



Bijdrage tot de kennis van de electrostrictie in waterige oplossing

<https://hdl.handle.net/1874/290123>

A 4° 192, 1928.

**BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE
ELECTROSTRICITIE IN WATERIGE
OPLOSSING**

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

H. J. HARDON

s.
cht

BIJDRAGE TOT DE KENNIS
VAN DE ELECTROSTRICITEIT
IN WATERIGE OPLOSSING

PROEFSCHRIFT

BIJDRAGE TOT DE KENNIS
VAN DE ELECTROSTRICITEIT
IN WATERIGE OPLOSSING

HENDRIK JAN HARDON

GEBOREN TE ROTTERDAM

DRUCKERIJ J. VAN NISCHOUWEN, ROTTERDAM - 1928

DE WETENSCAPEN
NEDERLANDSE
UNIVERSITEIT
ROTTERDAM

IN WATTEDE OORLOGE
VAN DE GELYKTYDE
VAN DE GELYKTYDE

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3969 3811

Diss. Utrecht 1920

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE ELECTROSTRICITIE IN WATERIGE OPLOSSING

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. H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
3 DECEMBER 1928, DES NAMIDDAGS 4 UUR
DOOR

HENDRIK JAN HARDON

GEBOREN TE ZWOLLE

Drukkerij J. van Boekhoven - Utrecht - 1928

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Bij het voltooien van dit proefschrift zij het mij vergund aan U, Hoogleraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, van wie ik onderwijs mocht ontvangen, mijn erkentelijkheid te betuigen.

In het bijzonder U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, ben ik grooten dank verschuldigd. De jaren, die ik het voorrecht had Uw assistent te zijn, behooren tot de belangrijkste en aangenaamste van mijn studietijd. Uw groote werkkraft en Uw onvermoeid enthousiasme mogen voor mij in de komende jaren een voorbeeld zijn. De sfeer van vriendschap en vrijheid, die door U in het van 't Hoff-Laboratorium is geschapen, zal zeer zeker een blijvenden indruk bij mij achterlaten.

U, Hooggeleerde van ROMBURGH, wist steeds met Uw juiste critiek ons voor een overijld oordeel te behoeden. Ik dank U voor de vele raadgevingen, die ik van U mocht ontvangen.

Hooggeleerde KRUYT, dat U over een beschrijvend vak als de Phasenleer toch buitengemeen belangwekkende colleges wist te geven, heeft steeds mijn bewondering gewekt.

Uw groote kennis, gepaard met een diep inzicht in de problemen der Colloidchemie, is voor mij van zeer veel nut geweest.

U, Hooggeleerde ORNSTEIN, ben ik zeer erkentelijk voor de belangstelling, die ik gedurende den tijd, dat ik in Uw laboratorium werkte, heb ondervonden.

Zeergeleerde MOESVELD, hetgeen ik aan U verschuldigd ben, vooral bij het bewerken van mijn proefschrift, laat zich moeilijk onder woorden brengen. Uw streng logisch denken, Uw groote wetenschappelijke ervaring, heeft mij in menig oogenblik van vertwijfeling in het goede spoor gehouden. Voor den invloed, die van U uitging in vriendschappelijken omgang, ben ik U grooten dank verschuldigd.

U, Zeergeleerde KOLKMEYER, ben ik zeer erkentelijk voor de bereidwilligheid, waarmee U mij steeds met raad en daad hebt bijgestaan.

Ten slotte spreek ik bij deze gelegenheid mijn dank uit jegens het personeel van het van 't Hoff-Laboratorium, voor den steun, dien ik van hen mocht ontvangen.

INHOUD.

Blz.

Inleiding	1
-----------------	---

HOOFDSTUK I.

Historisch Overzicht	4
----------------------------	---

HOOFDSTUK II.

Complexe Ionen en Electrostrictie.

1. Inleiding	22
2. De gebruikte Praeparaten	23
3. Pyknometer en Thermostaat	24
4. Berekening van het Moleculair Oplosvolume.	26
5. Onderzoek van Ferro- en Ferricyaankalium..	27
6. Onderzoek van complexe Cobaltverbindingen.	30

HOOFDSTUK III.

De Contractie bij den Overgang van Zuuramiden in de overeenkomstige Ammoniumzouten.

1. Inleiding	35
2. De gebruikte Praeparaten	36
3. Methodiek en Resultaten	37

HOOFDSTUK IV.

Het Gedrag van Zilverperchloraat in Oplossing.

1. Inleiding	42
2. De gebruikte Praeparaten	43
3. Metingen en Bespreking der Resultaten	44

HOOFDSTUK V.

	Blz.
Electrostrictie en Druk.	
1. Inleiding	50
2. De Toestellen.	
A. Toestellen voor het Meten en Constant houden van de Temperatuur.	
<i>a.</i> De Thermostaat	53
<i>b.</i> De Temperatuurregeling	55
<i>c.</i> De Thermometer	57
B. Toestellen voor het Verkrijgen en het Meten van den Druk.	
<i>a.</i> De Perspomp	57
<i>b.</i> De Compressiebom	59
<i>c.</i> De Piëzostaat	60
<i>d.</i> De Drukbalans	61
3. De meting van de Compressibiliteit	63
4. Methode van Berekening	66
5. Voorbeeld van een Berekening	68
6. De middelbare Compressibiliteit van Electro- lytoplossingen.	
A. Inleiding	74
B. De gebruikte Praeparaten	75
C. Bereiding van de Oplossingen en tabel- larisch Overzicht der berekende Compres- sibiliteiten	75
D. Bespreking der oudere Onderzoekingen..	79
E. Bespreking der Resultaten	80

7. Het moleculair Oplosvolume onder Druk.	Blz.
A. Inleiding	82
B. Wijze van Berekening	82
C. Tabellarisch Overzicht der moleculaire Oplosvolumina	84
D. Oplossingen van Aceetamide en van Am- moniumacetaat onder Druk	89
E. Bespreking der Resultaten	92
Samenvatting	103

LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN.

De atoomgewichten zijn ontleend aan de tabellen vermeld in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, erster Ergänzungsband, Berlin 1927.

Specifiek Volume van water bij $29^{\circ}.90$ C. = 1.004315

Specifiek Volume van water bij $30^{\circ}.00$ C. = 1.004346

INLEIDING.

Voor het effect, dat door de in een oplossing aanwezige ionen op het volume van het oplosmiddel wordt uitgeoefend, hebben DRUDE en NERNST het eerst het begrip electrostrictie ingevoerd.

Over deze contraheerende werking van de ionen zijn vele onderzoekingen verricht.

De directe methoden, die door NERNST, WALDEN e. a. gebruikt zijn om de grootte van het effect zoowel in water als in organische media te bepalen, geven slechts benaderende waarden en doen alleen zien, dat een dergelijke invloed bestaat.

We hebben ons ten doel gesteld, de directe methoden volgend, het materiaal aan te vullen en zooveel mogelijk vast te stellen op welke wijze de waardigheid van een ion de grootte van de electrostrictie beïnvloedt.

Daarbij moest speciaal aandacht geschonken worden aan de omstandigheid, dat naast de electrostrictie mengvolumeveranderingen optreden, die bij vroegere metingen onzekerheden veroorzaakten. Teneinde deze moeilijkheid zooveel mogelijk te omzeilen werden door ons de volgende wegen gevolgd.

1°. We bepaalden het verschil in contractie tusschen oplossingen van isomere complexe cobaltverbindingen, welke zich hierin onderscheiden, dat ze ionen van verschillende waardigheid kunnen geven, terwijl haar totaal-samenstelling dezelfde is. (Hoofdstuk II).

2°. Bij den overgang van de zuuramiden, tengevolge van het opnemen van een molecuul water, in de ammoniumzouten van de overeenkomstige vetzuren, vormt zich uit een ongeïoniseerde verbinding een electrolyt, hetgeen natuurlijk gepaard gaat met een volumeverandering, die door ons voor enkele termen van de homologe reeks gemeten werd (Hoofdstuk III).

3°. De onderstelling, dat de elektrische lading van het ion de oorzaak is van de volumeverandering bij het oplossen, kon getoetst worden aan het zilverperchloraat, dat zoowel in water als in benzol oplosbaar is. (Hoofdstuk IV).

Bij deze directe methoden werd steeds getracht het volume van de opgeloste stof ook bij afwezigheid van een lading te bepalen.

Reeds vroeger zijn langs meer indirecten weg pogingen gedaan om uit hydratatiewarmte, brekingsindex, geleidingsvermogen enz. de grootte van een ion in oplossing vast te stellen, maar de hierbij verkregen resultaten zijn zoo zeer afhankelijk van den weg, die gevolgd is, dat van eenige overeenstemming geen sprake is. Niet alleen vermindert door het elektrische veld de vrije ruimte tusschen de moleculen, maar ook andere factoren spelen een rol bij de volumeverkleining van het water tengevolge van de aanwezigheid van ionen. In verband met het abnormale gedrag van water, dat waarschijnlijk een pseudo-binair systeem is, met componenten, die in tal van physische eigenschappen sterk van elkaar verschillen, zal voor een zeer belangrijk deel de optredende volumeverandering zijn toe te schrijven aan de evenwichtsverschuiving, die in het water plaats vindt.

Door het aanbrengen van een uitwendigen druk is het mogelijk de associatie van het water sterk te verminderen en op deze manier een vloeistof te doen ontstaan met meer normale eigenschappen, waarin groote veranderingen in samenstelling bij aanwezigheid van ionen niet zullen kunnen optreden.

In hoever deze onderstelling juist is, leeren de resultaten, die we verkrijgen bij de bepaling van de specifieke volumina van oplossingen van eenige electrolyten, die zich onder hoogen druk bevinden. (Hoofdstuk V).

HOOFDSTUK I.

HISTORISCH OVERZICHT.

Reeds C. A. VALSON¹⁾ maakte in 1871 — dus nog meer dan 10 jaar voordat de electrolytische dissociatietheorie werd opgesteld — een studie van de specifieke gewichten van oplossingen van zouten in water en hij wees daarbij op de additiviteit van de volumina der radicalen. Hij stelde nl. een formule op voor de *dichtheid* van de oplossing als functie van de concentratie; daarin komen constanten voor, de z.g. dichtheidsmoduli, die voor elk „radicaal” een bepaalde waarde hebben. Hier zien we dus het eerst het begrip van additiviteit der ionenvolumina zijn intrede doen.

Zelfs wanneer contractie niet optreedt, zou men nauwkeuriger additiviteit mogen verwachten in de specifieke *volumina* (wanneer men, zooals gebruikelijk, de samenstelling geeft in gewichtsprocenten) en niet in *dichtheden*. Slechts het feit, dat de onderzochte oplossingen specifieke gewichten bezitten, die niet zoo ver van die van zuiver water afwijken, maakt het mogelijk, dat ook voor de specifieke gewichten bij benadering additiviteit kan gevonden worden.

Hoewel hierop reeds meermalen de aandacht gevestigd is (Zie KREMANN, *Mechanische Eigenschappen flüssiger Stoffe*, Leipzig 1928, pag. 167), wordt een formule, zooals

¹⁾ VALSON, *Compt. rend.* **73**, 441 (1871).

die door VALSON opgesteld is, ook nu nog wel eens toegepast.¹⁾

TRAUBE²⁾ heeft later de additiviteit van het ionenvolume aan een zeer uitgebreid experimenteel materiaal getoetst.

Zoowel in vasten toestand als in oplossing vindt hij gelijke verschillen voor de atoomvolumina, waaruit hij meent te mogen besluiten, dat de contractie van het oplosmiddel voor alle ionen gelijk is, onafhankelijk van het ion.

Zijn conclusies zijn gebaseerd op metingen aan betrekkelijk geconcentreerde oplossingen (5% en meer), zoodat de fijnere verschillen natuurlijk niet meer waarneembaar zijn.

Zeer nauwkeurige dichtheidsbepalingen van oplossingen zijn door F. KOHLRAUSCH en W. HALLWACHS³⁾ verricht, die voor het eerst het moleculair oplosvolume berekenden. Hieronder verstaan we de waarde, die we verkrijgen door het volume van een hoeveelheid oplossing, die 1 grammolecuul opgeloste stof bevat, te verminderen met het volume van het aanwezige water, daarbij onderstellende, dat dit geen contractie ondergaat. Het is dus het volume van de opgeloste ionen verminderd met de electrostrictie.

Voor de oplossingen, die kleine concentraties aan $MgSO_4$, Na_2CO_3 of $ZnSO_4$ bevatten, werden zelfs negatieve waarden voor het moleculair oplosvolume gevonden.

¹⁾ Zie b.v. A. N. CAMPBELL, J. Chem. Soc. 653 (1928).

²⁾ J. TRAUBE, Z. anorg. allgem. Chem. **3**, 11 (1893).

³⁾ KOHLRAUSCH en HALLWACHS. Wied. Ann. **53**, 14 (1894).

De oplossing heeft dus in deze gevallen ten gevolge van het aanwezig electrolyt een kleiner volume dan het zuivere oplosmiddel. We moeten hier dus wel een buitengewoon groote contraheerende werking van deze tweewaardige ionen aannemen en we zien, dat de lading van het ion wel degelijk van invloed is.

In 1894 vestigden DRUDE en NERNST¹⁾ de aandacht op de elektrische lading van het ion als oorzaak van de contractie, die het oplosmiddel ondergaat en ze noemden dit verschijnsel „electrostrictie”.

Zij geven een afleiding voor deze volume-verandering, die een functie moet zijn van de sterkte van het elektrisch veld in het oplosmiddel ten gevolge van de aanwezigheid van ionen. Voor een experimenteele toetsing is de door hen afgeleide vergelijking niet bruikbaar, maar er blijkt uit hun beschouwingen, dat de electrostrictie evenredig zal zijn met de concentratie wanneer ze de beperking invoeren, dat de ionen elkaar niet beïnvloeden. Bij zwakke electrolyten zal electrostrictie dus een functie zijn van den dissociatiegraad. Hierbij is natuurlijk de onderstelling ingevoerd, dat het ongedissocieerde deel geen volume-verandering van het water veroorzaakt.

Uit de gemeten specifieke volumina berekenden zij voor een tweetal concentraties, voor welke de dissociatiegraad, resp. α_1 en α_2 , uit het geleidingsvermogen kon worden afgeleid, het moleculair oplosvolume v_1 en v_2 .

De uitdrukking:
$$\frac{v_1 - v_2}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

stelt dan de electrostrictie voor.

¹⁾ DRUDE en NERNST. Z. physik. Chem. **15**, 79 (1894).

Voor enkele electrolyten werd deze berekening uitgevoerd, maar de verkregen uitkomsten doen alleen zien, dat een zoodanig effect bestaat. De ingevoerde restricties maken, dat aan de numerieke waarden der resultaten niet te veel gewicht gehecht mag worden.

Berekeningen, als door DRUDE en NERNST verricht, werden door A. HEYDWEILLER¹⁾ met behulp van de dichtheid inplaats van met het juiste specifiek volume toegepast.

Terwijl de eersten metingen uitvoerden aan oplossingen van zwakke electrolyten, voor welke nog de verdunningswet van OSTWALD geldig was (zooals monochloorazijnzuur), ging HEYDWEILLER echter verder en berekende de electrostrictie van sterke electrolyten, terwijl hij gebruik maakte van den uit het geleidingsvermogen afgeleiden dissociatiegraad. Hij onderzocht de halogeniden, sulfaten en nitraten van één- en tweewaardige kationen.

Uit hydratatiewaarden van SCHREINER, REMY e. a. kunnen we opmaken, dat, naarmate het ion kleiner is of grooter lading bezit, zijn invloed op het omringende medium moet toenemen en dat ook de electrostrictie in deze richting vergroting zal ondergaan.

De gevonden volgorde van de grootte van de electrostrictie blijkt juist tegengesteld te zijn aan die, welke men verwachten zou. Zoo moet volgens HEYDWEILLER Cs-grooter contraheerende werking vertoonen dan het K-ion en dit weer sterker dan tweewaardige kationen. Eveneens vindt deze omkeering van de te verwachten volgorde plaats bij de anionen.

¹⁾ HEYDWEILLER, Z. physik. Chem. **70**, 128 (1910).

HEYDWEILLER ziet een parallellisme met de ionensnelheden, want naarmate de ionensnelheid groter wordt, zal ook de berekende electrostrictie toenemen. Tengevolge van de onderstelling, dat de dissociatiegraad van sterke electrolyten op eenvoudige wijze uit het geleidingsvermogen kan worden gevonden, werden dergelijke verkeerde resultaten verkregen, die een foutief inzicht geven in de werking van de ionen op het oplosmiddel.

Een zeer eigenaardige rekenmethode volgde C. FORCH¹⁾ om uit de specifieke volumina van een oplossing de volumina van de componenten „getrennt” te weten te komen.

Wanneer m_s het aantal grammoleculen opgeloste stof per 1000 cc.,

m_v het aantal grammoleculen oplosmiddel per 1000 cc.,

φ_s het moleculair volume (in cc.) in opgelosten toestand van de opgeloste stof en

φ_v het moleculair volume van het oplosmiddel in de oplossing is,

dan geldt: $m_s \varphi_s + m_v \varphi_v = 1000$.

Voor een tweetal concentraties, die dicht bij elkaar liggen, zal in het tusschenliggende interval de dichtheid een lineaire functie van de concentratie gesteld mogen worden, zoodat in dit traject φ_s en φ_v constant blijven. Bovenstaande vergelijking kan voor de beide concentraties worden neergeschreven; de onbekenden φ_s en φ_v kunnen dan hieruit worden opgelost.

¹⁾ FORCH. Ann. Physik. (4) **12**, 591 (1903).

Daar evenwel φ_s en φ_v niet constant blijven bij verandering van de concentratie, kan de ingevoerde beperking niet tot een juist resultaat leiden.

Zoo vindt hij algemeen bij toenemende concentratie van de opgeloste stof een vermindering van het moleculair volume van de opgeloste stof. Dit wil dus feitelijk zeggen een toeneming van de electrostrictie.

Dat dit onjuist moet zijn, kan men gemakkelijk inzien, indien men er rekening mee houdt, dat bij aanwezigheid van meer ionen in de oplossing de invloed van elk ion op de omringende moleculen zal afnemen, daar de invloedssferen van de ionen elkaar zullen beginnen te overdekken.

Voor natriumcarbonaat werden zelfs negatieve waarden voor het volume gevonden, zoodat ook hieruit wel blijkt, dat aan de door FORCH gevonden waarden voor het moleculair volume in oplossing geen reële beteekenis kan toegekend worden.

Het is eigenaardig, dat zelfs nog onlangs deze methode als eigen vondst door een ander en met geheel onjuiste resultaten in boekvorm werd uitgegeven.¹⁾

In navolging van het werk van DRUDE en NERNST heeft WALDEN²⁾ de electrostrictie bepaald in organische vloeistoffen.

Hij onderzocht de electrolyten: tetramethylammoniumjodide, tetra-aethylammoniumjodide en kaliumjodide in de oplosmiddelen methylalcohol, aethylalcohol, acetonitril, propionitril, methylrhodanide e. a. De verkregen uitkomsten zijn van dezelfde orde als de door NERNST

¹⁾ F. L. TEED. Volume Alterations on and in Solution, London 1926.

²⁾ WALDEN. Z. physik. Chem. **60**, 87 (1907).

berekende waarden en bedragen ongeveer 14 ccm. per grammolecuul.

Door CARRARA en LEVI¹⁾ werd het moleculair oplosvolume van LiCl en KJ in water en de organische media methylalcohol, aethylalcohol en aceton bepaald. Het is zeer opmerkelijk, dat in de organische vloeistoffen, waarin de ionisatie het geringst is, het moleculair oplosvolume veel kleiner is, en dus hier een veel grootere contractie dan in water moet optreden.

Uit de volgende tabel blijkt wel hoe sterk deze waarden voor de verschillende oplosmiddelen uiteenloopen.

Tabel I.

Oplosvolumina van LiCl en KJ bij 25° C. (CARRARA en LEVI).

Oplosmiddel	Mol. Oplosvol. (in cc.)	
	LiCl	KJ
Methylalcohol	—24.05	— 3.28
Aethylalcohol	— 5.34	14.55
Aceton	—24.16	— 6.54
Water	+ 17.91	+ 41.13

Niet alleen ionen oefenen in oplossing een contraheerende werking uit op het omringende milieu, ook andere, niet gedissocieerde stoffen, veroorzaken een afneming van het volume van het oplosmiddel.

TAMMANN zegt in zijn boek: „Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen”, Leipzig 1907, pag. 88, dat zoowel geladen

¹⁾ LEVI en CARRARA. Gazz. chim. Ital. **30**, II, 208 (1900).

als ongeladen deeltjes den binnendruk van een vloeistof verhoogen en dat tusschen beider invloed geen merkbaar verschil in grootte bestaat.

Von POLOWZOW¹⁾ heeft daarentegen willen aantoonen, dat stoffen, die geen ionen in de vloeistof vormen, geen verhooging van den binnendruk of van de electrostrictie van het oplosmiddel veroorzaken.

Hij bepaalde de volumeverandering, die optreedt bij de vorming van amylacetaat uit amyleen en azijnzuur bij afwezigheid van een oplosmiddel en in benzolische oplossing. In beide gevallen is die volumeverandering dezelfde, waaruit hij concludeerde dat deze niet-ioniseerende stoffen geen contraheerende werking op de omringende moleculen uitoefenen; immers, ware zulks het geval, dan zou met verandering van het aantal deeltjes ook een volumeverandering moeten plaats vinden. Gezien het weinig actieve milieu (klein dipoolmoment), waarin hij de reactie doet afspeelen, is het niet te verwonderen, dat dit resultaat gevonden werd. Zeer bevredigend is zijn bewijs tegen de onderstelling van TAMMANN dan ook niet.

Bovendien moeten we met een tweede omstandigheid rekening houden nl. met het feit, dat, ofschoon een oplossing den elektrischen stroom niet geleidt, de opgeloste moleculen een electrisch veld kunnen veroorzaken, tengevolge van hun dipoolmoment.

Hierop doelde NERNST²⁾ aan het eind van zijn hoofdstuk over electrostrictie, toen hij sprak over de zwitterion-natuur van sommige stoffen.

¹⁾ VON POLOWZOW, Z. physik. Chem. **75**, 513 (1911).

²⁾ NERNST. Theoretische Chemie. 11—15 Aufl. 456, Stuttgart 1926.

Zelfs in den laatsten tijd is nog getracht om met behulp van de theorie van den binnendruk, die door TAMMANN is opgesteld, de grootte van de electrostrictie te berekenen. Een oplossing bevindt zich nl. onder een binnendruk, die grooter is dan die van het oplosmiddel. DREYER¹⁾ onderstelt, dat alle moleculen in de oplossing zich onder dezen druk bevinden en hij heeft nu voor oplossingen van NaCl, KBr en KJ met behulp van de bekende compressibiliteitscoëfficiënten (van de vaste zouten) het volume van de ionen berekend. Met behulp van den compressibiliteitscoëfficiënt van water is ook het volume van het oplosmiddel onder dezen druk bekend. De nog overblijvende volumeverandering, die optreedt bij menging van beide componenten, die zich onder gelijken druk bevinden, is dan de contractie, die het water ondergaat ten gevolge van de aanwezigheid van de ionen.

In electrolytoplossingen, waar we met verschillende soorten van deeltjes te maken hebben, zullen de attractiekrachten niet overal gelijk zijn en we mogen dan ook niet onderstellen, dat tusschen de ionen en de omringende watermoleculen krachten van dezelfde grootte optreden als tusschen de moleculen onderling, zoodat berekeningen, gegrond op de theorie van den binnendruk, zooals door DREYER toegepast, onjuist zijn. Dat evenwel deze theorie toch eenigen grond van waarheid bezit, zal in het laatste hoofdstuk bij de bespreking der resultaten nader worden uiteengezet.

Wanneer we de grootte van het ion in oplossing kennen, kan hieruit direct de electrostrictie berekend worden. Tal-

¹⁾ DREYER, Z. anorg. allgem. Chem. **154**, 253 (1926).

rijk zijn de wegen, die gevolgd zijn om dit volume vast te stellen, maar een bevredigende overeenstemming tusschen de verkregen resultaten is niet bereikt.

Zoo heeft BORN¹⁾ uit de hydratatie-warmte en uit de ionenbeweeglijkheid den straal van de alkali- en halogeonionen kunnen berekenen. (Zie Tabel 2).

MEYER en VON WOGAU²⁾ berekenden uit de diffusiesnelheden van de alkali-metalen in kwik met behulp van de formule van STOKES-EINSTEIN de stralen van de alkali-metaal-atomen. (Zie Tabel 2).

Door HEYDWEILLER³⁾ werden uit de refractie van electrolytoplossingen de ionenstralen afgeleid. Voor oneindige verdunning nam hij aan, dat de moleculaire refractie een additieve functie is van die der componenten. Daar de specifieke refractie van het vaste zout bekend en de onderstelling ingevoerd is, dat deze bij het oplossen niet verandert, is het mogelijk het moleculair volume in de oplossing te vinden. Evenwel zullen de electronenbanen ten gevolge van de aanwezigheid van andere ionen veranderingen ondergaan (deformatie). Bij den overgang van het ion uit zijn kristalrooster in de oplossing, waar het zich in een geheel ander milieu bevindt, zal er zeker een deformatie optreden, die waarschijnlijk merkbaar is in de refractie. Hierop wezen reeds FAJANS en JOOS⁴⁾ en de waarden, door HEYDWEILLER verkregen voor de stralen van de ionen, kunnen dan ook niet geheel juist zijn.

¹⁾ BORN, Z. physik. Chem. **1**, 45, 221 (192).

²⁾ VON WOGAU. Diss. Freiburg i.B. (1907).

³⁾ HEYDWEILLER, Ann. Physik. **41**, 499 (1913).

⁴⁾ FAJANS u. JOOS, Z. Physik. **23**, 1 (1924).

CAMPBELL¹⁾ heeft in dit jaar op de manier, zooals die door HEYDWEILLER aangegeven is, voor de tweewaardige Mn-ionen het ionenvolume berekend. Hoe onjuist de door hem gevolgde methode is, blijkt wel uit de berekende electrostrictie, die bij hem in sommige gevallen het negatieve teeken heeft.

De waarden, met behulp der besproken methoden verkregen voor de stralen van de alkali-ionen, zijn in Tabel 2 vermeld.

Tabel 2.
Berekende Stralen van Ionen

	r_H	r_B	r_R	r_D
Li·	1.04	0.45	0.87	1.64
Na·	1.14	0.51	0.97	1.69
K·	1.55	0.69	1.20	2.10
Rb·	1.79	0.77	1.31	2.31
Cs·	1.77	0.83	1.48	2.36

Hierin beteekent :

r_H de straal, gevonden uit de hydratatie-warmte (BORN),
 r_B de straal, gevonden uit de ionenbeweeglijkheid (BORN),
 r_R de straal, gevonden uit de refractie (HEYDWEILLER) en
 r_D de straal, gevonden uit den diffusie-coëfficiënt (MEYER en VON WOGAU).

We zien uit deze tabel, dat overeenstemming niet is bereikt en dat afmetingen van het ion in oplossing uiterst moeilijk kunnen worden bepaald. De vermenging van twee componenten van een oplossing is zoo innig, dat het

¹⁾ CAMPBELL, J. Chem. Soc. **131**, 653 (1928).

de vraag is of we wel van een afzonderlijk volume van een der bestanddeelen spreken mogen. In alle geval is een systeem van electrolyten in oplossing zoo gecompliceerd, dat de gevolgde wegen niet in staat zijn juiste resultaten te leveren.

Zeer zeker het beste werk, dat tot nu over electrostric-tie verschenen is, is dat van WEBB¹⁾, die op zeer ingenieuze manier het probleem aangepakt en waarschijnlijk juistere resultaten verkregen heeft, dan bij de besproken methoden het geval was.

Uit de waarden, die gevonden zijn voor de hydratatie van de ionen²⁾, weten we, dat zowel bij het kleiner worden van den straal als bij het toenemen van de waardigheid het waterbindend vermogen grooter zal worden. WEBB gaat nu uit van de onderstelling, dat we een ion mogen beschouwen als een bolvormig deeltje, waarover de lading gelijkmatig verdeeld is. Dit veroorzaakt een electrisch veld om zich heen, waardoor de watermoleculen een gemiddelden stand ten opzichte van het ion zullen innemen. Voor deze polarisatie is natuurlijk energie noodig, zoodat de veldsterkte als functie van den afstand tot het ion meer zal afnemen dan bij afwezigheid van deeltjes, die georiënteerd kunnen worden.

Met behulp van de theoretische beschouwingen van LANGEVIN over den gemiddelden stand van dipolen in een electrisch veld is het mogelijk de veldsterkte als functie van den afstand tot het ion te berekenen.

¹⁾ WEBB, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2587 (1926).

²⁾ WASHBURN, J. Am. Chem. Soc. **31**, 322 (1909).

REMY, Die electrolytische Wasserüberführung, Berlin (1927).

MANCHOT, Z. anorg. allgem. Chem. **141**, 45 (1924).

WEBB onderstelt, dat tengevolge van de attractie tusschen de watermoleculen en het ion de eerstgenoemden zich onder een druk bevinden. Hij berekent dezen druk als functie van de veldsterkte. Met behulp van de vergelijking van TUMLIRZ¹⁾ voor den compressibiliteits coëfficiënt (waarin deze voorkomt als kwadratische functie van den druk) is het mogelijk de volumeverandering βdp (β = de compr. coëff.) te integreeren tusschen den druk p direct om het ion en den druk 0 in de oplossing. Hij berekent dan de volumeverandering als functie van den straal van het ion. Daar hij ook de hydratatiwarmte van de ionen als functie van hun stralen kan berekenen, is het mogelijk de grootte van de ionen in de oplossing af te leiden.

Zoo vindt hij in het geval van de alkali- en halogeen-ionen voor de electrostrictie per gramion en voor den straal van het ion de volgende waarden.

Tabel 3.

Door WEBB berekende Stralen van Ionen en de daarbij behorende Electrostrictie.

	Straal (in Å.)	Electrostrictie (in cc.)
Na ⁺	1.505	13.2
K ⁺	1.873	10.8
Lb ⁺	2.02	9.0
F ⁻	1.75	11.4
Cl ⁻	2.238	8.5
Br ⁻	2.382	8.2
J ⁻	2.60	6.0

¹⁾ TUMLIRZ, Sitzb. Akad. Wiss. Wien. (IIa) **118**, 203 (1909).

De onzekerheid in de grootte van het dipoolmoment van het *watermolecuul* en van zijn optische polariseerbaarheid (die noodig zijn voor de berekening van de veldsterkte in de omgeving van het ion) is oorzaak, dat aan de verkregen uitkomsten niet te veel waarde gehecht mag worden.

Volgens particuliere mededeeling van WEBB bedraagt de fout in zijn uitkomsten ongeveer 5%, wellicht meer. Grote bezwaren zijn verbonden aan het toepassen van zijn methode voor meerwaardige ionen; immers, in dat geval, waar de neiging tot volkomen ionisatie veel minder groot is dan bij 1-1 waardige electrolyten, is een extrapolatie van het moleculair oplosvolume naar oneindig kleine concentratie met nog grooter onzekerheid behept¹⁾.

Voor onze latere beschouwingen is het werk van WEBB van belang, want hij berekende de krachten, die in de directe omgeving van de ionen heerschen. Deze zijn zeer aanzienlijk en zouden b.v. in het geval van het natriumion, vergeleken kunnen worden met die, welke een hydrostatische druk van ongeveer 40000 atmosferen uitoefent. Het oude idee van TAMMANN, nl. dat van de theorie van den binnendruk, volgens welke de physische eigenschappen van oplossingen zouden overeenkomen met die van water, dat zich onder een bepaalden hoogerem uitwendigen druk bevindt, treedt hier in meer exacten vorm op.

Daar de electrostrictie (d. w. z. de contractie ten gevolge van de lading der ionen) een verschijnsel is, dat het

¹⁾ Bij het berekenen van de waarden van WEBB deed zich de moeilijkheid voor, dat te weinig numerieke waarden door hem in zijn publicatie zijn opgenomen, hetgeen het onmogelijk maakte de door hem berekende waarden terug te vinden.

zuiverst aan waterige oplossingen kan worden waargenomen, in verband met de sterke ionisatie van de opgeloste electrolyten, is het van belang de constitutie van water te bespreken, daar deze door de opgeloste ionen aanzienlijke veranderingen ondergaat. Vooral is dit belangwekkend, omdat dit oplosmiddel zich zoo afwijkend van andere vloeistoffen gedraagt en zijn abnormale eigenschappen oorzaak zijn, dat een theorie als die van den binnendruk toch eenige waarheid bevat.

Reeds in 1884 heeft WHITING¹⁾ er op gewezen, dat water zich ten gevolge van het pseudo-binair evenwicht tusschen dubbel- en enkel-moleculen, abnormaal gedraagt in verschillende physische eigenschappen (uitzetting, viscositeit, compressibiliteit). In later tijd is hierop meermalen de aandacht gevestigd o.a. door RÖNTGEN²⁾, VAN LAAR³⁾, SUTHERLAND⁴⁾, BOUSFIELD en LOWRY⁵⁾.

SUTHERLAND komt tot het aannemen van drie soorten watermoleculen, die met elkaar in evenwicht zijn, nl. het monohydrol H_2O , het dihydrol $(H_2O)_2$ en het trihydrol $(H_2O)_3$.

Het bestaan van het monohydrol en het dihydrol blijkt uit het werk van BRUNI en AMADORI⁶⁾. Uit de door hen bepaalde vriespuntsdalingen van water in verschillende solventia (als bromoform, aethyleenbromide, toluidine,

1) WHITING, A theory of Cohesion, Harvard University, Cambridge Mass. (1884).

2) RÖNTGEN, Wied. Ann. (5), **45**, 91 (1892).

3) VAN LAAR, Z. physik. Chem. **31**, 12 (1899).

4) SUTHERLAND, Trans. Faraday Soc. **6**, 105 (1910).

5) BOUSFIELD en LOWRY, Trans. Faraday Soc. **6**, 85 (1910).

6) BRUNI en AMADORI, Trans. Faraday Soc. **5**, 290 (1909).

veratrol enz.) bleek, dat naarmate de concentratie van het opgeloste water grooter werd, het gehalte aan dihydrol vermeerderde. Nauwkeurige vriespuntsbepalingen van SIDGWICK¹⁾ van benzol, die met water verzadigd was, wezen ook op de aanwezigheid van uitsluitend enkelmoleculen, terwijl uit de oplosbaarheidsbepalingen van barnsteenzuur in water-aether en aether-watremengsels bleek, dat hier dubbel-moleculen aanwezig zijn.²⁾

De onderstelling, dat de uitwendige kristalvorm veroorzaakt zou worden door de reeds in het molecuul aanwezige symmetrie, leidde SUTHERLAND ertoe om uit den hexagonalen vorm van ijs te besluiten, dat de aanwezigheid van het trihydrol in water waarschijnlijk zou zijn. Het feit, dat verschillende modificaties van ijs bestaanbaar zijn, doet reeds besluiten, dat de samenstelling in den vasten toestand geen aanwijzing geeft over de constitutie van de vloeistof.

Tot voor korten tijd was het echter niet mogelijk de juiste structuur van ijs te bepalen. Door röntgenographische opnamen, in later tijd verricht, heeft men getracht meer zekerheid omtrent de moleculaire structuur van ijs te verkrijgen.

GROSS³⁾ berekende uit de Laue-photo, dat de elementaircel twee moleculen bevat. Tot dezelfde opvatting kwam DENNISON,⁴⁾ die volgens de methode van DEBYE-SCHERRER röntgenographische opnamen maakte. Spec-

¹⁾ SIDGWICK, J. Chem. Soc. **117**, 1340 (1920).

²⁾ FORBER en COOLIDGE, J. Am. Chem. Soc. **41**, 150 (1919).

³⁾ GROSS, Centr. Min. Geol. 1919, 201.

⁴⁾ DENNISON, Phys. Rev. **17**, 20 (19).

trometrische onderzoeken van ST. JOHN¹⁾ gaven voor de elementair-cel daarentegen vier moleculen. Volgens de overtuiging van WYCKOFF²⁾ kan uit de photo's niet met zekerheid afgeleid worden, hoe de rangschikking in het rooster van ijs is. In alle geval is het aannemen van het trihydrol, zooals door SUTHERLAND geschiedt, ongemotiveerd en is er veel grooter zekerheid, dat, zooals door WHITING reeds aangegeven is, het monohydrol en het dihydrol de bestanddeelen van water vormen.

Laten we in het midden of het dihydrol wel aanwezig is, dan kunnen we spreken van een evenwicht tusschen het monohydrol en een polymeer. Uit het werk van SUTHERLAND, BOUSFIELD en LOWRY³⁾ en VAN LAAR⁴⁾ blijkt wel, dat in tegenstelling met andere stoffen, die ook gedeeltelijk geassocieerd zijn, zooals b.v. aethylalcohol, bij water de polymerisatie verloopt onder vergroting van het volume. Brengen we water onder een uitwendigen druk, dan moet dus de concentratie van het monohydrol toenemen. BRIDGMAN⁵⁾ heeft het specifiek volume van water bij verschillende temperaturen en drukken bepaald. Door compensatie tusschen de uitzetting, die een gevolg is van temperatuurverhooging en de contractie, die door de dissociatie van het polyhydrol veroorzaakt wordt, treedt bij een druk van 1 atmosfeer bij 4°C. een minimum in het specifiek volume op. Toenemende uitwendige druk doet het minimum naar lager tempera-

¹⁾ ST. JOHN, Proc. Nat. Acad. Sci. **4**, 193 (1918).

²⁾ WYCKOFF, The Structure of Crystals N.-York. 1924, pag. 266.

³⁾ BOUSFIELD en Lowry. Trans. Faraday Soc. **6**, 85 (1910).

⁴⁾ VAN LAAR, Z. physik. Chem. **31**, 1 (1899).

⁵⁾ BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **47**, 441 (1912).

tuur verschuiven en de V-T-curve wordt hierbij steeds vlakker¹⁾, tot bij 2500 atmosferen het minimum in het specifiek volume verdwenen is.

Hierover zegt BRIDGMAN zelf niets en hij geeft zijn resultaten zonder meer, maar met groote waarschijnlijkheid kunnen we hier aannemen, dat de concentratie van het polyhydrol buitengewoon klein en water hoofdzakelijk in den monomeren vorm aanwezig is.

¹⁾ Zie Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **47**, 544 (1912), Fig. 40.

HOOFDSTUK II.

COMPLEXE IONEN EN ELECTROSTRICTIE.

1. *Inleiding.*

Zooals reeds in de inleiding en het historisch overzicht werd uiteengezet, kleven verschillende ernstige bezwaren aan de tot nu verrichte metingen der electrostrictie. Wij kennen niet het aandeel, dat de mengvolumeverandering (de bestanddeelen dus gedacht zonder elektrische lading) heeft in de totale volumeverandering, die bij het oplossen intreedt. Ook hebben wij reeds gewezen op de moeilijkheid, die het gevolg is van niet volkomen dissociatie, in het bijzonder der meerwaardige electrolyten. Hierbij komt ook nog de omstandigheid, dat chemische omzetting, zooals hydrolyse kan optreden.

Ter gedeeltelijke vermindering van deze complicaties hebben wij enkele gevallen bestudeerd, waarbij een ion verschillende lading kon dragen, eventueel na een chemische omzetting, waarvan verwacht mocht worden (zie pag. 31), dat zij niet met groote volumeveranderingen gepaard zou gaan.

Veel voorbeelden van de hier bedoelde electrolyten, waarbij hydrolyse of ontleding niet optreden, zijn niet bekend. In ferro- en ferricyaankalium en in de isomere ammino-nitrito-cobaltzouten hebben wij verbindingen, waarbij deze complicaties niet in zoo sterke mate storend werken. We bepaalden van deze electrolyten het verschil,

hunner moleculaire oplosvolumina ten einde een inzicht te krijgen in de rol, die de waardigheid van het ion speelt bij de electrostrictie van het medium.

2. De gebruikte Praeparaten.

Ferricyaankalium $K_3Fe(CN)_6$ „Kahlbaum” werd tweemaal uit gedestilleerd water omgekristalliseerd. (Voor zuiverheid zie pag. 28).

Ferrocyaankalium $K_4Fe(CN)_6$ „Kahlbaum” behandelden wij op dezelfde wijze (voor zuiverheid zie pag. 28).

Natriumcobaltnitriet $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

We gebruikten zoowel een praeparaat „Kahlbaum” p. a. als een, door ons bereid, volgens de methode, door BILMANN¹⁾ beschreven. De zuivering van het door ons bereide praeparaat geschiedde door omkristalliseeren uit een water-alcohol mengsel. Beide praeparaten gaven identieke resultaten, wat betreft hun specifiek volume.

Hexammino-cobaltchloride $[Co(NH_3)_6] Cl_3$ „Kahlbaum” kristalliseerden we twee maal uit gedestilleerd water om.

Triammino-cobaltnitriet: van $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, volgens de methode van JÖRGENSEN²⁾ bereid, en uit azijnzuurhoudend water omgekristalliseerd, bepaalden wij de zuiverheid door meting van het geleidingsvermogen. In verband met de gegeven constitutie mag de oplossing den stroom niet geleiden. Ten gevolge van steeds optredende ontleding konden wij echter geen product verkrijgen met kleiner moleculair geleidingsvermogen dan 10. (10.3 en 10.7).

¹⁾ BILMANN, Z. anal. Chem. **39**, 286 (1900).

²⁾ JÖRGENSEN, Z. anorg. allgem. Chem. **13**, 181 (1897).

Tetra-ammino-dinitrito-cobaltchloride. $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$.
Het praeparaat was, met een kleine wijziging bereid volgens een methode, door JÖRGENSEN¹⁾ aangegeven.

30 gram cobaltchloride lost men op in 100 cc. water; eveneens 100 gram NaNO_2 en 45 gram NH_4Cl in 200 cc. water. De eerste oplossing voegt men bij de tweede en mengt het geheel met 50 cc. 50 %-ig azijnzuur. Men verwarmt korten tijd op $60-70^\circ$, filtreert de oplossing en leidt er gedurende vier uur een luchtstroom door. In de koude kristalliseert het zout uit, dat door omkristalliseeren uit water gezuiverd wordt. Chloorbepalingen geven als resultaat: gev. 14.00 en 14.05 %; ber. 13.95 %.

Kalium-diammino-tetranitrito-cobaltiaat. $\text{K}[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$.
Dit praeparaat bereidden wij volgens de methode, door ERDMANN²⁾ aangegeven. NH_3 -bepalingen leverden als uitkomst:

gev. 10.65 en 10.70 %,
ber. 10.77 %.

3. *Pyknometer en Thermostaat.*

Voor de bepaling van het specifiek volume van oplossingen maakten wij gebruik van een dilatometer volgens ANDREAE³⁾ (Fig. 1). Hij gebruikte dezen voor de bepaling van de dichtheid van vaste stoffen in verzadigde oplossing.

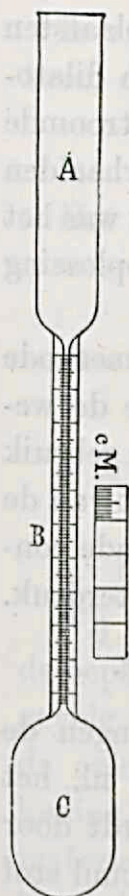
Het reservoir A is door middel van een capillair C met den bol B verbonden. De inwendige diameter van de capillair bedraagt 0.6—0.7 mm.. Zij is 10 cm. lang en

¹⁾ JÖRGENSEN, Z. anorg. allgem. Chem. **17**, 469 (1898).

²⁾ ERDMANN, J. prakt. Chem. **97**, I, 406 (1866).

³⁾ ANDREAE, J. Prakt. Chem. **30**, 305, 312 (1884).

Z. physik. Chem. **76**, 4 (1911) en **82**, 109 (1913).



verdeeld in millimeters, zoodat het mogelijk is nog $\frac{1}{10}$ van een millimeter te schatten. Voor de meeste bepalingen werd gebruik gemaakt van een dilatometer, waarvan de bol B een inhoud van 35 cc. had. Alleen bij de zeer verdunde oplossingen bedienden wij ons van een bol van ± 50 cc.

De dichtheidsmetingen werden in een thermostaat uitgevoerd. Met behulp van een thermostat (inhoud van het reservoir ± 350 cc.), die met tetrachlooraethaan gevuld was, waren we in staat de temperatuur binnen 0.003° constant te houden. Om zooveel mogelijk onafhankelijk te zijn van de optredende schommelingen van de temperatuur der omgeving, was de thermostaat met een wollen deken omwikkeld en van boven met een eternietplaat, die enkele openingen bevatte voor het inbrengen van de dilatometersonden. De temperatuur van den thermostaat werd geregeld met behulp van

Fig. 1. een normaalthermometer, welke door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg—Berlin geijkt was.

Op een thermometer volgens BECKMANN, die in 0.01° verdeeld was, lazen wij den stand bij de temperatuur der proef af.

Het vullen van den dilatometer.

Het vullen van den dilatometer geschiedde als volgt:

Nadat een bepaalde hoeveelheid der op te lossen stof in het reservoir A was afgewogen, werd hieraan een weinig van het oplosmiddel toegevoegd, waardoor de stof geheel

of gedeeltelijk in oplossing ging. Op A (Fig. 1) plaatsten we een kurk met doorboring en evacueerden den dilatometer voorzichtig. Bij het inlaten van de lucht stroomde de vloeistof uit A door de capillair naar B. We herhaalden enkele keeren deze manipulatie en op deze manier was het mogelijk alle stof quantitatief in den bol B in oplossing te brengen.

De gebruikte gewichten ijkten we volgens de methode door TH. W. RICHARDS¹⁾ aangegeven. Ten einde de wegingen op het luchtledige te herleiden, maakten we gebruik van de tabel van SCHOORL²⁾ om het juiste gewicht van de lucht te vinden bij de tijdens de weging heerschende condities van temperatuur, vochtigheid en barometerdruk.

4. Berekening van het moleculaire Oplosvolume.

Wij berekenden steeds uit de dichtheidsmetingen de moleculaire oplosvolumina. Dit oplosvolume is nl. het volume van de opgeloste stof, dat gevonden wordt door van het volume der oplossing, die een grammolecuul stof bevat, het volume van het oplosmiddel af te trekken, aannemende, dat het *oplosmiddel* geen contractie ondergaat. Het specifiek volume van de oplossing zij v_L , zoodat 1000 cc. $\frac{1000}{v_L}$ gr. wegen. Bevinden zich in 1000 cc. oplossing m grammoleculen stof, waarvan het moleculair gewicht A is, dan is per 1000 cc. oplossing

$$\left(\frac{1000}{v_L} - mA\right) \text{ gr. water aanwezig.}$$

¹⁾ TH. W. RICHARDS, Z. physik. Chem. **33**, 605 (1900).

²⁾ SCHOORL, Picnometers en Dompellichamen voor hydrostatische Weging. Marius Bibl. I, Utrecht.

Is v_0 het specifiek volume van water bij die temperatuur, dan is er

$(\frac{1000}{v_L} - mA)v_0$ cc. water in de oplossing.

Het oplosvolume van de opgeloste stof is dus:

$$1000 - (\frac{1000}{v_L} - mA)v_0 \text{ cc.}$$

en het moleculair oplosvolume:

$$\varphi = \frac{1000 - (\frac{1000}{v_L} - mA)v_0}{m} = Av_0 - \frac{1000(v_0 - v_L)}{m v_L}.$$

5. *Onderzoek van Ferro- en Ferricyaankalium.*

Wij wezen reeds op de moeilijkheden, die optreden bij de bepaling van de volumeverandering, die uitsluitend het gevolg is van de aanwezigheid der elektrische lading in de oplossing. Dergelijke ladingen kunnen echter in oplossing niet bestaan, zonder dat ze gebonden zijn aan materiele dragers; van deze laatste kennen we niet exact het volume. We hebben daarom eerst getracht het effect op het volume van de oplossing na te gaan, dat optreedt bij vergroting van de lading m. a. w. bij verandering van de waardigheid van het ion.

VON HEVESY¹⁾ heeft de beweeglijkheid van ionen, die met twee verschillende valenties in oplossing voorkomen, bepaald. Hij verrichtte metingen aan electrolytoplossingen, die resp. de volgende ionen bevatten:

$\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}$ en $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}}$; $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}(\text{CN})_6}$ en $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{Fe}(\text{CN})_6}$; $\overset{\cdot\cdot}{\text{MnO}_4}$ en $\overset{\cdot\cdot}{\text{MnO}_4}$ en vond,

¹⁾ VON HEVESY, Jahrb. Radioakt. Electronik. **11**, 419 (1914); **13**, 271 (1916).

dat de snelheden ten gevolge van een uitwendig aangebracht electricch veld, onafhankelijk zijn van de waardigheid van het ion. Daar de beweeglijkheid omgekeerd evenredig is met den straal van het ion, trekt hij de conclusie, dat bij benadering de verhouding van straal en lading steeds constant blijft. De schijnbare vergrooting van de deeltjes, ten gevolge van hun lading zal waarschijnlijk geschieden ten koste van de omringende watermoleculen. Hieruit mogen we besluiten, dat met het toenemen van de valentie, de invloed op het medium en dus de electrostrictie sterker zal worden.

De voorbeelden, die hij gebruikt, zijn voor de bepaling van de electrostrictie niet zeer geschikt, daar in de drie door hem onderzochte gevallen het storende effect van de hydrolyse een rol speelt en het daardoor onmogelijk maakt het juiste verschil in contractie tusschen twee gelijke ionen met verschillende waardigheid te meten.

Daar bij ferro- en ferricyaankalium nog de geringste storing optreedt, hebben wij alleen dit geval gekozen ter nadere bestudeering. Teneinde van de zuiverheid van de gebruikte praeparaten zeker te zijn, werd na één keer omkristalliseeren het moleculair oplosvolume berekend uit de dichtheid van de oplossing. Hierna werd opnieuw omgekristalliseerd en het moleculair oplosvolume bij ongeveer dezelfde concentratie bepaald.

In Tabel 4 en 5 zijn de specifieke volumina bij verschillende concentraties en de hieruit berekende moleculaire oplosvolumina vermeld. De concentraties zijn uitgedrukt in millimolen per liter, terwijl de oplosvolumina in cc. aangegeven zijn.

Tabel 4.

Moleculaire Oplosvolumina van $K_3Fe(CN)_6$ bij
verschillende Concentraties.

$t = 29^{\circ}.97$ C.

Conc.	Spec. volume	Mol. oplosvol. (in cc.).
2.30	1.00389 ²	138.0
2.35	1.00388 ¹	136.6
4.20	1.00354 ³	142.5
4.42	1.00352 ⁹	148.6
8.81	1.00273 ⁹	149.4
8.97	1.00270 ⁶	149.4
16.67	1.00119 ⁴	149.3
25.35	0.99976 ²	150.2
74.61	0.99117 ³	152.6

Tabel 5.

Moleculair Oplosvolume van $K_4Fe(CN)_6$ bij
verschillende Concentraties.

$t = 29^{\circ}.97$ C.

Conc.	Spec. volume	Mol. oplosvol. (in cc.).
2.7	1.00375 ⁴	117.7
2.30	1.00376 ⁴	121.5
4.53	1.00321 ⁹	123.6
4.58	1.00320 ⁷	123.8
18.81	0.99984 ³	131.0

Uit de Tabellen 4 en 5 blijkt, dat het moleculair oplosvolume van $K_3Fe(CN)_6$ grooter is dan dat van $K_4Fe(CN)_6$. Daar het moleculair oplosvolume van het K-ion ongeveer 16 cc.¹⁾ bedraagt, zal dat van het vierwaardige $Fe(CN)_6$ -ion ongeveer 36 cc. minder bedragen dan dat van het driewaardige ion. Dat ook verandering van het volume van het ion plaats vindt bij toeneming van zijn waardigheid is wel waarschijnlijk, maar we mogen wel aannemen, dat een groot deel van de verkleining van het moleculair oplosvolume, die bij den overgang van ferri- in ferrocyaan-kalium plaats vindt, toe te schrijven is aan de contractie van het oplosmiddel ten gevolge van de aanwezigheid van een ion met grooter lading.

6. *Onderzoek van Complexe Cobaltverbindingen.*

Hier vinden we voorbeelden van isomerie, waar de ionen in de oplossing verschillende waardigheid kunnen hebben. De meeste van dergelijke verbindingen, zooals bv. de halogeenpentammino-cobaltzouten²⁾ ontleden in waterige oplossing. waardoor het onmogelijk is nauwkeurige dichtheidsbepalingen te verrichten. Het meest stabiel zijn de nitrito- en ammino-cobaltverbindingen. WERNER³⁾ bepaalde van beide groepen het geleidingsvermogen en vond, dat ten naaste bij met toeneming van de valentie een lineaire verandering van het geleidingsvermogen optreedt.

¹⁾ Uit de berekening van WEBB, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2600 (1926).

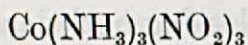
²⁾ Zie o. a. WERNER en MIOLATI, Z. physik. Chem. **21**, 235 (1896).

LAMB en MARDEN, J. Am. Chem. Soc. **33**, 1893 (1911).

BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **122**, 383 (1926).

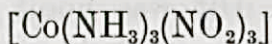
³⁾ WERNER, Z. anorg. allgem. Chem. **8**, 158 (1895).

Het triammino-cobaltnitriet heeft tot bruto samenstelling :

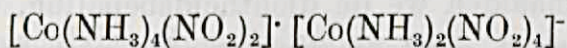


en kan in de volgende isomeren voorkomen :

1°. Als ongedissocieerd triammino-cobaltnitriet :



2°. Als dinitrito-tetrammino-cobalti-tetranitrito-diamminocobaltiaat, dat zich in éénwaardige ionen kan splitsen :



3°. Als hexammino-cobalti-hexanitrito-cobaltiaat, dat in driewaardige ionen kan uiteenvallen :



Wanneer wij hier mochten aannemen, dat het eigenvolume van de verbinding ten gevolge van de intramoleculaire verschuiving geen noemenswaardige verandering ondergaat, zou het effect der lading, wat het oplosvolume betreft, zuiver te voorschijn komen.

Een steun voor deze onderstelling is het onderzoek van W. BILTZ,¹⁾ die uit de moleculaire volumina van de verschillende ammino-cobalt-verbindingen in vasten toestand de door de NH_3 -groep ingenomen ruimte berekent en hiervoor ongeveer gelijke waarden vindt, onafhankelijk van de door nevenvalenties gebonden andere groepen, zoodat we wel mogen onderstellen, dat ook in oplossing het molecuul als zoodanig zijn volume niet veel verandert.

De dichtheid van de oplossing werd met den dilatometer volgens ANDREAE bepaald.

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allgem. Chem. **164**, 249 (1927).

Bij het triammino-cobaltnitriet, natriumcobaltnitriet en kaliumdiammino-cobaltnitriet, waarvan bekend is, dat ze in waterige oplossing ontleden (ook wij konden dit bij de bepaling van het geleidingsvermogen constateeren), werd nagegaan, of er in den loop van den tijd een volumeverandering optrad. Dit was nooit het geval.

We controleerden de zuiverheid van de gebezigde preparaten door na de eerste bepaling van het specifiek volume, de verbindingen nog eens om te kristalliseeren. Hierna herhaalden we de dichtheidsbepaling, maar verschillen met de eerste meting werden niet gevonden.

Daarmee en bovendien met behulp van reeds vermelde analyses en de bepaling van het geleidingsvermogen, was zekerheid verkregen, dat we met zuivere stoffen te doen hadden.

Ten gevolge van de geringe oplosbaarheid van croceocobalti-diammino-cobaltnitriet kon hiervan niet direct, maar slechts langs indirecten weg, het oplosvolume bepaald worden, nl. door de som van de oplosvolumina van het kalium-diammino-cobaltnitriet en van het tetra-ammino-dinitrito-cobaltchloride te verminderen met de waarde, gevonden voor kaliumchloride.

De zeer geringe oplosbaarheid van luteo-cobalti-hexanitrito-cobaltiaat was oorzaak, dat ook hier de indirecte weg gevolgd moest worden. We bepaalden hier het moleculair oplosvolume van luteo-cobaltchloride en van natriumcobaltnitriet en verminderden de som van beide met drie maal het mol. oplosvolume van natriumchloride. De geringe zoutconcentratie van KCl en NaCl in de oplossing is, zooals uit latere bepalingen bleek, niet van in-

vloed op het oplosvolume van andere, daarin aanwezige electrolyten.

Tabel 6 geeft naast de specifieke volumina van de oplossingen der complexe cobaltverbindingen, de moleculaire oplosvolumina.

De concentraties zijn weer uitgedrukt in millimolen per liter.

Het moleculair oplosvolume geven wij in cc.

Tabel 6.

Moleculaire Oplosvolumina van de isomere
complexe Cobaltverbindingen.

t = 29°.92 C.

	Concentratie	Spec. volume	Mol. opl. vol.
Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃	4.20	1.00378 ³	121.4
	4.46	1.00376 ¹	123.9
	4.763	1.00363 ⁶	125.3
	5.107	1.00367 ⁵	123.0
[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] Cl	5.236	1.00364 ²	126.1
	5.236	1.00363 ⁰	124.0
	5.236	1.00362 ⁰	122.1
[Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄] K	4.208	1.00355 ⁵	135.6
	4.51	1.00350 ⁸	137.9
[Co(NH ₃) ₆] Cl ₃	5.23	1.00357 ³	126.1
	5.27	1.00357 ³	127.3
	4.76	1.00363 ⁶	125.3
[Co(NO ₂) ₆] Na ₃	2.029	1.00375 ⁸	128.9
	3.145	1.00345 ⁹	132.4
	4.03	1.00321 ¹	131.0

We vinden dus gemiddeld als waarde voor het moleculair oplosvolume der verbinding van de samenstelling $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]_2$:

als niet-electrolyt (voor twee grammoleculen) $2 \times 123.4 = 246.8$ cc.,

als binair monovalent electrolyt $124.1 + 136.7 - 27.5$ (mol. opl. vol. van KCl) = 233.3 cc. en

als binair trivalent electrolyt $126.2 + 130.6 - 52.5$ ($3 \times$ mol. opl. vol. van NaCl) = 204.4 cc.

Hier treedt dus een duidelijk verschil in electrostrictie op, dat we hier wel aan de lading mogen toeschrijven. Wanneer we aannemen, dat het volume van de isomeren, afgezien van hun lading, hetzelfde is, hoe ook de splitsing in de twee deelen zij, kan het effect van de lading zelf, dus de electrostrictie, hier gevonden worden.

Voor de éénwaardige ionen bedraagt deze gemiddeld de helft van het verschil tusschen de moleculaire oplosvolumina van niet-electrolyt en binair monovalent electrolyt = $\frac{246.8 - 233.3}{2} = 6.8$ cc.

Deze waarde komt overeen met de door DRUDE en NERNST¹⁾ gevondene. Voor de driewaardige ionen bedraagt deze gemiddeld de helft van het verschil tusschen de moleculaire oplosvolumina van niet-electrolyt en binair trivalent electrolyt = $\frac{246.8 - 204.4}{2} = 21.2$ cc.

¹⁾ DRUDE en NERNST, Z. physik. Chem. **15**, 79 (1894).

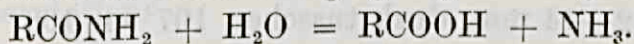
HOOFDSTUK III.

DE CONTRACTIE BIJ DEN OVERGANG VAN ZUURAMIDEN IN DE OVEREENKOMSTIGE AMMONIUMZOUTEN.

1. *Inleiding.*

Ten gevolge van het opnemen van een molecuul water gaan ongedissocieerde zuuramiden over in de ammoniumzouten van de overeenkomstige vetzuren. De electrolytische dissociatie van het zout zal verantwoordelijk zijn voor de electrostrictie, maar ook het opnemen van een molecuul water door het zuuramide zal met een volumeverandering gepaard gaan. TROMP¹⁾ heeft deze laatste op de volgende manier uit de specifieke volumina van de componenten berekend:

Hij schreef de reactie-vergelijking als volgt:



Hij kon het specifiek volume van het opgenomen water berekenen uit de specifieke volumina van het onderkoelde zuuramide, het azijnzuur en het vloeibare ammoniak (onder druk). Dit specifiek volume bedraagt voor het formamide, acetamide en propionamide respectievelijk 1.48, 1.95 en 1.97. Voor de optredende moleculaire dilatatie bij de vorming van de ammoniumzouten der vetzuren vinden we dan achtereenvolgens:

8.6 cc. 17.1 cc. en 17.5 cc.

¹⁾ S. T. J. TROMP, Proefschrift, Utrecht 1922; Rec. trav. chim. **41**, 279 (1922).

Deze wijze van berekenen, waarbij alle volume-effecten, die bij de reactie optreden, teruggebracht worden tot de volumeverandering van het opgenomen water is zeer bedenkelijk. Daarom hebben we de hier berekende dilatatie dan ook niet voor dit doel gebruikt. (Zie verder pag. 41).

2. De gebruikte Praeparaten.

Mierenzuur, werd twee maal gefractionneerd en de fractie, die bij 108°C. constant overging, namen wij in gebruik.

Azijnzuur fractionneerden wij drie maal; de fractie, die tusschen 117° en 117°.5 C overging, vertoonde na drie maal uitvriezen een smeltpunt > 16°.2 C.

Propionzuur („Kahlbaum") werd een keer gefractionneerd bij 141°C.

Formamide destilleerden wij twee maal in vacuo, daarna nog een maal op dezelfde wijze en de fractie, die bij 12—14 mm. druk tusschen 107° en 108° C. overging, deed voor het onderzoek dienst.

Acetamide („Kahlbaum") Een product, dat reeds enkele keeren uit aethylacetaat omgekristalliseerd was, werd nog twee maal met een mengsel van twee deelen alcohol op een deel aether op dezelfde wijze behandeld.

Propionamide. Prof. van ROMBURGH was zoo welwillend ons uit de verzameling van het Organisch Chemisch Laboratorium een praeparaat ter beschikking te stellen, dat wij nog twee maal uit CHCl_3 omkristalliseerden.

Ammoniak-oplossing werd verkregen door een oplossing van ammoniumsulfaat (p. a.) met natronloog te ver-

warmen en de hieruit verdreven ammoniak in gedestilleerd water op te vangen.

3. *Methodiek en Resultaten.*

De door ons gebruikte oplossingen van de ammoniumzouten verkregen wij door bij een oplossing van ammoniak in water een aequivalente oplossing van de betreffende vetzuren te brengen. Van beide oplossingen was de normaliteit bekend, zoodat bij neutralisatie ook de sterkte van de ontstane oplossing berekend kon worden (een noemenswaardige fout bij het bepalen van de concentratie wordt niet gemaakt, wanneer men de volumeverandering tengevolge van de neutralisatie verwaarloost).

Wij bereidden ook oplossingen van ammoniumacetaat door inwegen van het zuivere praeparaat.

In Tabel 7 zijn de waarden vermeld, die we gevonden hebben voor het specifiek volume van de oplossing en voor de moleculaire oplosvolumina (in cc.) van de daarin opgeloste stoffen.

0.10	1.0000	20.72	Ammonium-
0.20	1.0079	21.96	Acetate
0.30	1.0158	23.20	
0.40	1.0237	24.44	
0.50	1.0316	25.68	
0.60	1.0395	26.92	
0.70	1.0474	28.16	
0.80	1.0553	29.40	
0.90	1.0632	30.64	
1.00	1.0711	31.88	

Tabel 7.

Moleculair Oplosvolume van de Zuuramiden en van de Ammoniumzouten van de overeenkomstige Vetzuren in waterige Oplossing.

	Concentratie	Specifiek vol.	Mol. oplosvol.
Formamide	50.81	1.00396 ⁵	38.23
	55.36	1.00393 ⁹	38.33
	87.57	1.00373 ⁰	38.49
Ammoniumformiaat	26.46	1.00383 ⁵	44.98
	38.42	1.00360 ⁹	44.83
	38.42	1.00360 ⁹	44.83
	40.06	1.00358 ⁹	45.08
	60.18	1.00321 ⁴	44.96
Aceetamide	33.10	1.00421 ⁹	56.19
	34.60	1.00420 ⁵	55.93
	41.59	1.00419 ⁷	56.31
	43.11	1.00418 ⁷	56.29
	106.9	1.00394 ⁶	55.80
Ammoniumacetaat	25.75	1.00386 ²	59.59
	31.86	1.00374 ⁷	60.41
	39.20	1.00359 ²	59.59
	45.14	1.00353 ⁷	60.06
	51.84	1.00338 ⁸	59.44
Propionamide	37.05	1.00417 ⁵	69.43
	40.17	1.00415 ⁶	69.26
	42.26	1.00414 ²	69.15
Ammoniumpropionaat	25.40	1.00388 ¹	74.16
	25.40	1.00387 ⁷	74.06
	48.34	1.00337 ¹	74.03

De verandering van het moleculair oplosvolume met de concentratie ligt zoowel bij de zuuramiden als bij de ammoniumzouten binnen de proeffouten. Voor de berekening van de contractie nemen we het gemiddelde van de gevonden waarden. Voor het moleculair volume van het opgenomen water nemen we 18.1 cc. aan. We vinden dan met behulp van de gegevens der vierde kolom van Tabel 8 de optredende contracties bij den overgang van de zuuramiden in de ammoniumzouten.

Tabel 8.

Contractie bij den Overgang van de Zuuramiden in de Ammoniumzouten in waterige Oplossing.

	φ (in cc.) Ammonium- zouten	φ (in cc.) Zuuramide + Water	Contractie in cc.
Formamide	44.9	56.5	11.6
Aceetamide	59.8	74.2	14.4
Propionamide	74.1	87.4	13.3

De hier optredende contracties komen overeen met de waarden, door DRUDE en NERNST¹⁾ gevonden voor de zwak gedissocieerde zuren (± 12 cc.).

WALDEN²⁾, LEVI en CARRARA³⁾ hebben ook reeds de volumeverandering in aethylalcoholisch milieu bepaald.

Berekenen we nu uit de specifieke volumina van oplossingen van aceetamide en van ammoniumacetaat in aethylalcohol het moleculair oplosvolume, dan vinden we de

¹⁾ DRUDE en NERNST, Z. physik. Chem. **15**, 79 (1894).

²⁾ WALDEN, Z. physik. Chem. **60**, 87 (1907).

³⁾ LEVI en CARRARA, Gazz. chim. Ital. **30**, II, 208 (1900).

waarden in Tabel 9 vereenigd. De alcohol werd enkele dagen met CaO in een kolf met opstijgenden koeler gekookt, daarna in dampvorm over fijn verdeeld CaO geleid (de buis, die het CaO bevatte, hielden wij met een electriche verwarmingsplaat op $\pm 100^\circ$ C.) en nog eens gefractionneerd.

Tabel 9.

Specifieke Volumina van Oplossingen van Aceetamide en Ammoniumacetaat in Aethylalcohol en hun moleculair Oplosvolume.

$$t = 29^\circ.97 \text{ C.}$$

	Conc.	Spec. volume	Mol. oplosvol. (in cc.).
Aceetamide	47.01	1.27928 ⁹	54.86
	60.39	1.27895 ⁸	55.15
Ammoniumacetaat	34.53	1.27864 ⁰	55.65
	40.35	1.27834 ¹	56.26
	43.70	1.27817 ³	56.33

Uit de gemiddelde waarden van de moleculaire oplosvolumina vinden we dan de in Tabel 10 vermelde contracties.

Tabel 10.

Moleculaire Contractie bij den Overgang van Aceetamide in Ammoniumacetaat (in aethylalcoholische oplossing).

$$t = 29^\circ.97 \text{ C.}$$

	Mol. oplosvol. (in cc.)	Contractie (in cc.)
Ammoniumacetaat	56.1	17.0
Aceetamide + water	73.1	

Nemen we in plaats van 18.1 cc. de waarde, door TROMP berekend voor het moleculair volume van het opgenomen water, dan vinden we een contractie, die aanzienlijk grooter is.

In aethylalcohol blijkt dus een grootere contractie dan in water op te treden. Ook door LEVI en CARRARA¹⁾ werd voor LiCl en KJ in alcoholisch milieu een kleiner moleculair oplosvolume (in één geval zelfs was het negatief; zie Tabel 1. pag. 10) waargenomen. Ofschoon de dissociatie in alcohol kleiner is en dus een minder contraheerende werking verwacht mag worden, zal waarschijnlijk de grootere contractie veroorzaakt zijn door het verschil in compressibiliteit der beide oplosmiddelen.

¹⁾ LEVI en CARRARA. Garz. chem. Ital. **30**, II, 208 (1900).

HOOFDSTUK IV.

HET GEDRAG VAN ZILVERPERCHLORAAT IN OPLOSSING,

1. *Inleiding.*

Zilverperchloraat is een van de weinige anorganische zouten, die zoowel in water als in een indifferent medium als benzol goed oplosbaar is. In water gedraagt het zich als een zeer sterk electrolyt en hydrolyse vindt hier niet plaats. Uit de bepalingen van het geleidingsvermogen, door NERNST en LOEB¹⁾ verricht, volgt, dat zilverperchloraat bij de door ons gebruikte concentratie van 20 millimol per liter bijna totaal in ionen is gedissocieerd.

Het zout is buitengewoon hygroscopisch, zoodat de manipulatie hiermee veel zorg vereischt. Het afwegen voor de bepaling van het specifiek volume geschiedde in een dilatometer, die van een ingeslepen glazen stop voorzien was.

Bij het vullen van den dilatometer met het oplosmiddel werd de glazen stop vervangen door een andere, waaraan een buis van ongeveer 10 cm. lengte gesmolten was, die het mogelijk maakte met behulp van een pomp het glazen vat te evacueeren en op de reeds vroeger (pag. 25) beschreven wijze den bol met de oplossing te vullen.

¹⁾ NERNST en LOEB, Z. physik. Chem. **2**, 948 (1888).

2. *De gebruikte Praeparaten.*

Het zilverperchloraat werd bereid volgens de methode, die HILL¹⁾ hiervoor heeft aangegeven.

200 gram zilvernitraat losten we op in 500 cc. water en voegden 500 cc. van een oplossing van kaliumhydroxyde, die eenige overmaat bevatte, toe. Het ontstane neerslag werd afgezogen, gewasschen met gedestilleerd water en gevoegd bij een overmaat van een 60 %-ige perchloorzuuroplossing. De oplossing was, nadat ze eenigen tijd op een waterbad was geweest, nog niet geheel helder. We filtreerden haar om het nog onopgeloste zilveroxyde en het aanwezige zilverchloride te verwijderen.

Ten einde verontreiniging door stof uit de lucht te voorkomen, vond het uitdampen plaats in een droogstoof, die op ongeveer 100°C. gehouden werd. Bij de vorming van de eerste kristallen koelden wij de vloeistof af, bevrijdden de ontstane kristalbrij door afzuigen in een Goochkroes van de nog aanwezige moederloog en droogden bij ongeveer 115°C. in een droogstoof. Hierna werd het verkregen product nog twee keer uit benzol omgekristalliseerd.

De zilverbepaling van het op deze wijze verkregen praeparaat leverde 51.86 en 51.92% (theor. 52.03%). De benzol was verkregen uit een thiopheenvrij product. Dit werd gefractionneerd en gedroogd op P_2O_5 en opnieuw over P_2O_5 gedestilleerd. Wij destilleerden nogmaals en fractionneerden deze droge benzol bij 80°.1—80°.2 C. Den verkregen standaard-voorraad bewaarden we in een flesch van bruin glas, die voorzien was van chloorcalcium-buizen

¹⁾ HILL, J. Am. Chem. Soc. **43**, 257 (1921).

en een hevel om het aftappen onder uitsluiting van waterdamp uit de lucht mogelijk te maken.

3. *Metingen en Bespreking der Resultaten.*

Voor het specifiek volume van de benzol vonden wij de volgende waarden :

$$v_{40}^{29^{\circ}.97} = 1.15283^6$$

$$1.15282^8$$

$$1.15282^9$$

$$\text{gemiddeld : } 1.15283^1.$$

Het specifiek volume van water bij dezelfde temperatuur ($29^{\circ}.97$ C.) bedraagt 1.004337.

In de volgende tabel zijn de waarden vermeld, die verkregen werden voor het moleculair oplosvolume van zilverperchloraat in water en in benzol.

Tabel 11.

Moleculair Oplosvolume
van Zilverperchloraat in Water.

$$t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$$

Conc. (millimol. p.L.)	Specifiek vol.	Mol. oplosvol. (in cc.)
23.86	1.00042 ³	44.2
25.57	1.00011 ⁴	43.1
36.30	0.99843 ³	45.3

Tabel 12.

Moleculair Oplosvolume van Zilverperchloraat in Benzol.
 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Conc. (millimol. p.L.)	Specifiek vol.	Mol. oplosvol. (in cc.).
23.84	1.14699 ⁵	25.6
24.74	1.14678 ⁵	25.9
30.00	1.14545 ⁰	24.3

We hadden voor het moleculair oplosvolume van zilverperchloraat in benzol een veel grootere waarde verwacht, daar hier ten gevolge van de afwezigheid van ionen de contractie van het oplosmiddel niet buitengewoon groot zou kunnen zijn.

Het omgekeerde is echter het geval; in de waterige oplossing, waar totale dissociatie van het zout optreedt, is de moleculaire contractie ongeveer 19 cc. kleiner.

Twee factoren kunnen hierbij een rol spelen:

1. De grootte van het eigen-volume van het zilverperchloraat,
2. De contractie van het oplosmiddel.

Uit het onderzoek van HILL¹⁾ over het gedrag van zilverperchloraat in benzol volgt, dat er waarschijnlijk een evenwicht optreedt tusschen AgClO_4 , $(\text{AgClO}_4)_2$ en $(\text{AgClO}_4)_3$.

In alle geval vindt er polymerisatie plaats, hetgeen meestal met een verkleining van het volume gepaard gaat.

¹⁾ HILL, J. Am. Chem. Soc. **43**, 262 (1921).

De sterke neiging van AgClO_4 voor benzol blijkt wel uit het bestaan van een moleculaire verbinding dezer beide stoffen, die in vasten toestand beneden 145°C . bekend is. Het water kan met het zilverperchloraat een monohydraat vormen, dat reeds bij 43.1°C . uiteenvalt.

Drs. L. J. J. BOGERS heeft volgens de methode van ANDREAE het specifiek volume van $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ en $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bepaald.

Berekenen we met behulp van de door hem verkregen gegevens de optredende contractie van deze verbindingen bij de vorming uit haar componenten, dan verkrijgen we de volgende resultaten :

Contractie bij de vorming van $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Moleculair volume van benzol bij 30°C . = 89.98 cc.

Moleculair volume van AgClO_4 bij 30°C . = 53.50 cc.

Som = 143.48 cc.

Moleculair volume van $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.. = 123.86 cc.

Moleculaire contractie bij de vorming van

$\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ = 19.62 cc.

Contractie bij de vorming van $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Moleculair volume van water bij 25°C . = 18.06 cc.

Moleculair volume van AgClO_4 bij 30°C . = 53.50 cc.

Som = 71.56 cc.

Moleculair volume van $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bij

25°C = 70.60 cc.

Moleculaire contractie bij de vorming van

$\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 0.96 cc.

Hieruit zien we dus, dat ook in de vaste verbindingen de moleculaire contractie van het benzolaat ongeveer 18 cc. grooter is dan die van het hydraat.

De zeer veel grootere compressibiliteit van de benzol zal hiervan natuurlijk wel een der oorzaken zijn.

Uit dit voorbeeld blijkt wel duidelijk, dat niet alleen ten gevolge van het sterke electrisch veld der ionen groote contracties kunnen optreden, maar dat de moleculaire krachten ook in staat zijn zeer belangrijke volumeveranderingen teweeg te brengen.

Het Gedrag van Water in Benzol.

Bij de bepaling van het specifiek volume van benzol wekte het eenige bevreemding, dat benzol, die niet met groote zorg gedroogd was, een grooter soortelijk volume vertoonde dan het van alle sporen vocht bevrijde product.

Ten einde dit nauwkeurig na te gaan werd droge benzol gedurende eenigen tijd in een thermostaat bij 25°C. met water geschud. Van de verkregen oplossing bepaalden we het specifiek volume bij 29°.97 C. en hiervoor vonden we de volgende waarden :

$$V_{40}^{29.97} = 1.15290^4$$

$$1.15291^7$$

$$1.15290^8$$

DRS. A. H. MEYLING heeft bij verschillende temperaturen de oplosbaarheid van water in benzol bepaald. Hij leidde de aan water verzadigde benzol in dampvorm over watervrij calciumchloride en vond uit de gewichtstoe-

neming de verzadigingsconcentratie. Bij 25°C. bedraagt deze 67.8 mg. per 100 gr. oplossing. Berekenen we nu met behulp van deze data het specifiek volume van het water, daarbij aannemende, dat de meng-regel geldt, dan vinden we 1.15.

Uit de vriespuntsbepalingen van SIDGWICK¹⁾ en de oplosbaarheidswaarden, door HILL²⁾ gevonden, blijkt, dat water zich in deze verdunde concentraties monomoleculair gedraagt. In de inleiding hebben wij het werk van verschillende auteurs vermeld, die allen tot de onderstelling komen, dat het monohydrol een kleiner volume dan zijn polymeer zal bezitten en we hiervoor dus een waarde kleiner dan 1 mogen verwachten.

De abnormale dilatatie, die hier optreedt en die, zooals uit de tabellen van KREMANN³⁾ blijkt, niet voorkomt bij andere vloeistoffen dan water, kan natuurlijk ook veroorzaakt worden door verschuiving van het associatie-evenwicht in benzol. Hierop werd reeds door BAKER⁴⁾ gewezen, die het verschil in gedrag van uiterst intensief gedroogde benzol en van het product, dat nog sporen water bevatte, toeschreef aan de dissocierende werking van de aanwezige watermoleculen. Door SMITS⁵⁾ is bij N₂O₄ een dergelijke invloed van sporen water op het associatie-evenwicht experimenteel gevonden.

BAKER verwachtte ten gevolge van het drogen een volume-effect te moeten waarnemen. Hij vulde een

¹⁾ SIDGWICK, J. Chem. Soc. **117**, 1340 (1920).

²⁾ HILL, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1151 (1923).

³⁾ KREMANN, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, Leipzig 1928, pag. 173.

⁴⁾ BAKER, J. Chem. Soc. **121**, 568 (1921).

⁵⁾ SMITS, J. Chem. Soc. 2657 (1926).

dilatometer met benzol en voegde hieraan phosphor-pentoxyde toe; zelfs nadat de vloeistof een jaar hiermee in aanraking geweest was, werd geen volumeverandering waargenomen.

MALI¹⁾ geeft naar aanleiding van het werk van BAKER en SMITS een verklaring voor de verschuiving van het evenwicht. Hij beschouwt de watermoleculen als een soort katalysator, die in staat is de opgenomen stralingsenergie aan de omringende benzol-moleculen af te geven, zoodat het mogelijk is, dat deze op zichzelf kunnen bestaan en minder neiging tot complexvorming vertoonen. Ten gevolge van deze afneming der associatie zal het specifiek volume toenemen en dit zou een waarschijnlijke verklaring voor de waargenomen abnormale mengvolumeverandering kunnen zijn.

¹⁾ MALI, Phil. Mag. (7) 5, 609 (1928).

HOOFDSTUK V.

ELECTROSTRICTIE EN DRUK.

1. *Inleiding.*

In de algemeene inleiding is vermeld, dat het specifiek volume van water bij verscheidene drukken en temperaturen door BRIDGMAN¹⁾ is bepaald. De V-T-curven vertoonen bij toeneming van den druk een verschuiving van het minimum, maar tegelijkertijd treedt vervlakking van de curve op. Bij ongeveer 2500 atmosferen is het minimum, dat bij 1 atmosfeer bij 4°C. ligt, verdwenen. Zeer recente bepalingen, door TAMMANN en JELLINGHAUS²⁾ verricht, doen zien, dat reeds bij 1500 atmosferen geen sprake meer is van een abnormaal gedrag in de dichtheid. Zelf trekt BRIDGMAN geen conclusies uit zijn resultaten, maar met eenigen grond mogen we aannemen, dat de afwijkende eigenschappen van water ten gevolge van den uitwendigen druk veranderd zijn. Een verklaring hiervoor is het aannemen van twee molecuulsoorten, die met elkaar in evenwicht zijn, dus een pseudo-binair evenwicht tusschen het monohydrol en zijn polymeer, van welke laatste de associatiegraad en de molecuul-grootte onbekend zijn.

¹⁾ BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **47**, 441 (1912).

²⁾ TAMMANN, u. JELLINGHAUS, Z. anorg. allgem. Chem. **174**, 225 (1928).

In de inleiding zagen we, dat het zeer aannemelijk was, dat de dissociatie van het polyhydrol gepaard gaat met een volumevermindering, zoodat ten gevolge van een uitwendigen druk (volgens het principe van beweeglijk evenwicht van VAN 'T HOFF-LE CHATELIER), het evenwicht verschoven zal worden naar den kant van den monomeren vorm.

De onderstelling, dat de electrostrictie in waterige oplossing voor het grootste deel toe te schrijven is aan de vorming van enkelvoudige moleculen, wordt bevestigd door de volumeverandering, die plaats vindt bij menging van water en alcohol.

Bij kleine alcohol-concentratie, dus bij aanwezigheid van veel water, zal betrekkelijk veel polyhydrol bestaan. Het effect, dat de uitwendige druk hier dan heeft, is veel grooter dan in het geval, dat meer van den monomeren vorm aanwezig is, dus bij grooter alcohol-concentratie. Bij vermeerdering van den druk zal dan de volumeverandering des te meer afnemen, naarmate de concentratie van den alcohol kleiner is. Door A. L. TH. MOESVELD¹⁾ zijn nauwkeurige compressibiliteits-coëfficiënten van water en mengsels van water en alcohol bepaald, die ons in staat stellen de specifieke volumina bij verschillende drukken tot 1500 atmosferen te berekenen.

In Tabel 13 is de mengvolumeverandering vermeld in cc. per 100 gram mengsel.

¹⁾ MOESVELD, Z. physik. Chem. **105**, 442 (1923).

Tabel 13.

Volumeverandering bij Menging van Water en Alcohol
bij verschillende Drukken.

$t = 25^{\circ}.00 \text{ C.}$

Conc. Alcohol in gew. procenten	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
5	0.55	0.24	0.12	0.05
10	1.07	0.67	0.44	0.32
20	2.23	1.58	1.19	0.95
40	3.77	2.95	2.50	2.16
50	3.92	3.15	2.68	2.40

We zien dus, dat met toeneming van den druk de meng-volumeverandering afneemt.

Ook bij electrolyten zal de mengvolumeverandering met toeneming van den uitwendigen druk sterk afnemen. Het eigen-volume van het ion zal niet sterk beïnvloed worden door een druk van 1500 atmosferen, want uit de berekeningen van WEBB¹⁾ volgt, dat in de naaste omgeving van het Na-ion reeds attractiekrachten heerschen, die we vergelijken kunnen met drukken van ongeveer 40000 atmosferen, zoodat de 1500 atmosferen, die nog hierbij komen, weinig verandering in den toestand zullen brengen.

Specifieke volumina van electrolyt-oplossingen zijn bij hogere drukken niet bekend. Wel zijn in de literatuur compressibiliteitscoëfficiënten hiervan te vinden, maar voor hooger drukken dan 300 atmosferen is geen materiaal aanwezig.

¹⁾ T. J. WEBB, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2589 (1926).

We hebben ons ten doel gesteld de genoemde compressibiliteitscoëfficiënten voor een aantal oplossingen nauwkeurig te bepalen.

De gebruikte apparaten stelden ons in staat nog metingen bij 1500 atmosferen uit te voeren en ook reeds bij dezen druk mogen we aannemen, dat het evenwicht tusschen het poly- en monohydrol sterk naar den kant van den monomeren vorm verschoven is. Deze onderstelling wordt nog versterkt door het werk van TAMMANN en JELLINGHAUS¹⁾.

2. De Toestellen.

De apparaten, die gebruikt worden voor het bepalen der compressibiliteiten van de electrolyt-oplossingen kunnen in twee categorieën verdeeld worden:

A. Toestellen voor het meten en constant houden van de temperatuur.

B. Toestellen voor het verkrijgen en meten van den druk.

A. *Toestellen voor het Meten en Constant houden van de Temperatuur.*

a. De Thermostaat (Fig. 2).

Deze bestaat uit een koperen bak B van 50 cm. hoogte en met een diameter van 34 cm., die communiceerend door middel van de buis D (wijdte 5 cm.) met het reservoir C verbonden is. C is verdeeld in 8 afdeelingen (G), waarvan er zes dienen voor het plaatsen van bussen (50 cm. hoog en 7.5 cm. wijd). Deze bussen zijn gevuld met water en dienen om de warmtecapaciteit van den thermostaat

¹⁾ G. TAMMANN u. JELLINGHAUS, Z. anorg. allgem. Chem. **174**, 225 (1928).

te vergrooten en hierdoor de nog optredende temperatuurschommelingen zoo klein mogelijk te maken. Zoowel B als C zijn gevuld met petroleum.

Het roeren in den thermostaat B geschiedt door den roerder H en door de hieronder nader beschreven inrichting. De ruimten nl., waarin de bussen met water geplaatst

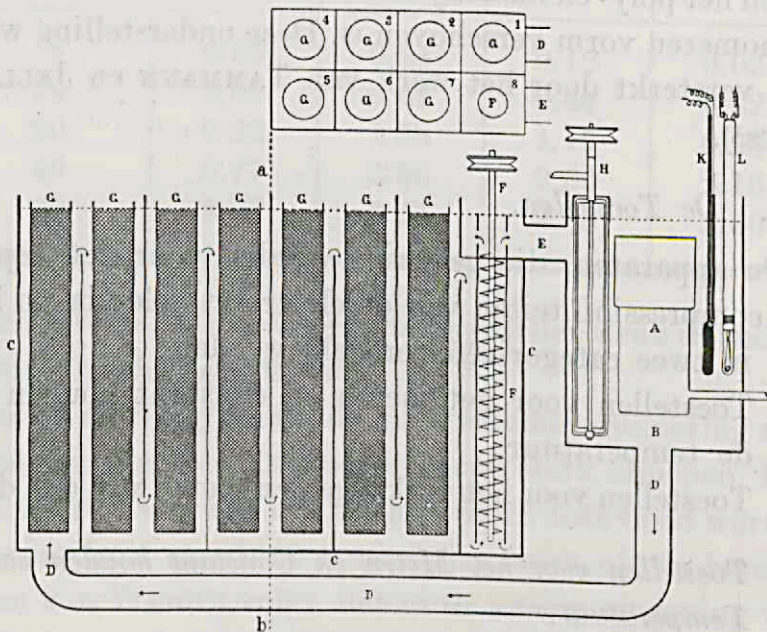


Fig. 2. De Thermostaat.

zijn, staan om de andere boven en beneden met elkaar in verbinding. Met behulp van een koperen schroef van Archimedes F (welke door een electromotor in snelle draaiing gebracht werd; ± 1000 toeren per minuut) circuleerde de petroleum uit den bak B door de buis D en langs de zes met water gevulde cylindres G. Zoowel thermostaat B als bak C zijn omgeven door een dubbelwandige houten kist, waarin zaagsel als isolatiemiddel dienst doet.

Van boven zijn B en C afgesloten met dubbelwandige houten deksels, eveneens opgevuld met zaagsel.

Warmteuitwisseling heeft ten gevolge van deze isolatie, tusschen thermostaat en omgeving bijna niet plaats.

b. *De Temperatuurregeling.*

Om de temperatuur constant te houden maakten wij gebruik van een thermo-regulator, bestaande uit een reservoir met een capillaire buis R (Fig. 3) en gevuld met kwik. In de capillair bevindt zich een platinadraad, die bij een bepaalde temperatuur, afhankelijk van den stand van den meniscus, met het kwik contact zal maken. Voor de instelling van de temperatuur dient een schroef, waarmee de platinadraad op en neer bewogen kan worden. De regulator is opgenomen in een stroomkring, waarin zich drie accumulatoren en relais 1 bevinden.

Komt tengevolge van temperatuurverhooging het contact tusschen den platinadraad en het kwik in de capillair van den regulator tot stand, dan zal relais 1 ingeschakeld worden, waardoor de platinapunten Pt in verbinding worden gebracht met het kwik Hg (voor de sluiting is slechts een stroomsterkte van 10 mA. noodig). Dit veroorzaakt sluiting van relais 2. Het weekijzeren staafje L wordt door den magneet P_s aangetrokken. Het armpje S, waaraan de koolstaaf K bevestigd is, beweegt zich naar boven en het contact tusschen K en de kern van B is verbroken. De hoofdstroom (220 Volt), die de lamp (16 kaars kooldraadlamp) voedt, is hierdoor uitgeschakeld en de temperatuur zal ten gevolge van het uitgaan van de gloeilamp dalen.

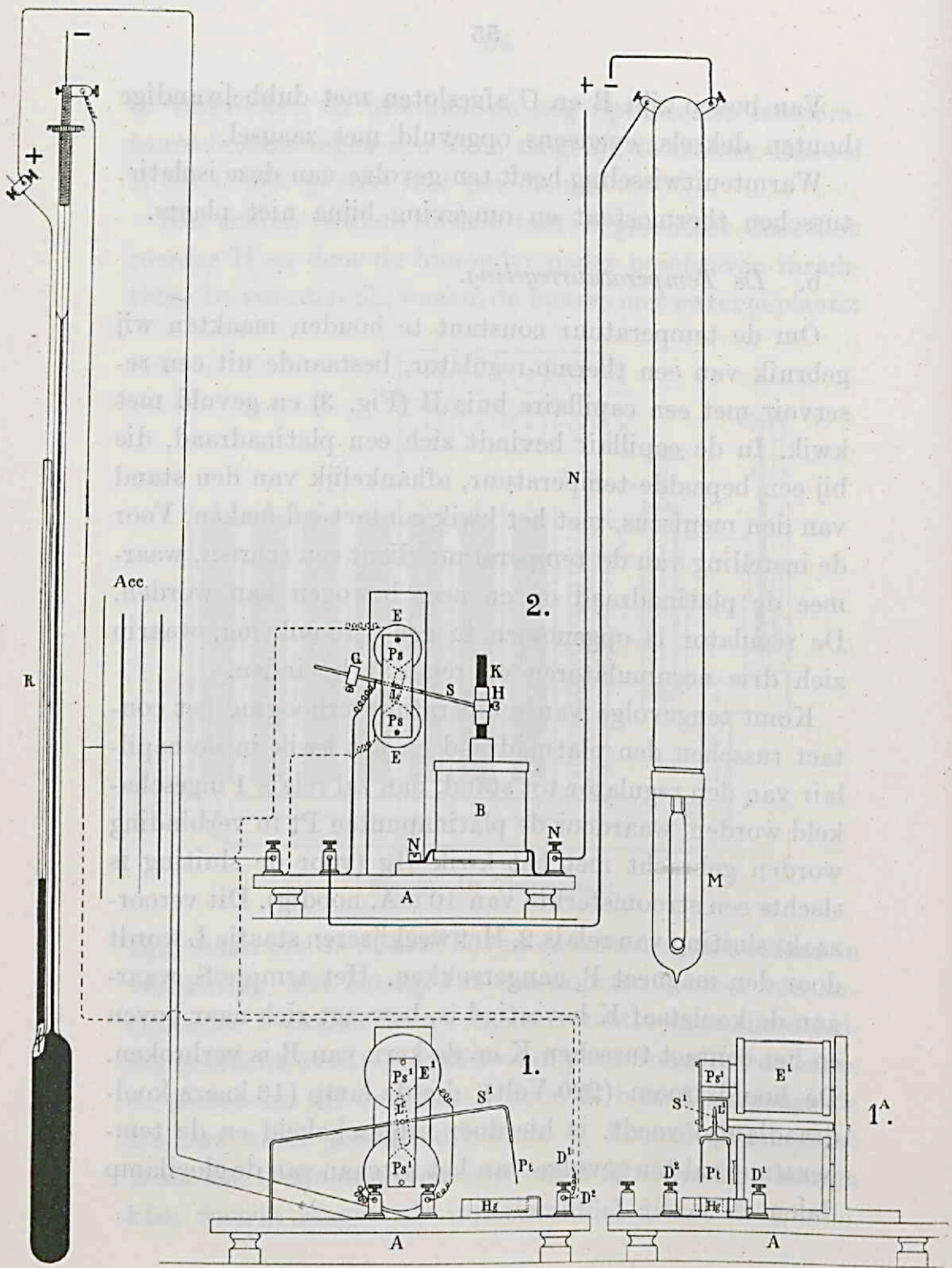


Fig. 3. Schakeling van de Temperatuur-regeling.

Bij daling van de temperatuur zakt de kwikmeniscus in de capillair van den regulator R, waardoor het contact tusschen platinadraad en het kwik verbroken wordt. Relais 1 en 2 worden stroomloos, de hoofdstroom wordt ingeschakeld en de gloeilamp gaat branden. De kaarssterkte van de lamp moet zoodanig gekozen worden, dat de ontwikkelde warmte slechts een langzame temperatuurstijging veroorzaakt. Op deze wijze is het mogelijk de temperatuur binnen nauwe grenzen constant te houden.

c. *De Thermometer.*

Wij maakten gebruik van een thermometer volgens BECKMANN, die in 0.01° verdeeld was. We vergeleken dezen met een normaal-thermometer, gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin.

B. *Toestellen voor het Verkrijgen en het Meten van den Druk.*

a. *De Perspomp.* (Fig. 4).

Deze was, evenals de compressiebom en de drukbalans, waarover nader, vervaardigd door de firma SCHÄFFER en BUDENBERG in Magdeburg-Buckau.

De olie uit het reservoir der pomp wordt met behulp van de handpomp in een stalen kamer samengeperst. Deze staat door middel van kranen met het olie-reservoir (B), met de pomp (C) en met de compressiebom in verbinding. Is kraan B gesloten, dan kan met behulp van de handpomp een druk tot 400 atmosferen verkregen worden.

Wil men hogere drukken bereiken, dan sluit men kraan C en draait aan het wiel, dat zich voor de stalen kamer bevindt. Met behulp van een schroef met zeer kleinen

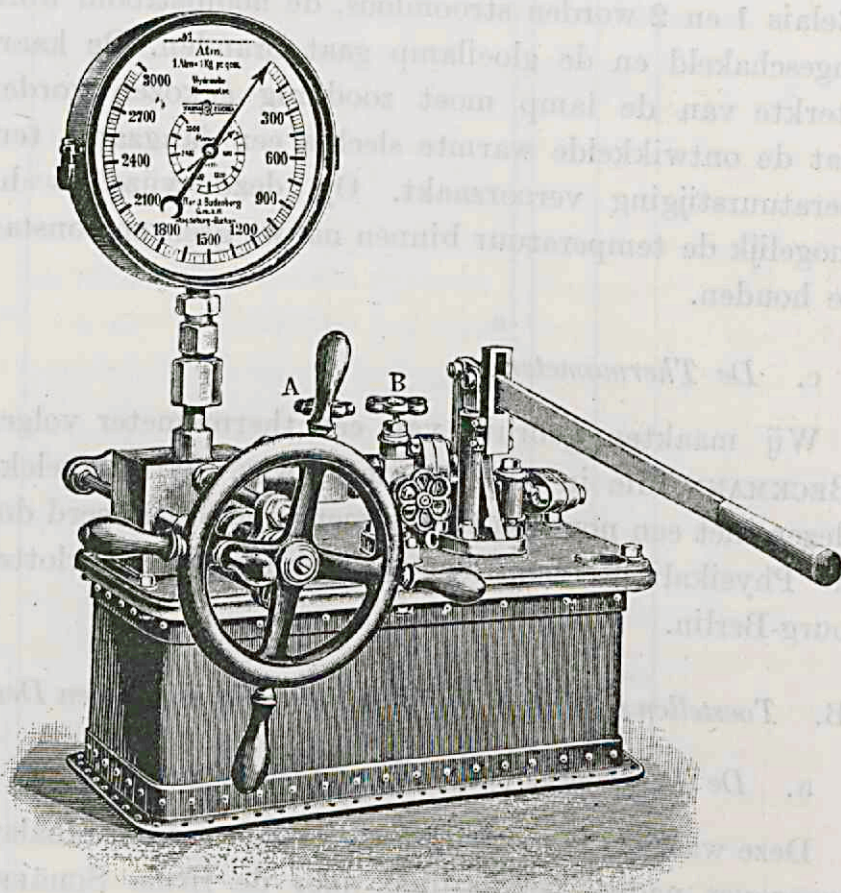


Fig. 4. De Perspomp.

gang kan men een stalen zuiger in de kamer persen en is men in staat den druk tot 1500 atmosferen op te voeren. Het aflezen van den druk geschiedt op een manometer, waarop verdeelingen van vijf atmosferen zijn aangebracht; 1 atmosfeer kan nog goed geschat worden. Ter vermindering

van parallaxis bij het aflezen, is onder de schaalverdeeling een spiegel aangebracht.

b. *De Compressiebom.* (Fig. 5).

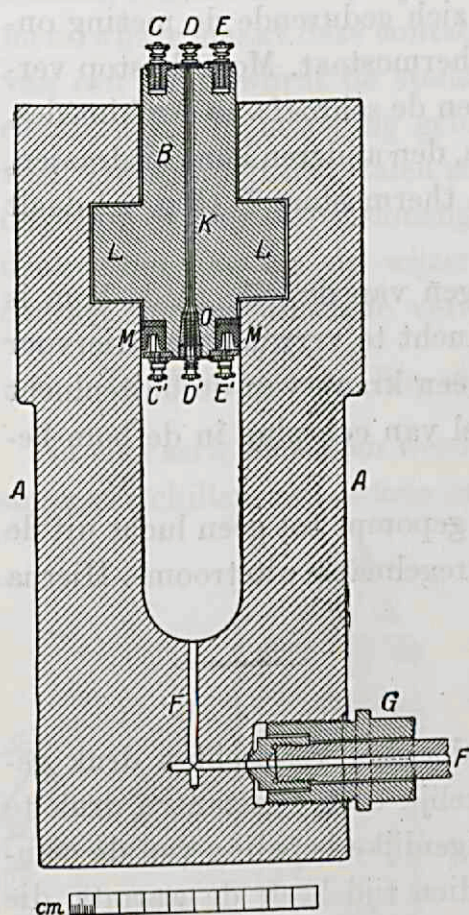


Fig. 5. *De Compressiebom.*

De plaats, waar de electrolyt-oplossingen aan druk onderworpen worden, is de compressiebom. Ze bestaat uit een stalen mantel A van 30 cm. hoog en 14 cm. doorsnede. De opening is 18 cm. diep en 4 cm. wijd. Ze is door middel van twee ijzeren stangen aan een houten dwarsbalk bevestigd. De verbinding met de perspomp gaat door middel van de stalen capillair F, die met de plug G in de bom bevestigd is. De bajonetsluiting van de bom bestaat uit twee vleugels L, die bij draaiing over een hoek van 90° door de daarvoor bestemde openingen kunnen glijden.

De bomstop is van onderen voorzien van een lederen manchet M, die bij hogere drukken een uitstekende sluiting vormt; beneden 100 atmosferen treedt vrij aanzienlijk lekkage op.

De beide platinadraden, die de koperen pinnetjes C' en E' verbinden met de klemmen C en E op de bomstop, gaan door de doorboringen van de glaskralen, waarmee het kanaal K opgevuld is.

De geheele bom bevindt zich gedurende de meting onder de petroleum van den thermostaat. Moet de stop verwijderd worden, dan laat men de schroef van Archimedes, die in den bak C opgesteld is, den anderen kant uitdraaien, waardoor het niveau in den thermostaat B (Fig. 2.) daalt en de bomstop vrij komt.

Bij het onder druk brengen van de olie in de bom is het noodzakelijk eerst alle lucht te verwijderen. Hiervoor dient een leiding, die door een kraan van de buitenlucht is afgesloten en door middel van een plug in de bom bevestigd is.

Met de handpomp wordt gepompt tot geen lucht uit de kraan treedt en de olie hier regelmatig uitstroomt. Hierna sluit men de kraan.

c. *De Piëzostaat.*

Is de compressiebom onder den vereischten druk gebracht, dan is het noodzakelijk dien constanten druk te houden, aler men tot de eigenlijke bepaling van de compressibiliteit overgaat. In dien tijd heeft de warmte, die ontwikkeld wordt bij het op druk brengen van den inhoud der bom, gelegenheid af te vloeien.

Ten einde automatisch den druk constant te houden, was aan de schroef, die den stalen zuiger in de compressiekamer drukt, een kamwiel bevestigd, dat door middel van een electromotor in beweging gebracht kan worden. In de

glazen plaat voor den manometer is een alhidade, voorzien van een grafietstift, bevestigd. Men stelt de alhidade zoo in, dat deze bij een druk, die iets lager ligt dan de vereischte, contact maakt. Bij het terugloopen van den manometerwijzer maakt deze contact met de stift. Door middel van een relais wordt de stadsstroom ingeschakeld en de electromotor in beweging gebracht. Hierdoor draait het wiel. Dit schroeft den stalen zuiger in de kamer, waardoor de olie in de bom wordt samengeperst; ten gevolge van deze drukverhooging zal de wijzer van den manometer het contact met de alhidade verbreken.

d. *De Drukbalans.* (Fig. 6).

Na elke serie metingen werd de manometer geijkt, daar soms verschillen van enkele atmosferen optreden met de

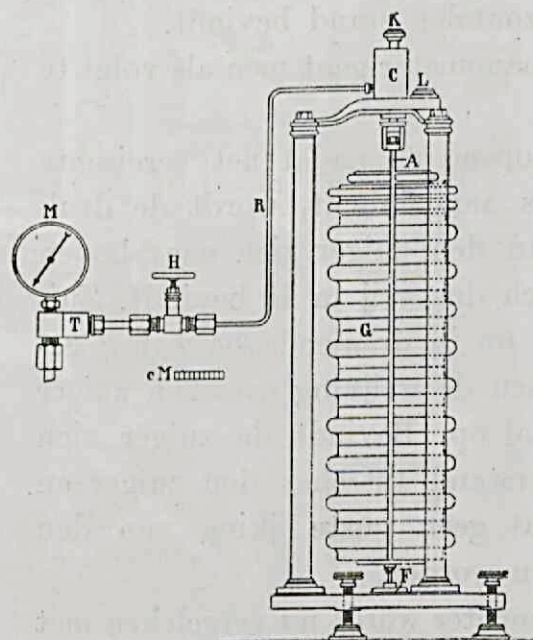


Fig. 6. De Drukbalans.

vorige vergelijking. Deze ijking geschiedt met de drukbalans (Fig. 6) voor elken druk, waarbij gewerkt was.

Het principe van de drukbalans is het volgende: In het stalen blok H is van boven een cilindrische opening geboord, die met den onderkant door een nauwere opening in verbinding staat. In de groote opening is een stalen

zuiger zeer zuiver ingeslepen. De as steekt door de nauwste onderste opening en is door middel van een schroefdraad met een staaf verbonden, die gewichten dragen kan.

Door den zijkant van het stalen blok H is een gat geboord, waarin een capillair steekt, die de verbinding tusschen de ruimte onder den zuiger en de perspomp vormt.

Daar nauwkeurig de diameter van den zuiger en die van de as bekend zijn, weet men het werkzame oppervlak (het verschil tusschen de beide doorsneden bedraagt $\frac{1}{4}$ cm²), dat den druk op de olie uitoefent. De gewichten der schijven G zijn zoo gekozen, dat ze met drukken van respectievelijk 20, 40 en 100 atmosferen overeenkomen. Een waterpas L is op het toestel aangebracht om na te gaan of dit zich in horizontalen stand bevindt.

Bij het ijken van den manometer gaat men als volgt te werk.

De kraan H wordt geopend en nadat het vereischte aantal schijven bij A is aangebracht, wordt de druk verhoogd tot de kop van den zuiger zich naar boven beweegt en de zuiger zich dus vrij in H bevindt. Zuiger met schijven worden nu in draaiende beweging gebracht; hierdoor heft men de wrijving tusschen zuiger en den wand bijna totaal op. Bevindt de zuiger zich in rust, dan is de weerstand tusschen den zuiger en den wand zoo groot, dat geen juiste ijking van den manometer kan verkregen worden.

De stand van den manometer wordt nu vergeleken met de gewichten, die de zuigerstang draagt.

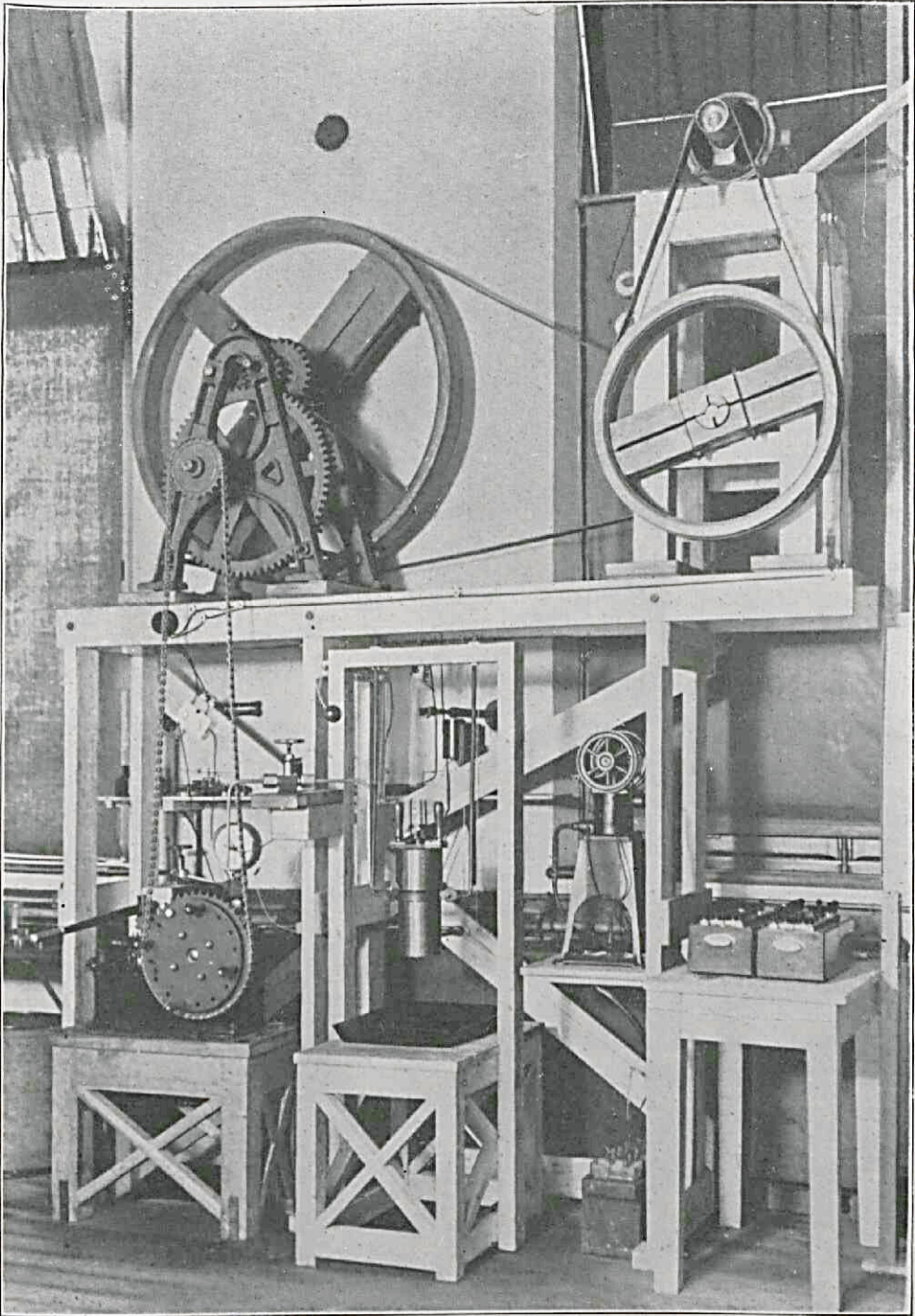


Fig. 7.

3. De Meting van de Compressibiliteit.

Reeds door TH. W. RICHARDS en STULL¹⁾ is voor de bepaling van de compressibiliteit van vloeistoffen gebruik gemaakt van een methode, volgens welke absolute waarden verkregen kunnen worden; hiervoor moet de compressibiliteitscoëfficiënt van kwik bekend zijn.

Later is het door hen gebruikte apparaat in gewijzigden vorm door ERNST COHEN en R. B. DE BOER²⁾, ERNST COHEN en A. M. VALETON³⁾ en door A. L. TH. MOESVELD⁴⁾ gebruikt voor compressibiliteitsbepalingen van verschillende vloeistoffen en het heeft ook ons goede diensten bewezen. Een korte beschrijving moge hier voorafgaan.

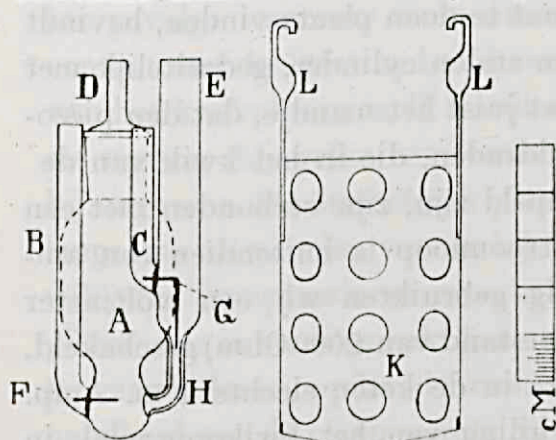


Fig. 8. De Piëzometer.

Het vat A (Fig. 8) met een inhoud van ± 13 cc. heeft van onderen een vernauwing; hieraan is door middel van een capillair H, ter wijidte van 1 mm., het zijbeen E verbonden. In de capillaire buis (in het verticale ge-

deelte) is een platina spits G aangebracht.

De platinadraden F en G zijn respectievelijk in de buisjes B en C ingesmolten. Men sluit het vaatje met een

¹⁾ RICHARDS en STULL, Carnegie Institution of Washington Publication No. 7 (1903); No. 76 (1907).

²⁾ ERNST COHEN en DE BOER, Z. physik. Chem. **84**, 41 (1913).

³⁾ ERNST COHEN en VALETON, Z. physik. Chem. **92**, 433 (1917).

⁴⁾ MOESVELD, Z. physik. Chem. **105**, 442 (1923).

zeer goed ingeslepen glazen stop, onder gebruikmaking van zoo weinig mogelijk vaseline.

Voor de plaatsing in de bom dient het ijzeren mandje K, dat door middel van de twee armpjes L aan de bomstop gehangen kan worden.

Door draaiing van de beide armpjes om de lengterichting over een hoek van 180° werd voorkomen, dat deze telkens bij het inbrengen in de compressiebom braken.

De beide beentjes B en C werden met kwik gevuld; de beide draden, die aan twee pinnetjes van de bomstop gesoldeerd zijn, kunnen hierin gedompeld worden. Om snelle temperatuur-uitwisseling¹⁾ tusschen den piëzometer en den thermostaat te doen plaats vinden, bevindt zich in de bomholte een stalen cylinder, gedeeltelijk met kwik gevuld. Hierin past juist het mandje, dat den piëzometer draagt. De geleiddraden, die in het kwik van de beentjes B en C gedompeld zijn, zijn verbonden met een accumulator. In den stroomloop is buitendien een ampèremeter (als zoodanig gebruikten wij een voltmeter met een inwendigen weerstand van 2000 Ohm) geschakeld, zoodat de stroomsterkte in de keten slechts 1 m. Amp. bedraagt en geen vervuiling van het kwikoppervlak in de capillair van den piëzometer plaats vindt.

Om metingen met dit apparaatje te verrichten, sloegen we den volgenden weg in.

Het onderste gedeelte van den piëzometer wordt met zuiver, dubbel gedestilleerd kwik gevuld. Hierop giet men de te meten electrolyt-oplossing en sluit het vaatje met de holle stop. Men kent het gewicht van de oplossing

¹⁾ Speciaal is dit van belang voor den afvoer van de compressiewarmte.

door weging van den piëzometer voor en na het vullen.

In het been E wordt gedestilleerd water gebracht. Om te voorkomen, dat nog vaste deeltjes uit de olie (wanneer het vaatje zich in de bom bevindt) het kwikoppervlak zullen verontreinigen, wordt even boven den meniscus een wattenprop aangebracht.

De beide beentjes B en C vult men met kwik en bevestigt daarna het geheel in het mandje aan de bomstop.

Deze plaatst men op de compressiebom en pompt met de handpomp tot een regelmatige oliestroom door de kraan uitvloeit, waarna deze gesloten wordt.

Een alzijdige druk wordt nu op het vaatje uitgeoefend, ten gevolge waarvan de meniscus in H zal dalen en het contact met den platinadraad verbroken wordt. De hoogte van het kwikniveau in H wordt zoo ingesteld, dat de eerste meting (bij welke het contact juist verbroken wordt) bij ongeveer 200 atmosferen plaats kan vinden. Door het langzame uitwisselen van de bij het op druk brengen ontwikkelde compressie-warmte krimpt de inhoud van den piëzometer in en dit maakt het noodig den druk geleidelijk te verminderen, opdat de meniscus in de onmiddellijke nabijheid van de platina-spits zal blijven. Na ongeveer een kwartier worden deze veranderingen zoo gering, dat verder met behulp van de automatische drukinrichting de druk gedurende drie kwartier constant gehouden kan worden, met zoo noodig eenige bijregeling tot de waarde van den druk, bij welke het contact inspeelt. Men leest den manometer af op het moment, dat contact ontstaat en de ampèremeter een uitslag vertoont; het verbreken van het contact is niet zoo scherp reproduceerbaar. Dit wordt

enkele keeren herhaald ter contrôle of de druk constant blijft.

We nemen hierna het vaatje uit de bom en reinigen het been E. Ten einde de laatste sporen olie te verwijderen, werd enkele keeren met gedestilleerd aceton omgespoeld, hierna nog eenige malen met gedestilleerd water; daarna kon een druppel kwik toegevoegd worden van zoodanig gewicht, dat een drukverhooging van ± 200 atmosferen noodig was om wederom het contact te verbreken, waarna wij de bepaling bij een hooger en druk herhaalden.

4. *Methode van Berekening.*

Om uit de gevonden waarden de compressibiliteit van de oplossing te berekenen, maken we gebruik van de door RICHARDS en STULL afgeleide vergelijking:

$$\beta = \frac{(\omega - \omega') (1 - P_1 \beta_{\text{Hg}})}{v_L D_{\text{Hg}} M (P_1 - P_2)} + \beta_{\text{Hg}} \quad (1)$$

waarin:

- β = de intermediaire compressibiliteitscoëfficiënt tusschen de drukken P_1 en P_2 ,
- ω = het gewicht van de bijgewogen hoeveelheid kwik om van den druk P_2 den druk P_1 te bereiken,
- ω' = het overeenkomstig gewicht van de bijgewogen hoeveelheid kwik als de piëzometer geheel met kwik gevuld is,
- M = het gewicht van de oplossing,
- v_L = het specifiek volume van de oplossing,
- D_{Hg} = het specifiek gewicht van kwik en
- β_{Hg} = de intermediaire compressibiliteitscoëfficiënt van kwik tusschen de drukken P_1 en P_2 .

Daar we den intermediairen compressibiliteitscoëfficiënt tusschen 0 en p atmosferen, den middelbaren, willen kennen, gebruiken we de methode van berekening van A. L. TH. MOESVELD¹⁾, toegepast op bovenstaande formule van RICHARDS en STULL.

Allereerst wordt bepaald de hoeveelheid kwik, die de piëzometer tot de contactpunt bij den platinadraad G kan bevatten in afhankelijkheid van den druk. Ten einde deze afhankelijkheid uit de waarnemingen af te leiden, wordt voor een zevental drukken, die door ongeveer gelijke intervallen gescheiden zijn, de hoeveelheid kwik in den piëzometer bepaald door bijvoeging van bekende hoeveelheden. Dan kan door rechtlijnig interpoleeren die hoeveelheid voor gelijke intervallen verkregen worden. Men leidt dan met behulp van de methode van de kleinste kwadraten de hoeveelheid kwik als functie van den druk af, zoodat we kunnen schrijven :

$$\omega' = \alpha'p - \beta'p^2 \quad (2)$$

waarin :

ω' = de hoeveelheid kwik, die moet worden toegevoegd om van 0 naar p atmosferen te komen, terwijl α' en β' constanten zijn.

Is het kwik in den piëzometer gedeeltelijk door de electrolyt-oplossing, welker compressibiliteit bepaald moet worden, vervangen, dan kunnen we hier op dezelfde manier de bijgewogen hoeveelheid kwik als functie van den druk berekenen :

$$\omega = \alpha p - \beta p^2 \quad (3)$$

¹⁾ MOESVELD, Z. physik. Chem. **105**, 442 (1923).

$\omega - \omega'$ is dus het verschil van de bijgewogen hoeveelheden kwik tusschen o en p atmosferen als de piëzometer respectievelijk met de oplossing en met kwik alléén gevuld is.

Door deze wijze van berekening valt de compressibiliteit van het glas weg.

Daar we de middelbare compressibiliteiten (intermediaire tusschen o en p atmosferen) moeten kennen, wordt P_2 in de vergelijking van RICHARDS en STULL (Zie pag. 66) nul.

Voor ω en ω' kunnen we de vergelijkingen (2) en (3) substitueeren, zoodat we den middelbaren compressibiliteitscoëfficiënt als volgt kunnen uitdrukken :

$$\beta_m = \frac{\{(\alpha - \alpha') p - (\beta - \beta') p^2\} (1 - \beta_{\text{Hg}} p)}{v_L D_{\text{Hg}} M p} + \beta_{\text{Hg}}$$

Voor de waarden van β_{Hg} maken we gebruik van de tabel van RICHARDS¹⁾, waarin de specifieke volumina van kwik onder druk vermeld zijn. Hieruit leidt men voor den middelbaren compressibiliteitscoëfficiënt van kwik bij 30°C. af :

$$\beta_{\text{Hg}} = 4.00 \cdot 10^{-6} - 0.065 \cdot 10^{-9} p.$$

De overige grootheden, die in de vergelijking optreden, zijn bekend of kunnen gemakkelijk door een experiment worden bepaald.

5. Voorbeeld van een Berekening.

Wij willen de wijze van berekening toelichten aan een bepaald voorbeeld, nl. aan de bepaling van de middelbare

¹⁾ TH. W. RICHARDS, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. **47**, 380 (1911).

compressibiliteit van een oplossing van NaCl (conc. = 1.071 %).

Het gewicht van den leegen piëzometer bedraagt 18.4318 gr.; gevuld met kwik weegt hij 200.3222 gram. Bij den begindruk bevindt zich dus 181.8904 gram kwik in het vaatje.¹⁾

In de volgende tabel zijn vermeld de hoeveelheden bijgewogen kwik en de daarbij behorende drukken, waarbij de platinapunt G met het kwikniveau juist contact maakt.

Tabel 14.

Bijgewogen Hoeveelheden Kwik en de daarbij behorende Drukken.

Druk in atm., waarbij contact gemaakt wordt.	Gewicht van de toegevoegde hoeveelheid kwik (in milligrammen).
287	52.1
475	52.3
670	52.9
870	52.4
1077	50.2
1265	53.1
1481	

We berekenen hieruit door rechtlijnige interpolatie de hoeveelheden bij te wegen kwik, die bij gelijke drukintervallen behooren. De gelijke drukintervallen worden natuurlijk zoo gekozen, dat ze zoo dicht mogelijk bij de experimenteel gevonden waarden aansluiten.

¹⁾ Het vaatje dus gevuld tot het platina-contact bij 287 atm.

Tabel 15.

Berekende Hoeveelheden bij te wegen Kwik bij gelijke Drukintervallen.

Interval π	Druk in atmosferen	Gewicht van de berekende bijbehorende hoeveelheid kwik (in milligrammen)	$\omega'_p - \omega'_{880}$
— 3	295	54.0	— 157.7
— 2	490	52.2	— 103.7
— 1	685	51.5	— 51.5
+ 1	880	49.3	+ 49.3
+ 2	1075	52.0	+ 101.3
+ 3	1270	47.8	+ 149.1

Ter vereenvoudiging van de berekening wordt de druk van 880 atmosferen als nulwaarde aangenomen, terwijl de eenheid van druk (π) 195 atmosferen bedraagt. Berekenen we nu met behulp van de methode van de kleinste kwadraten de vergelijking voor de toegevoegde hoeveelheden kwik, dan kunnen we zes vergelijkingen van de gedaante

$$\omega' - \omega'_{880} = \alpha' \pi - \beta' \pi^2$$

opschrijven.

Voor het beschouwde geval zijn deze: ¹⁾

$$- 0.1577 = - 3\alpha' + 9\beta'; \quad 0.1491 = 3\alpha' + 9\beta'$$

$$- 0.1037 = - 2\alpha' + 4\beta'; \quad 0.1013 = 2\alpha' + 4\beta'$$

$$- 0.05165 = - \alpha' + \beta'; \quad 0.0491 = \alpha' + \beta'$$

waaruit voor

¹⁾ De bijgewogen hoeveelheden kwik zijn hier uitgedrukt in grammen.

α' resp. β' volgt:

$$\alpha' = 0.0511, \quad \beta' = 0.000455$$

en dus:

$$\omega'_p - \omega'_{880} = 0.0511 \pi - 0.000455 \pi'$$

Berekenen we hiermee de bijgevoegde hoeveelheden kwik en vergelijken we deze met de gevonden waarden, dan vinden we:

gev. —157.7; —103.7; —51.5; + 49.3; + 101.3; + 149.1.
ber. —157.4; —104.0; —51.5; + 50.7; + 100.4; + 149.2.

Ten einde de bijgewogen hoeveelheid kwik als functie van den druk p , uitgedrukt in atmosferen, te verkrijgen, substitueeren we voor π de waarde:

$$\frac{p - 880}{195}$$

Bovendien wordt hierdoor het nulpunt, dat eerst bij 880 atmosferen aangenomen was, verschoven naar 0 atmosferen (de eenheid wordt weer 1 atmosfeer); zetten we ten slotte ω' voor $\omega'_p - \omega'_0$, dan wordt de vergelijking:

$$\omega' = 0.000283 \cdot 10^{-3} p - 1.20 \cdot 10^{-8} p^2$$

Bij een tweede vulling met kwik werd gevonden:

$$\omega' = 0.000282 \cdot 10^{-3} p - 1.13 \cdot 10^{-8} p^2$$

Op dezelfde manier gaan we te werk als een gedeelte van het kwik door de electrolyt-oplossing, welke compressibiliteitscoëfficiënt bepaald moet worden, vervangen is.

De piëzometer was gevuld met 10.8955 gram NaCl-oplossing. De bijgewogen hoeveelheden kwik en de daarbij behorende drukken zijn in Tabel 16 vermeld.

Tabel 16.
Bijgewogen Hoeveelheden Kwik en de daarbij behorende Drukken.

Druk, waarbij contact gemaakt wordt.	Gewicht van de toegevoegde hoeveelheid kwik (in grammen).
238	
432	1.0967
626	1.0467
818	0.9684
1012	0.9188
1206	0.8660
1401	0.8211

Hieruit vinden we door interpolatie de toe te voegen hoeveelheden kwik voor gelijke drukintervallen, die zoo nauw mogelijk aansluiten bij de experimenteel gevondene.

Tabel 17.
Berekende Hoeveelheden bij te wegen Kwik voor gelijke Drukintervallen.

Interval π	Druk in atmosferen	Gewicht van de berekende bijbehorende hoeveelheid kwik.	$\omega_p - \omega_{820}$
— 3	238		
	432	1.0967	— 3.1167
— 2	626	1.0467	— 2.9200
— 1	820	0.9733	— 0.9733
+ 1	1014	0.9241	+ 0.9241
+ 2	1208	0.8655	+ 1.7896
+ 3	1402	0.8165	+ 2.6061

We vinden nu weer op overeenkomstige wijze als bij de kwikvulling het geval was, de zes vergelijkingen:

$$\begin{aligned} - 3.1167 &= - 2\alpha + 9\beta; & + 2.6061 &= 3\alpha + 9\beta \\ - 2.0200 &= - 2\alpha + 4\beta; & + 1.7896 &= 2\alpha + 4\beta \\ - 0.9733 &= - \alpha + \beta; & + 0.9241 &= \alpha + \beta \end{aligned}$$

Hieruit wordt op de bekende manier de volgende vergelijking verkregen:

$$\omega_p - \omega_{820} = 0.9531 \pi - 0.02840 \pi^2.$$

Zetten we ω in plaats van $\omega_p - \omega_{820}$, dan gaat de vergelijking door substitutie van π door $\frac{p-820}{194}$ over in:

$$\omega = 0.006151 p - 0.755 \cdot 10^{-6} p^2.$$

Berekenen we hieruit de toegevoegde hoeveelheden kwik en vergelijken we deze met de gevonden waarden, dan vinden we:

$$\begin{aligned} \text{gev. :} & - 3.1167; & - 2.0200; & - 0.9733; & + 0.9241; \\ & + 1.7896; & + 2.6061. & & \\ \text{ber. :} & - 3.1149; & - 2.0198; & - 0.9815; & + 0.9247; \\ & + 1.7926; & + 2.6037. & & \end{aligned}$$

Vullen we tenslotte ω' en ω , die we bepaald hebben respectievelijk voor de kwik- en voor de electrolyt-vulling als functie van den druk p , in de vergelijking van RICHARDS en STULL in, dan vinden we hieruit de middelbare compressibiliteit:

$$\beta_m = 43.96 \cdot 10^{-6} - 5.28 \cdot 10^{-9} p.$$

6. *De Middelbare Compressibiliteit van Electrolyt-oplossingen.*

A. *Inleiding.*

Ten einde het gedrag van electrolyten in oplossing onder druk na te gaan, kozen we zouten, die ionen van verschillende waardigheid geven.

Zoo zijn achtereenvolgens de compressibiliteiten bepaald van oplossingen, die resp. de volgende electrolyten bevatten: $K_4Fe(CN)_6$, $MgSO_4$, $NaCl$, KCl , $RbCl$, $CsCl$ en KJ . Ook van oplossingen van ammoniumacetaat en van acetamide zijn volumemetingen onder druk verricht.

De concentratie aan opgeloste zouten bedroeg nooit minder dan 0.5%. Bij grootere verdunningen wordt, tengevolge van de onvermijdelijke proeffouten, het onderscheid met water te gering.

De bepalingen van den compressibiliteitscoëfficiënt voerden we in den regel zoo uit, dat de duplo-bepalingen in verschillende piëzometers plaats vonden, zoodat we er ons van konden vergewissen, of het glas onzer piëzometers thermische nawerking vertoonde, hetgeen zich zou hebben moeten uiten in afwijkingen tusschen de bepalingen, met de verschillende piëzometers uitgevoerd.

In de eerste maand, dat de piëzometers in gebruik waren en dus de meeste kans bestond, dat zij de gevreesde nawerking zouden vertoonen, werden ze enkele malen gecontroleerd door er de compressibiliteit van water mede te bepalen.

Na enkele weken bleek de nawerking te zijn opgehouden en gaven beide instrumenten goed overeenstemmende waarden.

B. *De gebruikte Praeparaten.*

Natriumchloride, „Kahlbaum geschmolzen z. Analyse” werd nog één maal uit water omgekristalliseerd en gedroogd bij 180°C.

Kaliumchloride, „Kahlbaum p.a.” droogden wij bij dezelfde temperatuur.

Kaliumjodide, „Merck p. a.” Een gravimetrische jodiumbepaling gaf als resultaat 76.40 en 76.43 % (ber. 76.45 %).

Magnesiumsulfaat, „Merck p.a.” werd één maal uit water omgekristalliseerd en in een platinakroes op een ringbrander gedroogd.

Rubidiumchloride, „de Haën p.a.” droogden wij in een platina-kroes op een ringbrander.

Caesiumchloride, „de Haën p.a.” spectroscopisch zuiver, werd gedroogd in een platinakroes op een ringbrander.

Prof. ORNSTEIN was zoo welwillend om ons uit de verzameling van het Fysisch Laboratorium zowel RbCl als CsCl ter beschikking te stellen.

C. *Bereiding van de Oplossingen en tabellarisch Overzicht der berekende Compressibiliteiten.*

De oplossingen werden verkregen door inweging van het zout en van het oplosmiddel.

De concentraties zijn uitgedrukt in grammoleculen per liter en in gewichtsprocenten per 100 gram oplosmiddel.

In de volgende tabellen zijn, naast de compressibiliteitscoëfficiënten als functie van den druk, de middelbare compressibiliteiten voor drukken van resp. 0; 0-500; 0-1000; 0-1500 atmosferen vermeld.

Tabel 18.

Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van
 $K_4Fe(CN)_6$ -oplossingen.

$t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Piëzo- meter	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
			0	0-500	0-1000	0-1500
	0	45.10.10 ⁻⁶ — 5.58.10 ⁻⁹ p	45.10	42.31	39.52	36.73
B	0.8453	{ 44.60.10 ⁻⁶ — 5.55.10 ⁻⁹ p	44.54	41.78	39.04	36.28
C		{ 44.48.10 ⁻⁶ — 5.46.10 ⁻⁹ p				
C	1.676	43.91.10 ⁻⁶ — 5.34.10 ⁻⁹ p	43.91	41.24	38.57	35.90
B	6.659	{ 40.19.10 ⁻⁶ — 4.68.10 ⁻⁹ p	40.10	37.79	35.48	33.17
C		{ 40.01.10 ⁻⁶ — 4.56.10 ⁻⁹ p				

Tabel 19.

Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van
 $MgSO_4$ -oplossingen.

$t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Piëzo- meter	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
			0	0-500	0-1000	0-1500
B	1.114	{ 43.86.10 ⁻⁶ — 5.39.10 ⁻⁹ p	43.98	41.28	38.27	35.87
B		{ 44.10.10 ⁻⁶ — 5.43.10 ⁻⁹ p				
B	2.180	{ 43.21.10 ⁻⁶ — 5.40.10 ⁻⁹ p	43.22	40.51	37.79	35.08
B		{ 43.23.10 ⁻⁶ — 5.46.10 ⁻⁹ p				
B	4.113	{ 41.08.10 ⁻⁶ — 4.80.10 ⁻⁹ p	41.14	38.78	36.34	33.94
B		{ 41.20.10 ⁻⁶ — 4.80.10 ⁻⁹ p				

Tabel 20.
Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van
NaCl-oplossingen.
 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Piëzo- meter	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
			0	0-500	0-1000	0-1500
B	0.400	$44.58.10^{-6} - 5.44.10^{-9}p$	44.58	41.86	39.14	36.42
B	0.538	$44.41.10^{-6} - 5.34.10^{-9}p$	44.41	41.74	39.07	36.40
A B	1.071	$\left\{ \begin{array}{l} 43.87.10^{-6} - 5.22.10^{-9}p \\ 43.96.10^{-6} - 5.28.10^{-9}p \end{array} \right.$	43.91	41.29	38.66	36.03
A A	2.000	$\left\{ \begin{array}{l} 43.08.10^{-6} - 5.00.10^{-9}p \\ 43.17.10^{-6} - 5.07.10^{-9}p \end{array} \right.$	43.13	40.61	38.09	35.57
A A	4.147	$\left\{ \begin{array}{l} 41.75.10^{-6} - 4.82.10^{-9}p \\ 41.80.10^{-6} - 4.94.10^{-9}p \end{array} \right.$	41.77	39.33	36.89	34.45

Tabel 21.
Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van
KCl-oplossingen.
 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Piëzo- meter	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
			0	0-500	0-1000	0-1500
C B	1.000	$\left\{ \begin{array}{l} 44.25.10^{-6} - 5.37.10^{-9}p \\ 44.23.10^{-6} - 5.38.01^{-9}p \end{array} \right.$	44.24	41.55	38.86	36.17
B B	2.687	$\left\{ \begin{array}{l} 43.00.10^{-6} - 5.00.10^{-9}p \\ 43.13.10^{-6} - 5.07.10^{-9}p \end{array} \right.$	43.06	40.54	38.03	35.51
B C	5.233	$\left\{ \begin{array}{l} 41.83.10^{-6} - 4.91.10^{-9}p \\ 41.72.10^{-6} - 4.86.10^{-9}p \end{array} \right.$	41.77	39.33	36.89	34.44

Tabel 22.
Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van
RbCl-oplossingen. $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Piëzo- meter	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
			0	0-500	0-1000	0-1500
C B	0.5596	$\left\{ \begin{array}{l} 44.70.10^{-6} - 5.38.10^{-9}p \\ 44.54.10^{-6} - 5.34.10^{-9}p \end{array} \right.$	44.62	41.94	39.28	36.60
B C	1.1811	$\left\{ \begin{array}{l} 44.10.10^{-6} - 5.08.10^{-9}p \\ 44.24.10^{-6} - 5.27.10^{-9}p \end{array} \right.$	44.17	41.58	38.99	36.40

Tabel 23.
Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van
CsCl-oplossingen. $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Piëzo- meter	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
			0	0-500	0-1000	0-1500
B C	0.774	$\left\{ \begin{array}{l} 44.76.10^{-6} - 5.46.10^{-9}p \\ 44.60.10^{-6} - 5.42.10^{-9}p \end{array} \right.$	44.68	41.96	39.24	36.52
B C	1.556	$\left\{ \begin{array}{l} 44.21.10^{-6} - 5.21.10^{-9}p \\ 44.24.10^{-6} - 5.27.10^{-9}p \end{array} \right.$	44.22	41.60	38.98	36.36

Tabel 24.
Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van
KJ-oplossingen. $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Piëzo- meter	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
			0	0-500	0-1000	0-1500
C C	1.514	$\left\{ \begin{array}{l} 44.58.10^{-6} - 5.40.10^{-9}p \\ 44.67.10^{-6} - 5.44.10^{-9}p \end{array} \right.$	44.62	41.91	39.20	36.49
B C	2.981	$\left\{ \begin{array}{l} 44.05.10^{-6} - 5.23.10^{-9}p \\ 44.34.10^{-6} - 5.37.10^{-9}p \end{array} \right.$	44.20	41.55	38.90	36.25

D. *Bespreking der oudere Onderzoekingen.*

Reeds lang was bekend, dat de samendrukbaarheid van zoutoplossingen kleiner is dan die van water. AIMÉ ¹⁾ bepaalde met behulp van den natuurlijke druk, die op groote diepten in de zee heerscht, de compressibiliteit. Ook latere onderzoekingen van GRASSI ²⁾, JAMIN, AMAURY en DESCAMPS ³⁾ en van CAILLETET ⁴⁾ waren nog zoo onnauwkeurig, dat, ofschoon de laatste onderzoeker tot 700 atmosferen ging, veranderingen met toeneming van den druk niet konden worden waargenomen.

RÖNTGEN en SCHNEIDER ⁵⁾, die bij zeer kleine drukken hun metingen uitvoerden, bepaalden deze toch zoo nauwkeurig, dat ze wel opmerkten, dat tusschen de compressibiliteit en de concentratie geen lineaire, maar een hyperbolische betrekking bestaat.

SCHUMANN ⁶⁾, die een jaar later oplossingen van metaalchloriden onderzocht, vond, dat de afneming van den compressibiliteitscoëfficiënt met de concentratie omgekeerd evenredig was met het moleculair gewicht van de opgeloste electrolyt.

Door GILBAULT ⁷⁾ zijn het eerst nauwkeurige metingen verricht. Zijn apparatuur stelde hem echter niet in staat hooger dan 300 atmosferen te gaan.

¹⁾ AIMÉ, Ann. Chim. phys. (3) **8**, 257 (1843).

²⁾ GRASSI, Ann. Chim. phys. (3) **31**, 437 (1851).

³⁾ JAMIN, AMAURY en DESCAMPS. Compt. rend. **68**, 1564 (1869).

⁴⁾ CAILLETET, Compt. rend. **75**, 77 (1872).

⁵⁾ RÖNTGEN u. SCHNEIDER. Wied. Ann. **29**, 165 (1886).

⁶⁾ SCHUMANN, Wied. Ann. **31**, 14 (1887).

⁷⁾ GILBAULT, Z. physik. Chem. **24**, 385 (1897).

De methode, die AMAGAT ¹⁾ had aangegeven, waarbij het volume onder druk bepaald werd door het verbreken van het electrisch contact tusschen een ingesmolten platinapunt en het kwik van zijn piëzometer, werd door hem niet toegepast, maar hij verbeterde de methode door CAILLETET gebruikt.

De glazen piëzometer, die de oplossing bevatte, was voorzien van een capillair, waarin zich een met goud overdekte platinadraad bevond. Het glazen vat werd, met de capillair naar beneden, in de drukruimte geplaatst, die gedeeltelijk met kwik gevuld was, zoodat bij het aanbrenge van een uitwendigen druk het kwik in de capillair steeg en de goudbedekking van den platina-draad opgelost werd, waardoor het mogelijk was het volume van de oplossing onder druk te bepalen. GILBAULT leidde een logarithmische vergelijking af voor den compressibiliteitscoëfficiënt als functie van de concentratie van het opgeloste electrolyt. In plaats van de ware compressibiliteit bij 1 atm., waarvoor hij feitelijk de formule opstelde, nam hij de gemiddelde tusschen 0 en 300 atmosferen.

Voor de door hem gebruikte concentraties werd een zeer fraaie overeenstemming gevonden met de waarden, volgens zijn vergelijking berekend.

E. *Bespreking der Resultaten.*

Wanneer we de formule van GILBAULT toepassen op oplossingen, die niet geconcentreerder zijn dan de door ons bestudeerde, wordt de door hem in de vergelijking

¹⁾ AMAGAT. Ann. chim. phys. (6) **29**, 68 en 505 (1893).

ingevoerde constante kleiner met toeneming van de concentratie.

We mogen dan ook wel aannemen, dat in de grootere verdunningen een eenvoudig verband, zooals dat door GILBAULT aangegeven is, niet bestaat.

Door KARR ¹⁾ is langs theoretischen weg getracht een formuleering te vinden voor den compressibiliteitscoëfficiënt als functie van de concentratie.

Door een redeneering, waartegen zeer ernstige bezwaren ingebracht kunnen worden, komt hij tot de volgende eenvoudige vergelijking:

$$\beta_x = \beta_0 \frac{1}{(1 + c)^2}$$

waarin: β_x de compressibiliteit van de zoutoplossing.

β_0 de compressibiliteit van water en

c concentratie van het zout voorstelt.

Reeds uit de tabel, die hij in zijn mededeeling geeft, blijkt wel, dat de overeenstemming met de experimenteel gevonden data slechts zeer benaderend is, zoodat voor een nauwkeurige beschrijving van de veranderingen van de compressibiliteit met de concentratie deze formuleering niet deugt. Hier werd ook geen rekening gehouden met de specifieke natuur van de opgeloste stof. Ook uit onze bepalingen komt duidelijk voor den dag, dat deze een rol speelt en dat overeenstemming tusschen verschillende electrolyten niet te vinden is. Zelfs al drukt men de concentraties in plaats van in gewichtsprocenten uit in aantal grammoleculen water per 1 grammolecuul

¹⁾ KARR, Physik. Z. **26**, 465 en 737 (1925).

zout, dan blijkt nog duidelijker de beteekenis van de waardigheid van het ion, dat zich in oplossing bevindt.

7. *Het moleculair Oplosvolume onder Druk.*

A. *Inleiding.*

In de vorige hoofdstukken hebben we gezien, dat het moleculair oplosvolume van een opgeloste stof een beter inzicht geeft in de contraheerende werking van de ionen op het omringende medium dan de dichtheid of het specifiek volume van de oplossing. Daar het moleculair oplosvolume het eigen-volume van het ion is, vermindert met de electrostrictie, is dit voor ons doel uitstekend te gebruiken. Op pag. 52 hebben we de zeer waarschijnlijke onderstelling uitgesproken, dat het eigen-volume ten gevolge van den uitwendigen druk van 1500 atmosferen geen groote verandering ondergaan zal.

Daarentegen zal waarschijnlijk de electrostrictie afnemen met een zeer veel grooter bedrag dan dit bij het volume van de ionen het geval zal zijn. De toeneming van het moleculair oplosvolume met den druk zal dus een relatieve maat zijn voor de vermindering van de contraheerende werking van de lading.

B. *Wijze van Berekening.*

Op de vroeger (pag. 26) reeds vermelde manier, die afkomstig is van KOHLRAUSCH en HALLWACHS ¹⁾ kunnen we het moleculair oplosvolume uit het specifiek volume van de oplossing berekenen.

¹⁾ KOHLRAUSCH und HALLWACHS, Wied. Ann. **53**, 35 (1894).

Hiervoor geldt de betrekking:

$$\varphi = Av_0 - 1000 \frac{v_0 - v_L}{m v_L}$$

waarin:

A = mol. gewicht van het zout.

φ = mol. oplosvolume bij een zekeren druk,

v_0 = specifiek volume van water bij dien druk,

v_L = specifiek volume van de oplossing bij dien druk en

m = concentratie in grammol. *per liter* bij dien druk.

Daar mv_L een constante, dus onafhankelijk van den druk is, kunnen we de vergelijking als volgt vereenvoudigen:

$$\varphi = Av_0 - 1000 \frac{v_0 - v_L}{B},$$

waarin $B = mv_L = m'v_L'$, waarin m' en v_L' de waarden dezer grootheden bij 1 atm. zijn. Het moleculair oplosvolume, dat op deze wijze gevonden wordt, is dus gelijk aan het volume van de oplossing, die zich onder druk bevindt en 1 mol zout bevat, verminderd met het volume van het in de oplossing aanwezige water bij dien druk (zie pag. 26).

De verkregen waarde stelt dus het eigen-volume van het voor het grootste deel in ionen gesplitste electrolyt voor, verminderd met de contractie, die het oplosmiddel ondergaat.

De invloed van den druk op den dissociatiegraad van de zouten, die wij bij onze bepalingen gebruikt hebben, is buitengewoon klein (zie Tabel 91 van TAMMANN in „COHEN und SCHUT, Piezochemie kondensierter Systeme,

Leipzig 1919, pag. 272), zoodat dit niet de oorzaak zijn kan van de verandering in de contractie. Afgaande op de berekeningen van WEBB ¹⁾ over de grootte van de attractie tusschen ionen en de daaraan grenzende watermoleculen, mogen we wel besluiten, dat zeker bij meerwaardige en ook reeds bij kleine éénwaardige ionen deze een zoodanige waarde heeft, dat uitwendige drukken van ten hoogste 1500 atmosferen weinig invloed zullen uitoefenen. De optredende vermindering zal dan niet veel verschillen van het bedrag, waarmee de zouten in vasten toestand ten gevolge van een uitwendigen druk in volume afnemen.

Volgens de bepalingen van Th. W. RICHARDS en medewerkers ²⁾ bedraagt de compressibiliteit van zouten in vasten toestand niet meer dan 7.2×10^{-6} (voor RbCl); voor de meerwaardige zouten is dit bedrag nog aanzienlijk geringer.

De verandering van de contractie met den druk moet dus hoofdzakelijk worden toegeschreven aan het gedrag van het oplosmiddel, waarin ten gevolge van den uitwendigen druk evenwichtsverschuivingen plaats vinden.

C. *Tabellarisch Overzicht der moleculaire Oplosvolumina.*

In de volgende tabellen zijn naast de specifieke volumina van de oplossingen onder druk, die met behulp van de compressibiliteitscoëfficiënten berekend zijn, de daarbij behorende moleculaire oplosvolumina van de electrolyten vermeld.

¹⁾ WEBB, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2589 (1926).

²⁾ Th. W. RICHARDS, J. Am. Chem. Soc. **31**, 158 (1909); **46**, 934 (1924).

Tabel 25.

Specifiek Volume van $K_4Fe(CN)_6$ -oplossingen. $t = 29^{\circ}.97$ C.

Conc. %	Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0	0	1.00434	0.98310	0.96465	0.94901
0.8453	0.02298	0.99864	0.97778	0.95965	0.94429
1.676	0.04582	0.99314	0.97266	0.95483	0.93966
6.659	0.1881	0.96114	0.94298	0.92704	0.91332

Tabel 26.

Moleculair Oplosvolume van $K_4Fe(CN)_6$. $t = 29^{\circ}.97$ C.

Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.02298	121.5	130.3	137.4	144.3
0.04582	123.8	132.7	139.8	144.1
0.1881	131.0	140.2	147.3	152.1

Tabel 27.

Specifiek Volume van $MgSO_4$ -oplossingen. $t = 29^{\circ}.97$ C.

Conc. %	Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
1.104	0.09208	0.99323	0.97273	0.95492	0.93979
2.180	0.1843	0.98261	0.96271	0.94548	0.93091
4.113	0.3535	0.96660	0.94786	0.93147	0.91739

Tabel 28.
Moleculair Oplosvolume van MgSO_4 .
 $t = 29^\circ.97 \text{ C.}$

Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.09208	0.2	5.0	9.7	12.9
0.1843	0.9	5.8	10.3	14.2
0.3535	2.7	8.1	12.2	15.2

Tabel 29.
Specifiek Volume van NaCl -oplossingen.
 $t = 29^\circ.97 \text{ C.}$

Conc. %	Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.400	0.0683	1.00153	0.98057	0.96233	0.94682
0.538	0.0920	1.00060	0.97972	0.96151	0.94597
1.071	0.1838	0.99692	0.97634	0.95838	0.94305
2.000	0.3454	0.99054	0.97043	0.95281	0.93770
4.147	0.7094	0.97609	0.95690	0.94008	0.92566

Tabel 30.
Moleculair Oplosvolume van NaCl .
 $t = 29^\circ.97 \text{ C.}$

Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.0683	17.7	20.6	22.5	23.5
0.0920	18.1	21.4	22.3	22.5
0.1838	18.2	20.4	22.2	23.0
0.3454	18.4	20.4	21.8	22.5
0.7094	18.9	20.6	21.8	22.6

Tabel 31.

Specifiek Volume van KCl-oplossingen.

 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Conc. %	Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
1.000	0.1343	0.99804	0.97731	0.95926	0.94390
2.687	0.3649	0.98760	0.96758	0.95004	0.93500
5.233	0.7018	0.97208	0.95297	0.93622	0.92186

Tabel 32.

Moleculair Oplosvolume van KCl.

 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.1343	27.9	30.0	31.6	32.2
0.3649	28.5	30.2	31.2	31.9
0.7019	28.9	30.4	31.4	32.1

Tabel 33.

Specifiek Volume van RbCl-oplossingen.

 $t = 29^{\circ}.79 \text{ C.}$

Conc. %	Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1200 Atm.
0.5596	0.04627	1.00026	0.97928	0.96097	0.94534
1.1811	0.09810	0.99571	0.97501	0.95689	0.94135

Tabel 34.

Moleculair Oplosvolume van RbCl.

 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.04627	33.2	37.0	37.0	35.5
0.09810	33.1	36.0	37.4	36.3

Tabel 35.

Specifiek Volume van CsCl-oplossingen.

 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Conc. %	Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.774	0.04608	0.99835	0.97740	0.95917	0.94366
1.556	0.09318	0.99230	0.97166	0.95362	0.93818

Tabel 36.

Moleculair Oplosvolume van CsCl.

 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.04608	38.8	41.6	43.2	43.4
0.09318	38.8	41.7	43.1	42.6

Tabel 37.

Specifiek Volume van KJ-oplossingen.

 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Conc. %	Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
1.514	0.09178	0.99336	0.97255	0.95442	0.93898
2.981	0.1828	0.98268	0.96227	0.94446	0.92925

Tabel 38.

Moleculair Oplosvolume van KJ.

 $t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Mol p.L.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0.0918	46.3	47.5	47.8	47.5
0.1828	46.1	47.0	47.5	47.6

D. *Oplossingen van Acetamide en van Ammoniumacetaat onder Druk.*

Uit de tabellen, in het vorige hoofdstuk opgenomen, blijkt, dat bij al deze electrolyt-oplossingen het moleculair oplosvolume toeneemt bij verhoogen van den uitwendigen druk en wel des te meer, naarmate de aanwezige ionen grooter invloed op het omringende medium oefenen.

($K_4Fe(CN)_6$ > $MgSO_4$ > $NaCl$ > KCl > KJ). Alvorens de gevonden resultaten verder te bespreken (zie pag. 92) willen we eerst nog een ander geval onder de oogen zien.

Het is van belang om na te gaan, hoe de contractie zich zal gedragen bij stoffen met een minder hydrophyl karakter dan electrolyten. In Hoofdstuk III hebben we reeds gezien, dat bij den overgang van zuuramiden in de ammoniumzouten van de overeenkomstige vetzuren een volumevermindering plaats vindt, die we in hoofdzaak moeten toeschrijven aan de contraheerende werking van de ontstane ionen op het omringende oplosmiddel. Daar zoowel ammoniumacetaat als acetamide gemakkelijk in zuiveren toestand kunnen verkregen worden, werden deze beide uitgekozen om hiervan het gedrag in oplossing onder druk na te gaan.

Het was noodzakelijk bij grootere concentraties te werken dan bij vroegere bepalingen (zie pag. 38) het geval was, in verband met de geringere nauwkeurigheid in de bepaling van de specifieke volumina onder druk.

Van beide stoffen werden oplossingen bereid, die 1 grammolecuul op 300 mol water bevatten, zoodat zoowel het acetamide als het ammoniumacetaat in gelijke omstandigheden verkeerden, want beide waren door een gelijk aantal watermoleculen omringd.

De zuivering der gebruikte stoffen geschiedde volgens de methode, die hiervoor reeds vroeger aangegeven is. (zie pag. 36).

In Tabel 39 zijn de middelbare compressibilititeiten van oplossingen van acetamide en ammoniumacetaat vermeld.

Tabel 39.

Middelbare Compressibiliteitscoëfficiënten van Oplossingen van Aceetamide en van Ammoniumacetaat.

$t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Opgeloste Stof	Piëzometer	Conc. %	Middelb. compr. coëff. als Functie v. d. druk	Middelb. compr. coëff. $\times 10^6$			
				0	0-500	0-1000	0-1500
Aceetamide	B	0.1834	44.84.10 — 5.59.10 p	44.75	41.99	39.23	36.47
	C		44.66.10 — 5.46.10 p				
Ammoniumacetaat	B	0.1823	44.46.10 — 5.47.10 p	44.34	41.65	38.96	38.27
	C		44.22.10 — 5.29.10 p				

Uit de met behulp van deze data berekende specifieke volumina bij drukken van 500, 1000 en 1500 atmosferen kunnen we de moleculaire oplosvolumina bij deze drukken vinden. (Zie Tabel 40).

Tabel 40.

Specifieke Volumina van Oplossingen van Aceetamide en van Ammoniumacetaat bij verschillende Drukken

$t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
Water	1.00434	0.98310	0.96465	0.94901
Aceetamide	1.00375	0.98268	0.96437	0.94884
Ammoniumacetaat	1.00140	0.98055	0.96239	0.94692

Naast het moleculair oplosvolume van aceetamide werd ook het moleculair oplosvolume van ammoniumacetaat vermeerderd met dat van 1 mol water berekend.

Tabel 41.

Moleculair Oplosvolume van Aceetamide en van Ammoniumacetaat bij verschillende Drukken.

$t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$

Opgeloste Stof.	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
Aceetamide	56.1	55.8	55.4	55.1
Aceetamide + H ₂ O	74.2	73.5	72.8	72.2
Ammonium- acetaat	61.3	61.9	61.9	61.7
Contractie	12.9	11.6	10.9	10.5

In het volgende hoofdstuk zullen we nader op de hier vermelde resultaten terugkomen.

E. *Bespreking der Resultaten.*

In Hoofdstuk I is er reeds op gewezen, dat het eigenaardige gedrag van water (dichtheid, viscositeit, compressibiliteit enz.) moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van verschillende soorten watermoleculen, die met elkaar in evenwicht zijn. Ten gevolge van een uitwendigen druk zal de concentratie van den monomeren vorm toenemen. Hiervoor pleiten de onderzoekingen van BRIDGMAN¹⁾, die de specifieke volumina van

¹⁾ BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **47**, 441 (1912).

water onder druk bepaalde. Met toeneming van den druk verschuift het minimum, dat bij 1 atmosfeer bij 4° C. ligt, naar lager temperatuur, terwijl de V-T-curve een vlakker verloop krijgt. Bij 2500 atmosferen is het minimum totaal verdwenen en gedraagt de V-T-curve zich als die van een normale vloeistof. Zooals reeds vermeld is, vonden TAMMANN en JELLINGHAUS ¹⁾ dit normale gedrag bij 1500 atm., zoodat we met eenigen grond mogen onderstellen, dat reeds bij dezen druk het water hoofdzakelijk uit monohydrol bestaat.

Niet alleen in dichtheid onderscheidt zich monohydrol van zijn polymeer, maar ook in elektrische eigenschappen vertoonen beide vormen een verschillend gedrag. In den laatsten tijd is uit den temperatuurcoëfficiënt van de diëlectriciteitsconstante, volgens de methode, door DEBYE ²⁾ aangegeven, van waterdamp het dipoolmoment berekend.

Storingen ten gevolge van associatie treden ook in dampvorm op en maken de resultaten van dergelijke bepalingen eenigszins onzeker. JONA ³⁾ vond op deze manier voor het dipoolmoment van het watermolecuul 18.7×10^{-19} .

WILLIAMS ⁴⁾ heeft uit de verandering van de diëlectriciteitsconstante van benzol door toevoeging van water het dipoolmoment van den monomeren vorm berekend, daar hier volgens de onderzoekingen van SIDGWICK ⁵⁾ en HILL ⁶⁾ het water als monohydrol voorkomt. De waarde, die hij voor het dipoolmoment vindt, is $17.10 \cdot 10^{-19}$, hetgeen in overeenstemming is met nog ongepubliceerde resultaten van SÄNGER (volgens een particuliere mededeeling).

¹⁾ TAMMANN u. JELLINGHAUS, Z. anorg. allgem. Chem. **174**, 225 (1928).

²⁾ DEBYE, Physik. Z. **13**, 97 (1912).

³⁾ JONA, Physik. Z. **20**, 14 (1919).

⁴⁾ WILLIAMS, Physik. Z. **29**, 204 (1928).

⁵⁾ SIDGWICK, J. Chem. Soc. **117**, 1340 (1920).

⁶⁾ HILL, J. Am. Chem. Soc. **45**, 1151 (1923).

ling van Prof. DEBYE). Daar WILLIAMS gebruik maakt van oudere data voor de oplosbaarheid van water in benzol, is zijn waarde niet geheel juist. Corrigeeren we deze, met gebruikmaking van de betere cijfers door Drs. MEY-LING verkregen, dan vinden we, in fraaie overeenstemming met de oude waarde van JONA: $18.7.10^{-19}$.

Bij lager temperatuur zijn door SMYTH ¹⁾, met behulp van de formule van GANS, de dipoolmomenten van de watermoleculen in vloeibaren toestand berekend. De hiervoor gevonden waarden blijken sterk afhankelijk van de temperatuur.

De volgende cijfers zijn door hem gevonden :

$$9.9.10^{-19} \text{ bij } 4^{\circ} \text{ C.}$$

$$10.4.10^{-19} \text{ bij } 30^{\circ} \text{ C.}$$

terwijl in dampvorm bij 178° C. de waarde $19.8.10^{-19}$ berekend werd. We mogen deze toeneming beschouwen als een functie van den associatiegraad, zoodat aan den monomeren vorm, die bij hooger temperatuur in grooter concentratie voorkomt, een grooter dipoolmoment toekomt dan aan de geassocieerde moleculen.

Bevindt zich een ion in water, dus omringd zoowel door het mono- als door het polyhydrol, dan zullen de enkelmoleculen ten gevolge van hun sterkere elektrische eigenschappen in de attractiesfeer van het ion getrokken worden.

We moeten dan de onderstelling invoeren, dat hier geen terugvorming van polymoleculen plaats vindt. De evenwichtsconstante heeft dus ten gevolge van het elektrische veld van het ion een verandering ondergaan.

Het is duidelijk, dat hier geen polymoleculen zullen ontstaan, want de watermoleculen zullen met de gelijk-

¹⁾ SMYTH, Phil. Mag. **47**, 530 (1924).

namige polen door het ion worden aangetrokken, zoodat ze elkaar onderling zullen afstooten en bij deze oriëntering geen neiging tot associatie vertoonen.

De ionensfeer zal dus hoofdzakelijk uit enkel-moleculen zijn samengesteld. In de zich daarbuiten bevindende vloeistof is de concentratie van het monohydrol afgenomen, maar door nieuwe instelling van het evenwicht zal er dissociatie optreden en nalevering van enkel-moleculen plaats vinden.

Ten gevolge van deze dissociatie in de nabijheid van het ion zullen de eigenschappen van de vloeistof aanzienlijk veranderen, omdat het gedrag van het monohydrol zoo sterk van zijn polymeer verschilt (dichtheid, viscositeit, compressibiliteit). Dat er eenige overeenkomst bestaat tusschen water onder een bepaalden druk en een electrolyt-oplossing is vanzelfsprekend, want beiden bezitten een grootere concentratie van het monohydrol; maar we mogen daarom nog niet een electrolyt-oplossing beschouwen als water onder een hoogerem druk. Een oplossing, die ionen bevat, is van een zoo heterogene samenstelling, dat het onjuist is van een verhoogden binnendruk te spreken, want deze gedachtengang moet tot verkeerde gevolgtrekkingen aanleiding geven; hiervan levert het werk van DREYER¹⁾ wel het bewijs.

Zooals we reeds in de inleiding gezien hebben, gaat de dissociatie van het polyhydrol gepaard met een volumevermindering, zoodat de electrostrictie van het water voor een deel is toe te schrijven aan de volumeverandering bij de verschuiving van het evenwicht.

¹⁾ DREYER, Z. anorg. allgem. Chem. **154**, 253 (1926). Zie verder INLEIDING pag. 12.

Onder druk hadden we feitelijk een moleculair oplosvolume van de opgeloste stof verwacht, dat iets kleiner zou zijn dan wanneer die uitwendige druk niet aanwezig ware; dit zal dan ook het geval zijn bij vloeistoffen, die zich normaal gedragen of wanneer er geen groote neiging van de opgeloste stof tot het water bestaat.

Een dergelijk geval werd door ons bestudeerd bij het acetamide. Uit Tabel 41, die het moleculair oplosvolume van acetamide in water bij verschillende drukken vermeldt, blijkt, dat bij toeneming van den uitwendigen druk een geringe vermindering van het moleculair oplosvolume optreedt.

Bij het ammoniumacetaat, dat (zooals uit vroegere bepalingen bleek, zie pag. 39) een veel grooter contraheerende werking uitoefent, blijft het moleculair oplosvolume nagenoeg constant (het vertoont nog een kleine vergrooting). De grootere compressibiliteit van de ionen van het ammoniumacetaat, in vergelijking met die van de alkali-halogeniden, zal waarschijnlijk oorzaak zijn, dat van een duidelijke toeneming niet sprake is.

Het grooter worden van het moleculair oplosvolume met toeneming van den druk kunnen we verklaren door te veronderstellen, dat de evenwichtsverschuiving tusschen H_2O en $(H_2O)_x$ waarvan sprake is als er geen druk aanwezig is, hier niet meer plaats vindt. De concentratie van den polymeren vorm is ten gevolge van den op de oplossing uitgeoefenden druk buitengewoon klein geworden, zoodat een volume-effect, veroorzaakt door de dissociatie, zeer gering zal zijn.

Zooals te verwachten was, treedt zeer duidelijk de invloed van de waardigheid van het ion naar voren.

Uit Tabel 41, waarin de waarden voor de moleculaire oplosvolumina van ammoniumacetaat en van aceetamide vermeld zijn, blijkt zeer duidelijk hun verschillende invloed op het oplosmiddel. De compressibiliteiten van beide stoffen zullen niet veel van elkaar afwijken, maar hun zoo weinig overeenstemmend gedrag zal gezocht moeten worden in haar verschil in dissocierende kracht op de polymoleculen van het water.

Door TH. W. RICHARDS en CHADWELL ¹⁾ zijn de specifieke volumina van mengsels van urethaan en water bepaald. Ze gaan van de onderstelling uit, dat de volumeverandering, die bij menging van urethaan (gedacht in onderkoelden toestand) en water optreedt, nul is; het water zou dus isofluid ²⁾ met het urethaan zijn, zooals dit bij het systeem chloorbenzol en broombenzol het geval is. Zij besluiten dit uit de gelijkheid van de compressibiliteitscoëfficiënten en de zeer kleine mengwarmte (in de meeste gevallen gaat een dilatatie gepaard met een daling en een contractie met een stijging van de temperatuur; alleen bij isofluide stoffen treedt een warmte-effect niet op ³⁾). Bij menging zal dan de plaats vindende volumeverandering alleen mogen worden toegeschreven aan de dissociatie van de polymoleculen van het water.

Bij verschillende concentraties bepaalden zij de mole-

¹⁾ TH. W. RICHARDS en CHADWELL, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2283 (1925).

²⁾ Isofluid gebruikt in de beteekenis van TH. W. RICHARDS: het ontbreken van volume- en energie-verandering bij de menging.

³⁾ Zie „R. KREMANN, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe“, Leipzig 1928, pag. 173.

culaire contractie per 1000 gram water. Door extrapolatie naar 100 % urethaan, waar dus alle water als monohydrol aanwezig zal zijn, vinden zij de contractie, die optreedt als 1000 gram water (als evenwichtsmengsel van de verschillende vormen gedacht) zich omzet in den monomeren vorm. Voor het bedrag, dat vrij nauwkeurig bepaald kan worden, daar urethaan nog tot zeer groote concentratie in water oplosbaar is, vinden zij 42 cc.

Voor het specifiek volume van het vloeibare polyhydrol nemen zij dat van ijs (!). Beter is het om in analogie met andere stoffen, die zich normaal gedragen, de smeltvolume-verandering in rekening te brengen, die gemiddeld ongeveer 8 % bedraagt. (Zie hiervoor o. a. het uitvoerige onderzoek van BLOCK¹), die van een groot aantal verbindingen de smeltvolumeverandering heeft gemeten en ook de oudere data vermeldt); in dat geval zal het vloeibare polyhydrol een specifiek volume van $1.090 + 0.087 = 1.177$ bezitten.

De uitzettingscoëfficiënt van water bij 100° C. bedraagt ongeveer 0.0008, zoodat de uitzettingscoëfficiënt voor het monohydrol bij 20° C. op ongeveer 0.0009 geschat kan worden. Wordt 1000 gr. water van 0° C. op 20° C. gebracht, dan neemt het volume met 1.8 cc. toe. Indien associatie niet zou optreden, zou bij 0° C. het volume $18 - 1.8 = 16$ cc. kleiner zijn dan bij 20° C.

Bij den overgang van 1000 gram water bij 20° in het monohydrol vindt een contractie plaats van 42 c.c. Bij 0° C. zal deze $16 + 42 = 58$ cc. bedragen. De volumeverandering, die plaats vindt als 1000 gram polyhydrol,

¹) BLOCK, Z. physik. Chem. **78**, 285 (1912).

waarvan het berekende specifiek volume 1.177 bedraagt, overgaat in water van 0° C. is $1177 - 1000 = 177$ cc.

Gaat 1000 gram polyhydrol over in zijn monomeren vorm, dan is de contractie $177 + 42 = 219$ cc. en per grammolecuul is deze dus 3.9 cc.

Het percentage aanwezig polyhydrol bedraagt bij 0° C. $\frac{58}{219} \times 100 = 27$ %; bij 20° C. $\frac{42}{219} \times 100 = 19$ % en

bij 30° C. $\frac{34}{219} \times 100 = 16$ %. De volumeverandering, die

dus optreedt wanneer 1 grammolecuul water (als evenwichtsmengsel) bij 30° C. in den monomeren vorm overgaat, bedraagt $0.16 \times 3.9 = 0.62$ cc.

Voeren we de onderstelling in, dat de contractievermindering van water, ten gevolge van den uitwendigen druk, alleen mag worden toegeschreven aan de volumevermindering, die optreedt bij de dissociatie van het polyhydrol, dan is het mogelijk het aantal watermoleculen van de ionensfeer te berekenen, daarbij onderstellende, dat de watermantel van de ionen alleen uit enkel-moleculen bestaat. Extrapoleren we de berekende moleculaire oplosvolumina naar de concentratie nul, dan vinden we de waarden voor hun toeneming tusschen 1 en 1500 atmosferen. Deze zijn in Tabel 42 vereenigd.

Tabel 42.

Toeneming van het moleculair Oplosvolume (in cc.)
tusschen 1 en 1500 Atm.

$$t = 29^{\circ}.97 \text{ C.}$$

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	22
MgSO_4	12.5
NaCl	5.0
KCl	4.5
RbCl	4.0
CsCl	4.3
KJ	1.5

Daar bij de vorming van 1 mol monohydrol uit water, waarin zich beide vormen in evenwicht met elkaar bevinden, een contractie optreedt van 0.62 cc., kunnen we uit de bovenvermelde getallen het aantal grammoleculen water vinden, dat in den monomeren vorm overgaat (per mol zout).

In Tabel 43 staan de hydratatiewaarden, die we op deze wijze verkrijgen, vergeleken met de waarden, die langs anderen weg gevonden zijn.

Tabel 43.

Hydratatiewaarden per mol Electrolyt.

Opgelost Electrolyt	Uit de Electrostrictie	REMY	WASH-BURN	MANCHOT
$K_4Fe(CN)_6$	37			
$MgSO_4$	21			± 24
NaCl	8	12	12.4	11.8
KCl	7	9	9.4	8.9
RbCl	6			
CsCl	7		8.7	
KJ	3			

In kolom 3 en 4 zijn de hydratatiewaarden opgegeven, welke door WASHBURN ¹⁾, REMY ²⁾ en BABOROWSKY ³⁾ uit de bepalingen van de transportgetallen berekend zijn. Door SCHREINER ⁴⁾ en BJERRUM ⁵⁾ zijn uit de activiteitsmetingen der zouten in oplossing nog lager waarden berekend.

MANCHOT, JAHRSTORFER en ZEPTEP ⁶⁾ hebben uit de oplosbaarheidsverandering van gasen in water door toevoeging van electrolyten hydratatiewaarden gevonden, die in kolom 5 van bovenstaande tabel vermeld zijn.

¹⁾ WASHBURN, J. Am. Chem. Soc. **37**, 674 (1915).

²⁾ REMY, Die elektrolytische Wasserüberführung, Berlin (1927).

³⁾ BABOROWSKY, Z. physik. Chem. **129**, 129 (1927).

⁴⁾ SCHREINER, Z. anorg. allgem. Chem. **121**, 321 (1922) en **135**, 333 (1924).

⁵⁾ BJERRUM, Z. anorg. allgem. Chem. **109**, 275 (1920).

⁶⁾ MANCHOT, Z. anorg. allgem. Chem. **141**, 45 (1924)

Over het algemeen zijn de door ons berekende getallen kleiner dan die, welke langs anderen weg gevonden zijn. De vermindering van het eigen-volume van de zouten (we hebben dit onafhankelijk van den druk gesteld) ten gevolge van den uitwendigen druk zal een der oorzaken zijn van deze afwijking.

			37	K ₂ SO ₄
			21	MgSO ₄
11.5	12.5	12	30	MgCl ₂
10.5	11.5	9	25	KCl
			10	MgCl ₂
			5	CaCl ₂
			5	Li
			5	

in kolom 3 en 4 op de hydroscopische oplosbaarheid
 welke door Wanklyn (1887) en Harnow (1891)
 uit de bepaling van de saturatie-druk (in
 (voor zouten) en (voor) zijn nu de uitkomsten
 in kolom 5 van bovenstaande tabel worden be-
 rekend. De afwijkingen zijn zeer gering.
 Algemeen. J. Harnow, "Zouten" (1891) en de op-
 losbaarheid van zouten in water door de
 bepaling van de saturatie-druk (1891).
 die in kolom 5 van bovenstaande tabel worden bere-
 kend. De afwijkingen zijn zeer gering.
 1) Wanklyn, J. (1887) en Harnow, J. (1891).
 2) Harnow, J. (1891) en Wanklyn, J. (1887).
 3) Wanklyn, J. (1887) en Harnow, J. (1891).
 4) Harnow, J. (1891) en Wanklyn, J. (1887).
 5) Wanklyn, J. (1887) en Harnow, J. (1891).

SAMENVATTING.

Bij het oplossen van electrolyten mogen we de optredende volumeverandering voor een deel toeschrijven aan de elektrische lading van de zich in de oplossing bevindende ionen. Ten gevolge van de steeds hierbij optredende mengvolumeverandering is het moeilijk om het effect, dat alleen het gevolg is van de lading, te bepalen.

Voor ferro- en ferricyaankalium werd het verschil in contractie bepaald. Eveneens was dit het geval bij de isomere complexe cobaltverbindingen, die door intramoleculaire groepverschuiving ionen van verschillende waardigheid geven kunnen. De invloed van de lading treedt hier duidelijk op.

De overgang van de zuuramiden in de ammoniumzouten van de overeenkomstige vetzuren (hier gaat een geïoniseerde verbinding over in een electrolyt) gaat gepaard met een aanzienlijke volumevermindering, die we voor een deel mogen toeschrijven aan de lading der ionen. Voor de eerste drie termen van de vetzurreeks werd deze contractie bepaald.

Bij zilverperchloraat, dat in benzol en in water goed oplosbaar is, werd in het eerstgenoemde medium een veel grooter contractie gevonden. Hieruit blijkt dus, dat niet alleen de lading in staat is aanzienlijke volumeveranderingen te veroorzaken.

De onderstelling, dat onder druk een belangrijke vermindering van de electrostrictie zou optreden, werd voor een aantal electrolyten getoetst.

Hiervoor was het noodzakelijk, dat specifieke volumina van electrolyt-oplossingen onder druk zeer nauwkeurig bepaald werden. Een belangrijke vermindering van de electrostrictie trad bij de onderzochte oplossingen op; voor dit gedrag werd een verklaring gegeven. Uit de verkregen data berekenden we de hydratatie van de zouten en vonden aansluiting bij de op andere wijze bepaalde waarden.

STELLINGEN.

I.

De vorming van submicronen bij het oplossen is een nevenverschijnsel.

Z. physik. Chem. **138**, 85 (1928).

II.

VALLANCE heeft niet met zekerheid aangetoond, dat een overgangspunt bij ferrocyaanalkalium bestaat.

J. Chem. Soc. 1328 (1927).

III.

Bij het gebruikmaken van normaal-water als ijk-vloeistof voor het onderzoek van zeewater, zou het gewenscht zijn hiervoor water van de te onderzoeken zeeën te gebruiken.

IV.

De door REMY gevonden hydratatiewaarden zijn niet in overeenstemming met de coördinatie-theorie van Werner.

H. REMY. Die elektrolytische Wasserüberführung, Berlin 1927.

V.

De toepassing van de Tweede Hoofdwet op colloïde oplossingen, zooals door ELBERTZHAGEN geschiedt, is onjuist.

Kolloid. Z. **39**, 217 (1926).

VI.

De bewering, dat, wanneer bij een onderlinge binding van twee atomen de electronen zich hergroepeeren, de atomen in sommige gevallen daarbij overgaan in ionen, is in die gevallen niet streng bewezen.

VII.

Katalytische hydreeing van cis- en trans-aethyleen-verbindingen geeft geen zekerheid omtrent hun stereochemische configuratie.

BER. 61, 2124 (1928).

VIII.

Het is wenschelijk, dat ook hier te lande een instituut, overeenkomende met de Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Duitschland, in het leven geroepen worde.

