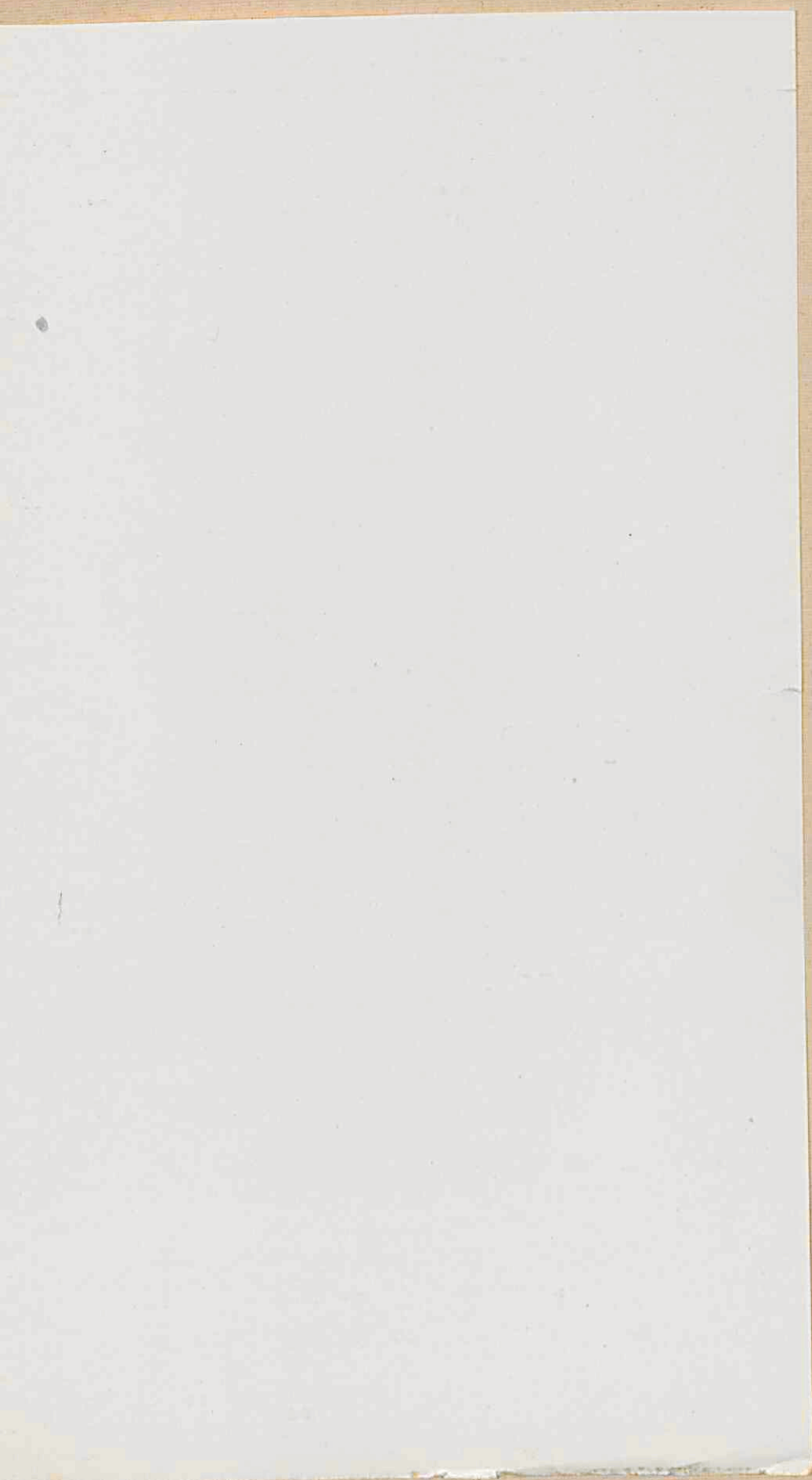
De ekstrapolatie waaruit F. H. Loring besluit dat er een element met ranggetal 0 verwacht kan worden is, op zichzelf, zonder bewijskracht.

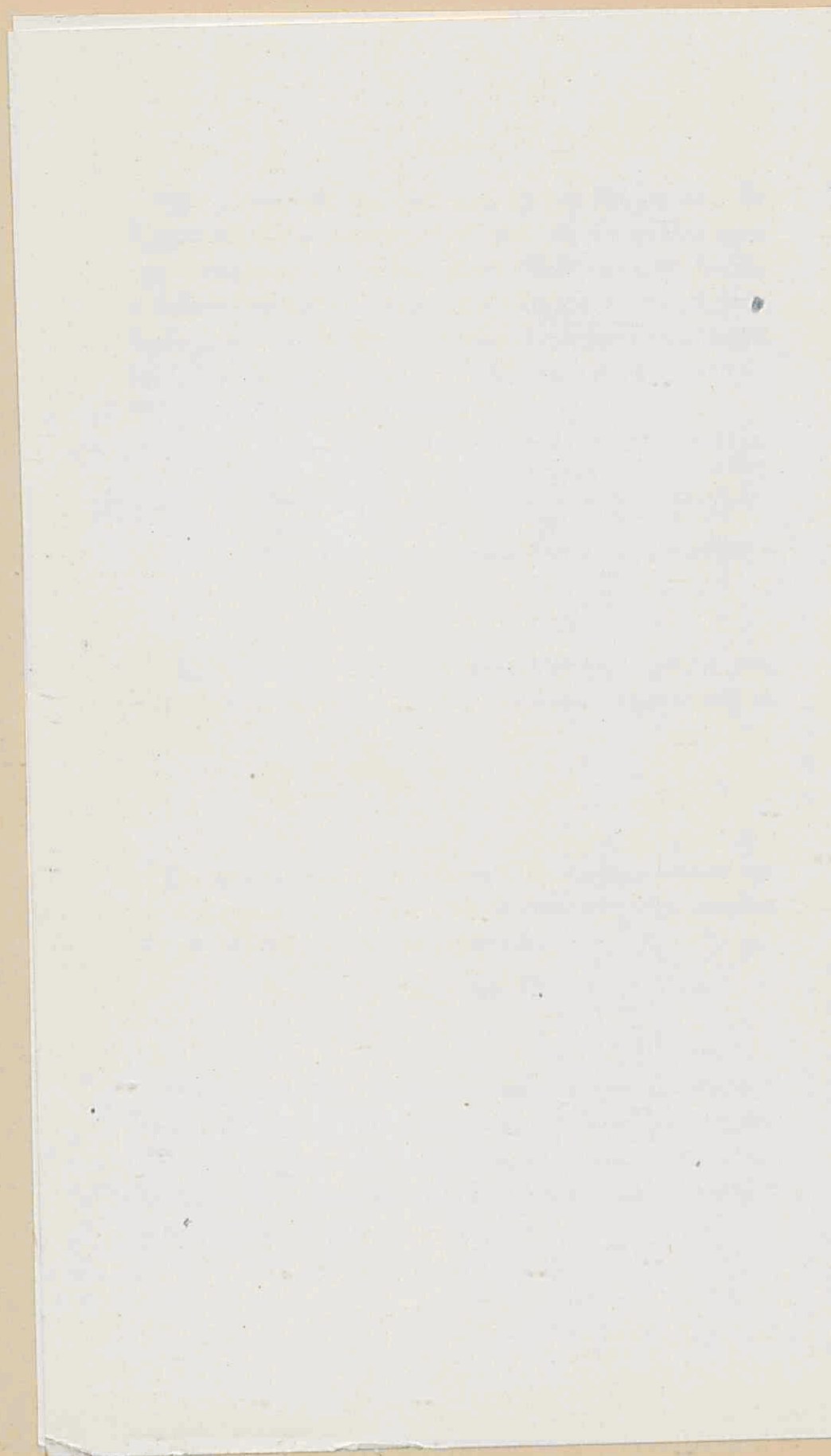
Loring, *Chem. News* **126**, 307, 325, 371 (1923).

VI.

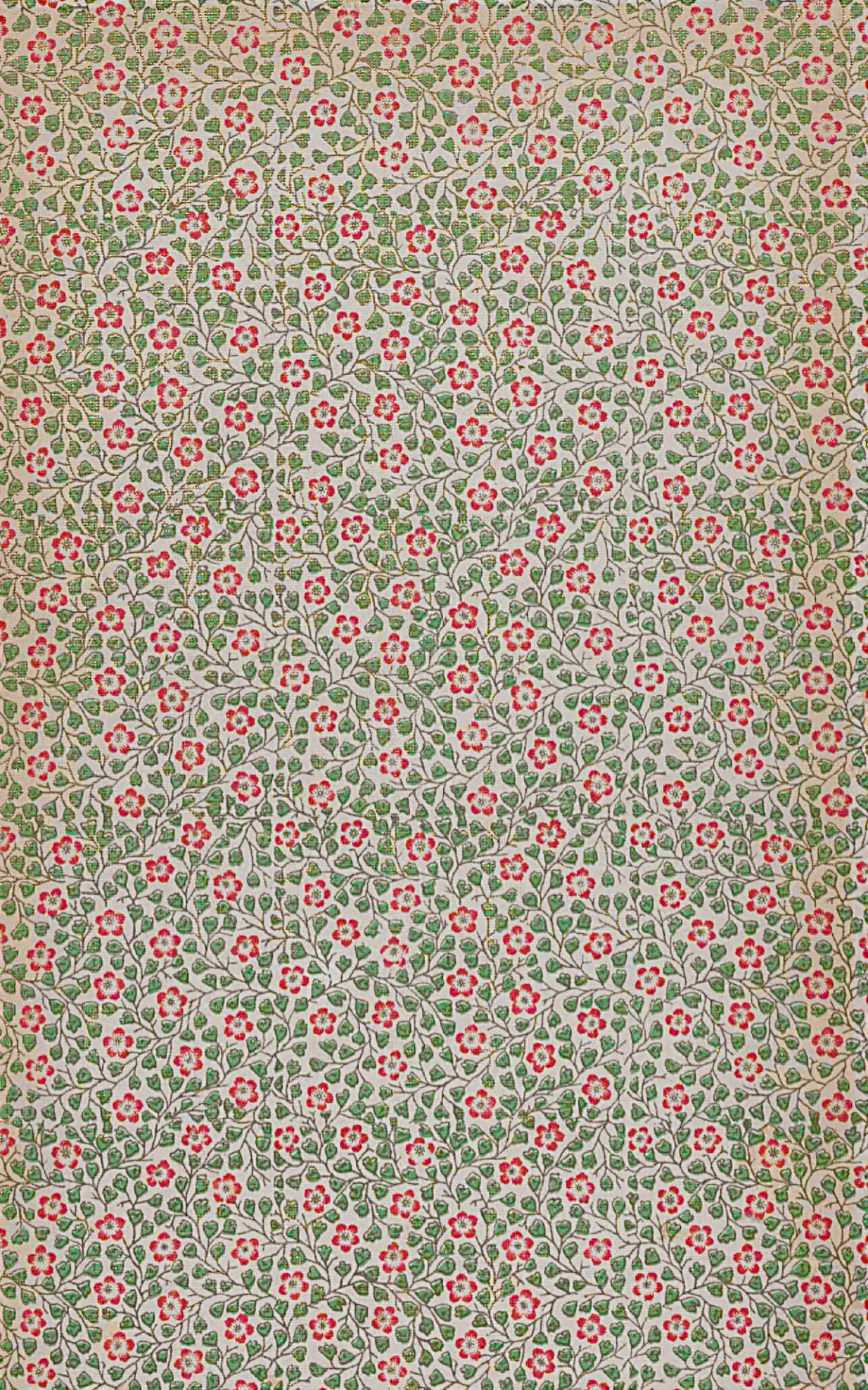
Reden om aan te nemen dat er verband bestaat tussen de „natuurlike” groepering der elementen in het periodiek systeem, de golflengten der waterstofspektraallijnen en de planetaire afstanden, is er, ook na de publikaties van Loring, nog niet.

Loring, *Chem. News* **126** en **127**.









A
1