

Chemisch en fysisch zuivere stoffen: de oploswarmte

<https://hdl.handle.net/1874/291124>

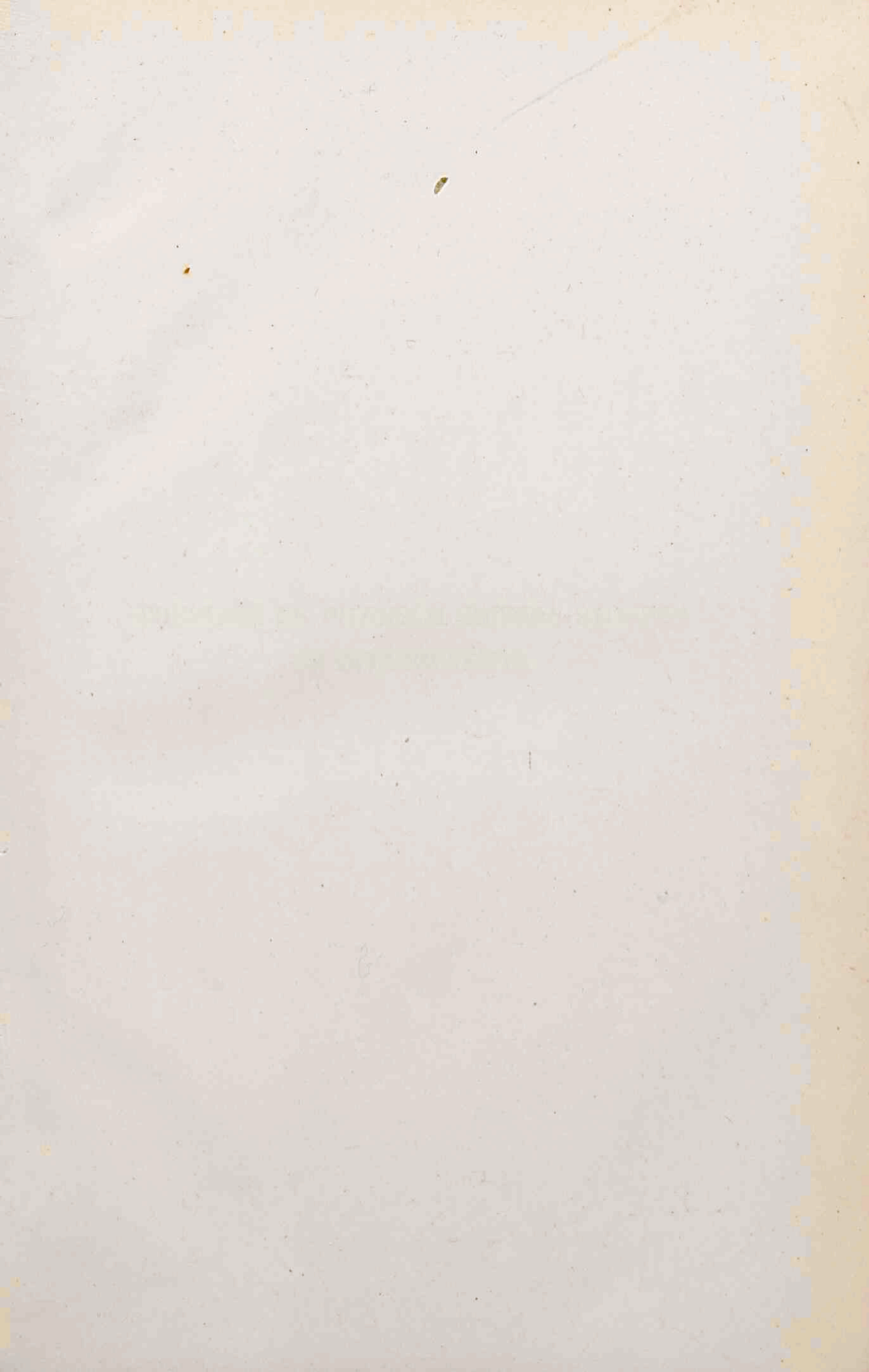
A. qu. 102, 1928.

CHEMISCH EN PHYSISCH
ZUIVERE STOFFEN

DE OPLOSARMTE

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

J. KOOY



CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN
DE OPLOSWARMTE

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3594 2956

Diss. Utrecht 1928

CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN

DE OPLOSARMTE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSI-
TEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-
MAGNIFICUS Dr. B. J. H. OVINK, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOL-
GENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 11 JUNI 1928, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN KOIJ
GEBOREN TE ALKMAAR

KEMINK & ZOON — OVER DEN DOM — UTRECHT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS
EN
AAN MIJN VERLOOFDE

VOORWOORD.

Op de eerste bladzijden van dit proefschrift past een woord van dank aan allen, die door hun onderricht mij het verschijnen ervan hebben mogelijk gemaakt.

Ik richt mij daarbij in het bijzonder tot de Hoogleeraren en Lectoren van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde.

In de eerste plaats tot U, Hooggeleerde *Cohen*, Hooggeachte Promotor. Als leerling en als assistent heb ik in Uw laboratorium gewerkt. In beide hoedanigheden heb ik veel van U geleerd. Maar meer nog, Uw waarachtig medeleven in mijn werk, dat zich zoowel in als buiten de stad in vele besprekingen, telefoongesprekken en brieven uitte, is een voortdurende steun bij den arbeid en een prikkel tot verder gaan geweest.

Ook U, Hooggeleerde *Kruyt*, dank ik voor Uw theoretisch en praktisch onderwijs.

Eerbiedig en met dankbaarheid gedenk ik de Oud-Hoogleeraren, die tijdens mijn studietijd overleden zijn.

Een groot genoegen doet het mij U, Hooggeleerde *van Romburgh*, in nog onverminderde levenskracht aan te treffen en U mijn erkentelijkheid te kunnen betuigen voor Uw lessen.

Van U, Zeergeleerde *Moesveld*, heb ik veel goeden raad mogen ontvangen. Buitendien heb ik, tijdens de afwezigheid van mijn Promotor, vele malen Uw hulp moeten inroepen om moeilijkheden bij den opbouw van mijn apparatuur op te lossen. Dat Gij daartoe steeds bereid waart, erken ik met dankbaarheid.

Tijdens mijn assistentschap bij U, Zeergeleerde *Strengers*, heb ik Uw prettige persoonlijkheid leeren waardeeren en daarnaast een goede scholing in Analyse en feitenkennis der Anorganische Chemie doorgemaakt. Hiervoor spreek ik bij dezen mijn erkentelijkheid uit.

Ten slotte dank ik allen, die bij de constructie van de toestellen en technische benodigdheden mij behulpzaam zijn geweest.

INHOUD.

EERSTE HOOFDSTUK.

	Blz.
DOEL VAN HET ONDERZOEK	1

TWEEDE HOOFDSTUK.

DE TOESTELLEN EN MEET-INSTRUMENTEN.

GEBEZIGDE NATUURCONSTANTEN	8
1. De Calorimeter met Toebehooren	8
2. Electriscbe Apparaten	12
3. Tijdmeting en Weging	16
4. Gebruikte Natuurconstanten	17

DERDE HOOFDSTUK.

GANG VAN EEN PROEF EN BEREKENING VAN DE UITKOMST

a. Afwegen van het Materiaal	18
b. In elkaar zetten van het Toestel	19
c. Meting van den Weerstand	20
d. Temperatuurregeling	22
e. Potentiaalmeting	23
f. Oplossen van het Zout	23
g. Berekening	25

VIERDE HOOFDSTUK.

DE OPLOSARMTE VAN KALIUMSULFAAT	28
1. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur	28
2. Eigen Metingen	32
a. Proeven met stabiel K_2SO_4	32
b. Proeven met metastabiel K_2SO_4	34
Samenvatting	45

VIJFDE HOOFDSTUK.

DE OPLOSARMTE VAN KALIUMNITRAAT	46
1. Eigen Metingen bij 20° C.	46
2. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur	50
3. Eigen Metingen bij 20°.5 C.	54
Samenvatting	56

ZESDE HOOFDSTUK.

DE OPLOSARMTE VAN THALLOSULFAAT	57
Samenvatting	71

ZEVENDE HOOFDSTUK.

DE OPLOSARMTE VAN KALIUMCHLORIDE	72
1. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur	73
2. Eigen Metingen	77
a. Bij 20° C.	77
b. Bij 25° C.	81
Samenvatting	81

ACHTSTE HOOFDSTUK.

DE OPLOSARMTE VAN NATRIUMCHLORIDE	82
1. Eigen Metingen	82
a. Bij 20° C.	82
b. Bij 25° C.	84
2. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur	86
Samenvatting	89

NEGENDE HOOFDSTUK.

DE VERDUNNINGSWARMTE VAN NATRIUM- NITRAAT	90
1. Eigen Metingen	91
2. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur	93
Samenvatting	95
ALGEMEEN OVERZICHT	96

HOOFDSTUK I.

DOEL VAN HET ONDERZOEK.

Marcelin Berthelot en *Ilosvay* ¹⁾ publiceerden in 1883 een verhandeling, als onderdeel van *Berthelot's* studies over het „Principe du Travail Maximum”, waarin zij het verschijnsel vaststelden, dat de oploswarmte van een aantal door hen onderzochte zouten steeds afhankelijk bleek te zijn van hun thermische voorgeschiedenis.

Zij onderzochten veertien zouten en vonden, dat de oploswarmte na het smelten minder negatief of meer positief was dan vóór die bewerking.

Misschien is het feit, dat deze merkwaardige ontdekking slechts als bijkomstigheid vermeld is, de oorzaak, dat zij zoo weinig de aandacht van de wetenschappelijke wereld getrokken heeft; misschien heeft ook de reden, dat de verklaring ervan toen nog niet algemeen gegeven kon worden, ertoe bijgedragen, om de geleerden te doen berusten in de eerst „ad hoc” gemaakte onderstelling van *Berthelot*, dat een stof tijdens het smelten naast de smeltwarmte nog warmte latent kon opnemen; naderhand door hemzelf en anderen aangevuld door als tweede mogelijkheid te opperen, dat ook een verschil in moleculairen toestand der stof een rol kon spelen.

Daar sinds 1883 onze kennis van den toestand der vaste stof sterk vooruitgegaan is en men allotropie als algemeen voorkomende eigenschap heeft leeren kennen, heb ik de proeven van *Berthelot* en *Ilosvay* herhaald. Het doel was daarbij na te gaan, of de wisselende waarden voor de oploswarmten, die zij waarnamen als zij de thermische voorgeschiedenis der zouten wijzigden, toegeschreven konden worden aan de daarbij optredende mengsels van verschillende modificaties van eenzelfde stof. Dit zou geheel in de lijn liggen van den reeds herhaaldelijk geconstateerden

1) *Ann. chim. phys.* (5) 29, 198 tot 362 (1883); zie ook *Ann. chim. phys.* (5) 12, 536 (1877).

invloed van het optreden van mengsels van allotrope vormen op de waarden van onze fysisch-chemische constanten.¹⁾

Hieronder volgt een overzicht van de resultaten, die *Berthelot* bij de veertien door hem onderzochte zouten verkreeg. De proeffout geeft hij op als 20—40 cal.

Tabel I.

Naam van het zout	Oploswarmte van het vooraf gesmolten zout — oploswarmte van het <i>niet</i> vooraf gesmol- ten zout in gramcalorieën per Mol.		
	Na het smelten.	Na 10 dagen.	Na 2 maanden.
KCl	{ + 220 + 170 + 130	+ 80	+ 20
KBr	+ 210	—	—
KI	+ 90	—	—
NaCl	+ 180	—	+ 10
BaCl ₂	+ 60	—	—
SrCl ₂	+ 160	—	0
CaCl ₂	+ 300	—	—
HgCl ₂	+ 800	—	—
HgBr ₂	+ 600	—	—
HgI ₂	+ 3000	—	—
K ₂ SO ₄	+ 300	—	0
Na ₂ SO ₄	+ 940	—	+ 480 tot + 580
K ₂ CO ₃	+ 340	—	+ 140
Na ₂ CO ₃	+ 700	—	+ 560

Zooals uit de Tabel blijkt, was de energie-inhoud van de zouten na het smelten vermeerderd, zoodat de negatieve oploswarmten kleiner, de positieve oploswarmten grooter waren geworden.

In vele gevallen had men de zouten na het smelten „abgeschreckt” door den platina smeltkroes in een grooteren kroes, met water gevuld, te plaatsen. Deze behandeling deed het verschil tusschen de oploswarmte voor en na het smelten toenemen. Verder geeft de Tabel aan, dat de verschillen der oploswarmten tusschen vooraf

1) *Ernst Cohen*, Physikalisch-Chemische Metamorphose. Leipzig 1927.

wèl en niet gesmolten praeparaten bij bewaren van het materiaal afnemen. Poederde *Berthelot* de zoutsmelten, dan daalde het verschil veel sneller tot nul.

Aanvankelijk omschreef hij ¹⁾ het verschijnsel zeer vaag als: „chaleur de fusion, retenue dans l'état solide". Maar omdat bij HgI_2 een in 't oog vallend kleurverschil vóór en na het smelten te constateeren viel, zoodat in dat geval het verschil der oploswarmten door het verschil in moleculairen toestand verklaard kon worden, merkte hij ²⁾ later op, dat deze verklaring misschien eveneens op alle andere gevallen van toepassing kon zijn.

Hoewel het onderzoek van *Berthelot* over het verband tusschen oploswarmte en thermische voorgeschiedenis het uitgebreidste is geweest, was het toch niet het eerste. *C. C. Person* ³⁾ had vroeger reeds, zij het dan ook alleen bij NaCl , ontdekt, dat de oploswarmte van „abgeschreckt" zout 90 gramcalorieën per Mol. minder negatief was, dan die van uit water omgekristalliseerd of van gesmolten en daarna *langzaam* afgekoeld zout.

Ook stelde *Person* evenals *Berthelot* vast, dat bij bewaren van het „abgeschreckte" zout dit verschil der oploswarmten tot nul afnam.

Een jaar nadat *Berthelot* zijn onderzoekingen over de veranderlijke oploswarmte gepubliceerd had, trachtte *S. U. Pickering* ⁴⁾ verband te leggen tusschen dit verschijnsel en de sterk uiteenloopende cijfers, die *J. Thomsen* ⁵⁾ en *Berthelot* ⁶⁾ voor de oploswarmte van Na_2SO_4 hadden gevonden. Terwijl *Berthelot* voor watervrij Na_2SO_4 als oploswarmte bij de concentratie 1 Mol. Na_2SO_4 op 200 Mol. H_2O bij $21.5^\circ \text{C.} + 760$ calorieën opgaf, kende *Thomsen* daaraan de waarde $- 60$ calorieën toe onder ongeveer dezelfde omstandigheden.

Om de felle critiek van *Berthelot* te ontzenuwen, herhaalde *Thomsen* zijn proeven met Na_2SO_4 en moest toegeven, dat het cijfer $- 60$ cal. onjuist geweest was tengevolge van het water-

1) Ann. chim. phys. (5) 29, 198 (1883), speciaal blz. 217.

2) Ann. chim. phys. (5) 29, 198 (1883), speciaal blz. 309.

3) Ann. chim. phys. (3) 33, 437 (1851).

4) J. Chem. Soc. 45, 686 (1884).

5) J. prakt. Chem. (2) 17, 165 (1878).

6) Compt. rend. 77, 26 (1873).

gehalte van zijn praeparaat. Maar hij onderscheidde nu twee soorten anhydrisch Na_2SO_4 . Het eerste werd bereid door het water uit het zout met 10 aq. door CaO te onttrekken en daarna zacht te verwarmen, of ook door de oplossing van het zout met 10 aq. door inkoken tot kristallisatie van het zout met 1 aq. te brengen en dan eveneens zacht te verwarmen. Dit laatste gaf een waarde voor de oploswarmte tusschen $+175$ en $+233$ cal. Geheel verschillend hiervan was Na_2SO_4 , dat gesmolten was geweest. Dit leverde een oploswarmte van $+460$ cal.

Het nu nog overblijvende verschil tusschen $+460$ cal. en $+760$ cal., de waarde door *Berthelot* gevonden, weet *Thomsen* aan de proeffouten van *Berthelot*. Laatstgenoemde echter kaatste dit verwijt naar *Thomsen* terug.

Pickering trok de conclusie, dat hier twee modificaties van Na_2SO_4 een rol hadden gespeeld. Zijn eigen onderzoekingen leerden hem, dat de eene modificatie $+57$ cal. gaf en bereid kon worden door verwarmen op temperaturen beneden 200°C . van kristalwaterhoudend Na_2SO_4 en ook door smelten, langzaam afkoelen en langdurig bij 100° — 150°C . verhitten van alle Na_2SO_4 praeparaten. De andere modificatie trad bij roodgloeihitte op en leverde $+760$ cal. Bij smelten liep dit cijfer op tot $+860$ cal., wat *Pickering* echter, in navolging van *Berthelot*, weet aan de warmte, die na het smelten nog latent in de stof was achtergebleven.

Verhitte *Pickering* het zout op temperaturen tusschen 200°C . en roodgloeihitte, dan wisselden de oploswarmten der aldus verkregen praeparaten tusschen $+571$ en $+666$ cal.

Bij K_2SO_4 zag *Pickering*¹⁾ hetzelfde verschijnsel, maar minder sterk. Voor de oploswarmte van watervrij K_2SO_4 , op 200°C . verhit, vond hij gemiddeld -6256 cal. voor 1 Mol. K_2SO_4 op 420 Mol. H_2O bij $22^\circ.8 \text{C}$.; bij roodgloeihitte ontwaterd zout gaf -6168 en -6112 cal. Wegens het kleine verschil nam *Pickering* hier niet het optreden van twee allotrope modificaties aan, maar onderstelde alleen, dat het K_2SO_4 tijdens het gloeien latente warmte had opgenomen. In een latere publicatie onderzocht hij²⁾ ook nog bij KCl , NaCl , SrCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , Na_2CO_3 en Na-acetaat.

1) J. Chem. Soc. 47, 98 (1885).

2) J. Chem. Soc. 51, 290 (1887).

of hij hier hetzelfde verschil kon constateeren tusschen de oploswarmten van zout, dat bij zoo laag mogelijke temperatuur ontwaterd en zout, dat bij een vlak onder het smeltpunt gelegen temperatuur gedroogd was. Het resultaat viel hier negatief uit.

Onder de latere onderzoekers, die zich met hetzelfde vraagstuk hebben beziggehouden, noem ik *Wilh. Ostwald*, ¹⁾ die bij het meten van de oploswarmten van gesmolten zoutparen zich eerst wilde overtuigen, dat het smelten op de componenten zelf geen invloed had.

Over „abschrecken” bij de enkele componenten spreekt *Ostwald* niet; vermoedelijk heeft hij ze langzaam laten bekoelen. Bij alle onderzochte stoffen, NaCl , KCl , Na_2CO_3 en K_2CO_3 kon hij geen verschil vóór en na het smelten constateeren.

N. Beketoff, ²⁾ die ook de oploswarmte van gesmolten zoutparen onderzocht, heeft eveneens van te voren uit water gekristalliseerd en „abgeschreckt” zout vergeleken. Hij meende inderdaad de gelijkheid der oploswarmten uit zijn proeven te kunnen afleiden.

Als laatste vermeld ik nog een der jongste onderzoekingen op dit gebied, van *J. Wüst* en *E. Lange* ³⁾, die, als onderdeel van hun uitgebreide studie over de oploswarmten der alkalihalogeniden, een afzonderlijk onderzoek instelden naar den invloed van „abschrecken” op de oploswarmte. Zij konden dezen niet constateeren.

Wanneer ik ten slotte de resultaten over abnormale oploswarmten samenvat, ligt de conclusie voor de hand, dat in vele gevallen, zooals *Berthelot* bij HgI_2 en *Pickering* bij Na_2SO_4 aangeven, een wisselende waarde voor de oploswarmte van te voren te verwachten is. Bij het omkristalliseeren, sublimeeren, smelten of „abschrecken” passeeren de onderzochte stoffen toch langzamer of sneller de bestaansgebieden van meerdere allotrope modificaties. De physische toestand van het eindproduct is dan geheel onbekend en als gevolg hiervan zal de oploswarmte een wisselende waarde bezitten.

Bij het grootste gedeelte der in Tabel I op blz. 2 voorkomende zouten is dan ook in den loop der jaren het bestaan van allotrope vormen bewezen.

1) J. prakt. Chem. (2) 25, 1 (1882).

2) Z. anorg. Chem. 40, 355 (1904).

3) Z. physik. Chem. 116, 161 (1925).

Slechts bij zeer nauwkeurige, doelbewust op stabilisatie aansturende behandeling kan men in die gevallen een scherp gedefinieerd cijfer voor de oploswarmte, resp. voor andere fysisch-chemische constanten, verwachten, dat voor die eene bepaalde modificatie geldig is.

Ook bij stoffen waarvan bekend is, dat behalve hun stabiele modificatie, een monotrope vorm kan optreden, bestaat de mogelijkheid, dat een willekeurig praeparaat nog hoeveelheden van een metastabielen vorm bevat. De bepaling der oploswarmte zal in deze gevallen dus ook wisselende uitkomsten opleveren, zooals b.v. bij CdI_2 is aangetoond. ¹⁾

Bij de overige zouten als NaCl , KCl enz., die, zoover de ervaring tot heden reikt, slechts in één modificatie bekend zijn, zou dus uit dien hoofde slechts één waarde voor de oploswarmte te verwachten zijn. Juist de onderzoekingen van *Person* en *Berthelot* hebben echter geleerd, dat ook in die gevallen nog onverwachte afwijkingen kunnen optreden, blijkbaar door de nog onvolledige hedendaagsche kennis over het optreden van allotrope toestanden.

Als een mogelijke verklaring van de afwijkingen van de normale oploswarmten na het smelten kan natuurlijk ook de chemische ontleding aangevoerd worden. Zoo wees *J. P. Wuite* ²⁾ op het feit, dat Na_2SO_4 bij het smelten op de blaasvlam SO_3 verliest en na afloop duidelijk alkalisch reageert. Daar het gevormde Natriumoxyde een grootere positieve oploswarmte heeft dan Na_2SO_4 , waaruit het ontstaan is, zal in dit geval een stijging voor de oploswarmte gemakkelijk verklaard kunnen worden; tenminste gedeeltelijk, daar zich de invloed der allotropie hierbij nog superponeren kan.

Deze gevallen zou ik zelfs geheel buiten bespreking kunnen laten, omdat een chemisch onzuivere stof geen fysische constanten kan bezitten, ware het niet, dat ik zelf in een dergelijk geval (zie K_2SO_4 , Hoofdstuk IV) bewezen had, dat de chemische ontledingsproducten *direct* slechts een kleinen, *indirect* een grooten invloed kunnen uitoefenen.

De zouten, die ik calorimetrisch onderzocht heb, zijn: K_2SO_4 .

1) *Ernst Cohen* en *A. L. Th. Moesveld*: Z. physik. Chem. 94, 471 (1920).

2) Z. physik. Chem. 86, 349 (1914).

KNO_3 , Ti_2SO_4 , KCl en NaCl . De keuze is op de volgende overwegingen geschied: De gebruikte calorimeter was alleen voor het bepalen van negatieve oploswarmten ingericht, dus was ik verplicht uitsluitend stoffen te kiezen, die aan dien eisch voldeden. Uit die stoffen koos ik eenige, waarbij het bestaan van verschillende allotrope modificaties bewezen is (K_2SO_4 en KNO_3). Daarnaast koos ik een zout, waarvoor in de literatuur een enkele aanwijzing op het bestaan daarvan te vinden is (Ti_2SO_4). Ten slotte nam ik een paar zouten, waarvoor tot heden het bestaan van allotrope vormen niet bekend is (KCl en NaCl).

Bij de vijf genoemde zouten onderzocht ik drie vraagpunten:

1°. Kan men verschil in oploswarmte constateeren tusschen praeparaten van hetzelfde zout, die thermisch verschillend voorbehandeld zijn?

2°. Welke is de reden van dat verschil?

3°. Is het waarschijnlijk, dat die afwijkingen veelvuldig voorkomen en een reden kunnen zijn, dat de in de literatuur opgegeven cijfers voor de oploswarmte van eenzelfde zout c.p. zoover uiteenloopen?

HOOFDSTUK II.

DE TOESTELLEN EN MEETINSTRUMENTEN. GEBEZIGDE NATUURCONSTANTEN.

1. *De Calorimeter met Toebehooren.*

Bij het bepalen der oploswarmten gebruikte ik den adiabatischen, electrischen calorimeter volgens *Ernst Cohen, A. L. Th. Moesveld* en *W. D. Helderman*.¹⁾ Het toestel bleef ongewijzigd; de uitvoering der proeven week hier op enkele punten af van de door hen gevolgde.

Toestel en bijbehorende electrische apparatuur staan afgebeeld in Fig. 1, 2 en 3 op blz. 9, 11 en 13.

Het principe der adiabatische calorimetrie is het eerst theoretisch aangegeven door *S. W. Holman*:²⁾ Een calorimeter wordt omringd door een bad van zoodanige temperatuur, dat zoowel voor, gedurende, als na de proef geen warmte-uitwisseling tusschen calorimeter en buitenbad plaats heeft, zoodat het calorisch effect direct en zonder correcties gemeten kan worden.

De uitvoering van dit principe bij de hier bepaalde negatieve oploswarmten is als volgt: Het water in den calorimeter, waarin zich reeds het zout, in dunwandige glazen kolfjes ingesmolten, bevindt, wordt op de temperatuur der proef gebracht, het buitenbad op zoodanige temperatuur, dat het met den calorimeter in adiabatisch verband staat. Nu voert men een gemeten hoeveelheid electrische energie zoodanig aan den calorimeter toe, dat, terwijl de kolfjes stukgestooten worden, zoodat het zout oplost, de temperatuurschommelingen zoo klein mogelijk en begin- en eindtemperatuur van den calorimeter gelijk zijn; de toegevoerde electrische energie compenseert dan juist de oploswarmte en daar de eerste

1) *Z. physik. Chem.* 112, 141 (1924).

2) *Proc. Am. Acad. Arts Sci. N. S.* 23, 245 (1896).

nauwkeurig kan worden gemeten, kan men de laatste daaruit direct afleiden.

De calorimeter X (Fig. 1) is een cilindrisch koperen vat, inwendig verguld en daarna met lak (Valspar) bestreken. Dit laatste geschiedt om de inwerking van electrolyten op het koper te voor-

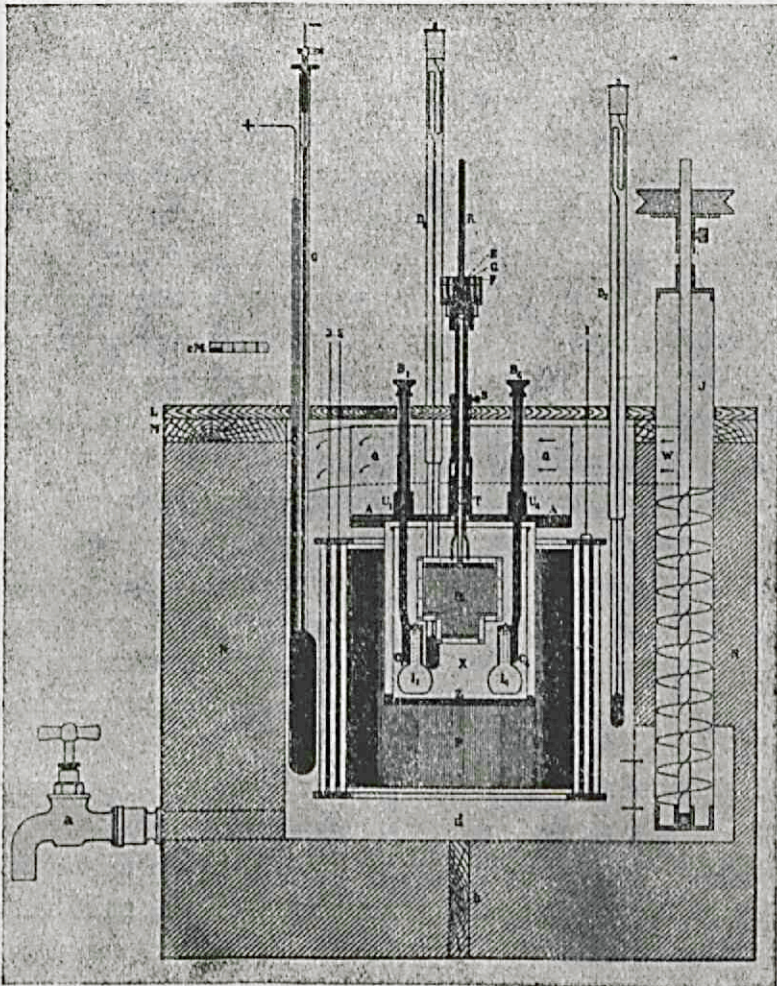


Fig. 1.

komen, die anders, ondanks de goudlaag, steeds plaats vindt. De inhoud van X is 1350 cc. De calorimeter staat op een uitgeholde, ebonieten plaat Z in een koperen cylinder, die ongeveer 3 cM. grooter doorsnede heeft. Deze cylinder dient als luchtmantel en bevindt zich in een groot reservoir d, het buitenbad, dat gevuld is

met petroleum. Op het punt, waar deze cylinder 1.5 cM. boven den bovenrand van den calorimeter uitsteekt, gaat hij over in een wijderen cylinder, door een horizontalen rand verbonden met den nauweren.

Op den rand ligt het messingdeksel AA van den calorimeter. De wijdere cylinder steekt iets boven het oppervlak van de petroleum in het buitenbad uit. De ruimte tusschen het deksel AA en het houten deksel L van het buitenbad wordt gedurende de proef geheel met watten, als isolatiemateriaal, aangevuld. De buitenwand N van het buitenbad is van hout, inwendig en uitwendig met metaal bekleed, echter zoodanig, dat tusschen deze bekleedsels een isoleerende houtlaag M aanwezig is.

De petroleum kan door den roerder, een schroef van *Archimedes*, homogeen gehouden worden. Ze wordt onderaan ingezogen en bij W bovenaan door het kanaal QQ weer in d teruggevoerd. In dit kanaal QQ is een buis aangebracht, waardoor water kan stroommen. Hiermede wordt de petroleum afgekoeld. (Deze buis is in Fig. 1 niet te zien, wel als IJZ in Fig. 3.)

Het tweedeelig weerstandsnet P kan door verbinding met den electrischen stadsstroom de petroleum opwarmen. Door verschillende combinaties tusschen de contactpunten 1, 2 en 3, waarbij de netten afzonderlijk of gecombineerd ingeschakeld worden, is het mogelijk de stroomsterkte te varieeren. Een electrische thermoregulator O kan den stadsstroom sluiten en verbreken en houdt de temperatuur van het buitenbad binnen $0^{\circ}.02$ tot $0^{\circ}.03$ constant. De temperatuur wordt op een thermometer volgens *Beckmann* D₂ afgelezen.

Het deksel A van den calorimeter (Fig. 2) draagt de vier houders C₁, C₂, C₃ en C₄ voor de kolfjes met zout, I₁, I₂, I₃ en I₄ (alleen in Fig. 1 zichtbaar), den roerder (R), die tegelijk verwarmmer (H) is en den thermometer volgens *Beckmann* D₁. De stangen K₁, K₂, K₃ en K₄ der vier houders glijden door de buisjes U₁, U₂, U₃ en U₄ van het deksel. Om warmtegeleiding langs de stangen te voorkomen, zijn deze ter hoogte van het deksel door eboniet onderbroken. De houders eindigen in cylinders, waarin de kolfjes door de veeren V₁, V₂, V₃ en V₄ vastgeklemd worden. Door een lichten druk op de knoppen B₁, B₂, B₃ en B₄ met een houten stokje kunnen de kolfjes tegen den bodem van den calorimeter stukgedrukt.

worden. Tusschen de knoppen en de buisjes U_1 , U_2 , U_3 en U_4 zijn spiraalveeren aangebracht, die de houders automatisch weer in den ouden stand terugbrengen. Buitendien is in elken houder een stift geschroefd, welke in een verticaal kanaal van het buisje glijdt, zoo-

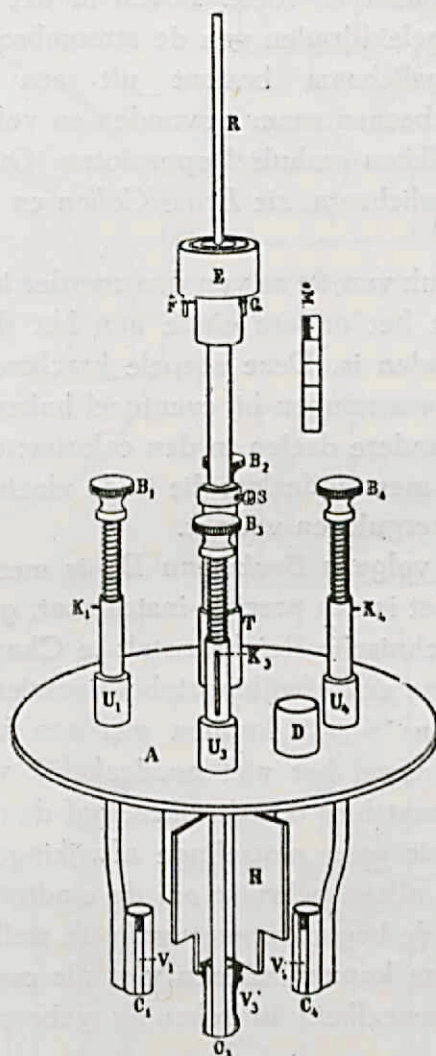


Fig. 2.

dat draaiing onmogelijk is. Dit voorkomt het ontijdig bewegen der kolfjes, waardoor deze te vroeg zouden kunnen breken.

De roerder draait in de buis T van het deksel en is op die hoogte door eboniet onderbroken. Door een lossen ring, die met de schroef S vastgezet kan worden aan R, is het mogelijk den roerder hooger

of lager te stellen. Bij E draagt deze een ebonieten blok, waarin twee concentrische gleuven F en G, die met kwik gevuld zijn. In den bodem van elk dezer gleuven is een dikke koperdraad gestoken, welke, in een glazen buisje geïsoleerd, binnen in den roerder naar het verwarmingslichaam H voert. Boven in het kwik van deze gleuven steken de geleiddraden van de stroombron.

Het verwarmingslichaam bestaat uit een manganinedraad ($\pm 24 \Omega$), op een beenen raam gewonden en volkomen geïsoleerd binnen een koperblikken omhulsel opgesloten. Over de constructie van dit verwarmingslichaam, zie *Ernst Cohen* en *A. L. Th. Moesveld*.¹⁾

Over het bovenstuk van de as van den roerder is een gummislang geschoven, die met het andere einde aan het drijfwerk van een electromotor verbonden is. Deze soepele krachtsoverbrenging verhindert een ernstig verwringen bij eventueel haken van den roerder achter een van de andere deelen in den calorimeter.

Alle koperen- en messingdeelen, die in de vloeistof in den calorimeter steken, zijn verguld en verlakt.

De thermometer volgens *Beckmann* D₁ is met een kurk in het deksel bevestigd. Het is een precisie-instrument, gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin (No. 106221) en van een afwijkingstabel voorzien. De schaal is in $1/100^\circ$ verdeeld. De $1/1000^\circ$ kunnen met een loupe gemakkelijk worden geschat. Hoewel het niet noodzakelijk was een dergelijk nauwkeurig instrument hier te gebruiken, gaf de contrôle de zekerheid, dat de capillair geen plotselinge afwijkingen vertoonde. De thermometer wordt alleen gebruikt om de eindtemperatuur zooveel mogelijk gelijk aan de begintemperatuur in te stellen en zoo noodig het kleine verschil te kunnen aflezen, dat als correctie op de toegevoerde warmtehoeveelheid in rekening gebracht moet worden.

2. *Electrische Apparaten.*

De instrumenten, noodig om potentiaalverschil en weerstand te meten, zijn (Fig. 3): een potentiometer, een weerstandsbank W₁, de *Weston*-Normaalelementen N₁, N₂ en N₃, een Galvanometer G en enkele hulpapparaten.

1) *Z. physik. Chem.* 100, 151 (1922).

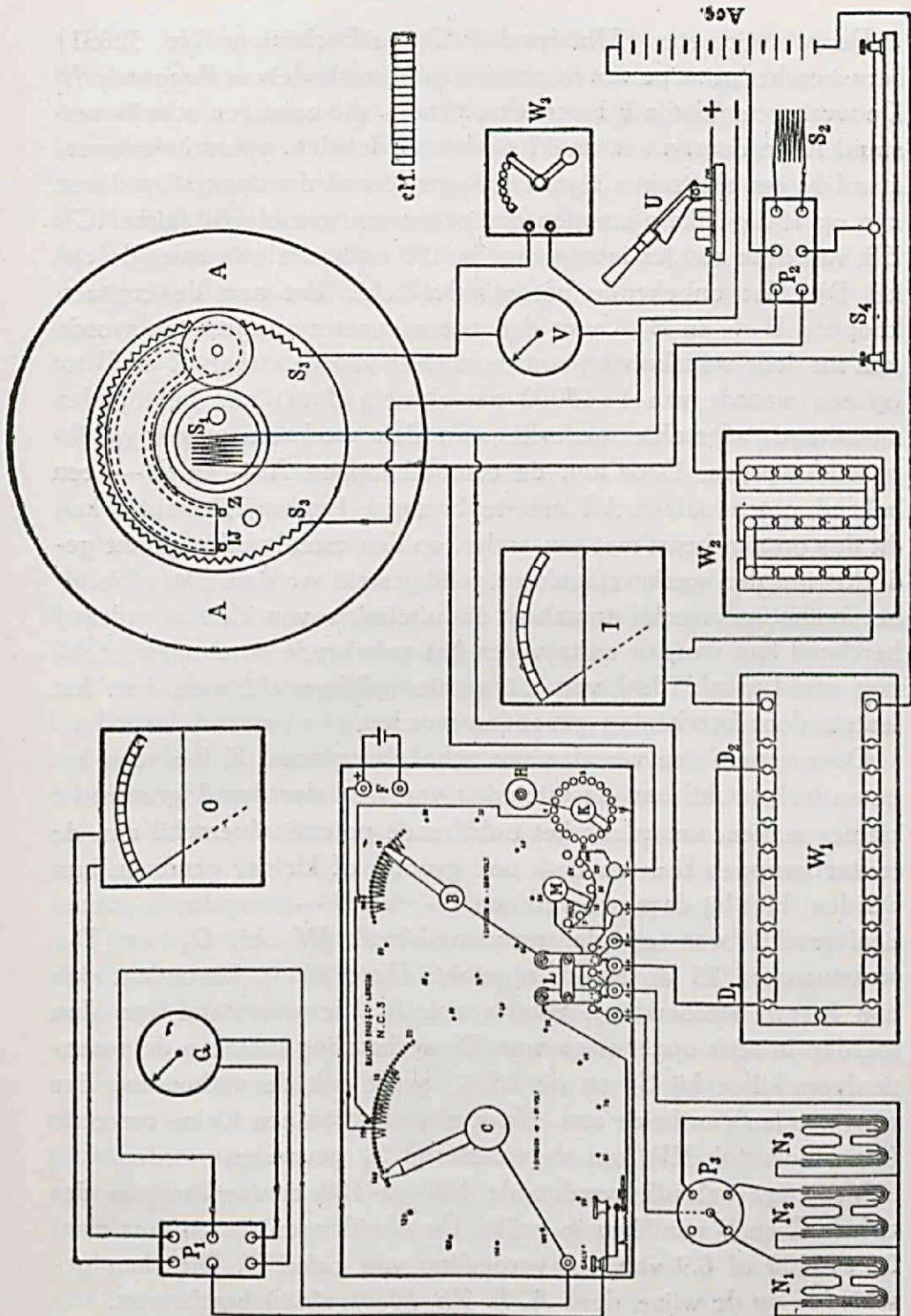


Fig. 3.

De potentiometer (*Muirhead & Co.* te Beckenham No. 52331) berust op het principe van de compensatie-methode van *Poggendorff*. De werkaccumulator F levert den stroom, die eerst een schuifweerstand H en daarna een, in 19 deelen verdeelden, voorschakelweerstand K, ten slotte een zigzagvormigen draad doorloopt. Op dezen zijn op 150 gelijke afstanden contactpunten gesoldeerd (cirkel C). Elk van deze stukjes is nog eens in 100 onderdeelen verdeeld (cirkel B). Het onbekende potentiaalverschil, dat aan de contactknoppen B + en B — van den potentiometer aangesloten wordt, kan nu door verschuiving van de wijzers van de cirkels C en B tot op een waarde van 1 : 15000 nauwkeurig direct met het op den meetdraad afgetakte gedeelte van den werkaccumulator gelijkgesteld worden. Door aan de contactknoppen A + en A — een bekend potentiaalverschil aan te brengen (normaalelement), kan dit dus op zijn beurt met een ander, op den meetdraad afgetakt gedeelte van den werkaccumulator gelijkgesteld worden. Daar hieruit het potentiaalverschil tusschen de uiteinden van den meetdraad berekend kan worden en te voren het onbekende potentiaalverschil met een bepaald deel van dit eerste gelijkgesteld was, kan het laatste door berekening gevonden worden.

Door veranderen van den voorschakelweerstand K kan men het potentiaalverschil aan de uiteinden van den meetdraad grooter of kleiner maken, waardoor het onbekende potentiaalverschil aan de contactknoppen B + en B — ook grooter of kleiner genomen kan worden. Het bij deze proeven aan B + en B — aangelegde potentiaalverschil was op de weerstandsbank W_1 bij D_1 en D_2 , waartusschen 24Ω stond, afgetakt. Deze 24Ω bevonden zich dan in een stroomkring, waarin ook S_1 , de weerstand van den roerder, in serie opgenomen was. De verhouding tusschen de potentiaalverschillen bij S_1 en de 24Ω geeft ook de verhouding der weerstanden van beide aan. Na toepassing van een kleine correctie (zie Hoofdstuk III) kan de weerstand S_1 gevonden worden.

Voor het gebruik werden de 150 en 100 contactknoppen der cirkels C en B nauwkeurig geijkt. De afwijkingen waren maximaal 0.9 : 15000 of 0.9 van een verdeling van cirkel B. Dit iijken geschiedde op de wijze, door *A. L. Th. Moesveld* ¹⁾ beschreven.

1) Dissertatie Utrecht 1918, blz. 129 e.v.

Met behulp van den galvanometer G (een spiegelinstrument volgens *Deprez-d'Arsonval* van *Nalder Bros* te Westminster), die hier rechtstreeks op den potentiometer aangesloten is (met wegvallen van de wip P en den milliampèremeter O), constateert men aan het stroomloos worden van den shunt, waarin hij opgenomen is, de gelijkheid van het potentiaalverschil aan $A +$ en $A -$ of $B +$ en $B -$ met dat van den werkaccumulator aan het afgetakte gedeelte van den meetdraad. De aflezing geschiedt door middel van een kijker met verdeelde schaal.

Bij de hier gebruikte schakelingen gaf het verschuiven over één verdeling van cirkel B (dus potentiaalverandering van 1 : 15000) op den galvanometer een uitslag van één schaaldeel, dat gemakkelijk in 10 deelen onderverdeeld kon worden. De aflezing geschiedde dus met een gevoeligheid van 1 : 150000.

Aan de contactknoppen $B +$ en $B -$ kan een potentiaalverschil van ten hoogste 2 Volt gemeten worden. Hoogere voltages, zooals van den verwarmingsstroom voor den calorimeter, moeten aan de knoppen $V +$ en $V -$ aangelegd worden.

De schakeling van deze is eenigszins anders. Zoodra het potentiaalverschil aangebracht is, loopt er een stroom door een weerstand van 150000 Ω , die de twee contactknoppen verbindt. Door verschuiven van den schakelaar M kan van deze 150000 Ω $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{10}$ enz. gedeelte geshunt worden. Het potentiaalverschil op dit afgetakte gedeelte vergelijkt men nu met den werkaccumulator, zooals dit zooeven bij de $B +$ en $B -$ knoppen aangegeven is.

Voor de berekening van het totale potentiaalverschil moet men in rekening brengen, dat de stroomkring door de 150000 Ω steeds gesloten blijft. De verhouding van den geheelen weerstand tot dien van het afgeschunte gedeelte heet multiplicator-constante. De approximatieve waarde hiervan staat op het toestel aangegeven, maar is nauwkeurig door mij bepaald. De waarde 10, die bij de proeven alleen gebruikt werd, was in werkelijkheid 9.993. Nadere bijzonderheden over het uitvoeren van deze contrôle vindt men in de boven aangehaalde verhandeling van *A. L. Th. Moesveld*.¹⁾

De weerstandsbank W_1 (*Hartmann und Braun* te Frankfurt a/M) was gecontroleerd door de P.-T. R. (No. 105) en blijkt

1) Dissertatie Utrecht 1918, blz. 129 e.v.

haar afwijkingstabel zonder merkbare fouten. Bij D_1 en D_2 bevinden zich 2 contactknoppen, welker gebruik bij de beschrijving van den potentiometer reeds vermeld is.

De *Weston*-normaalelementen (8 gew. %-am.) met vaste phase staan in een thermostaat van $25^{\circ}.0$ C. Door de wip P_3 kunnen ze achtereenvolgens op den potentiometer aangesloten worden.

Als verdere instrumenten zijn aanwezig de milli-ampèremeter I, welke de sterkte van den verwarmingsstroom voor den calorimeter aangeeft; de technische weerstandsbank W_2 en de manganinedraad S_4 , waarmee de stroomsterkte ongeveer resp. precies geregeld wordt.

Door de wip P_2 kan de verwarmingsstroom door S_1 , den weerstand van den roerder in den calorimeter, of wel door S_2 , een weerstand van gelijke grootte, gestuurd worden. Voor den aanvang van de proef doorloopt de stroom S_2 ; nadat hij constant geworden is, wordt de wip op S_1 overgeschakeld en kan de bepaling beginnen.

De verwarmingsstroom voor den calorimeter wordt door 8 accumulatoren in serie (Akk.) geleverd. De stroomloop is: Akk. — weerstandsbank W_1 (die dan kortgesloten is) — ampèremeter I — weerstandsbank W_2 — weerstandsdraad S_4 — wip P_2 — S_1 of S_2 — Akk. Even voor S_1 is een aftakking gemaakt, die naar de $V+$ en $V-$ knoppen van den potentiometer loopt. Hierdoor kan men het potentiaalverschil van den verwarmingsstroom meten. De multiplicator stond op 10 (nauwkeuriger 9.993), dus moest het gemeten potentiaalverschil door vermenigvuldiging met dit getal op het totale herleid worden.

In Fig. 3 komen ook de instrumenten U, V en W_3 voor. Deze behoren tot de inrichting ter verwarming van het weerstandsnet S_3 van het buitenbad door den electrischen stadsstroom.

3. *Tijdmeting en Weging.*

De meting van den tijd, gedurende welken de verwarmingsstroom den calorimeter doorliep, geschiedde met een „stopwatch”. Deze liep zeer nauwkeurig en vertoonde blijkens de voortdurende contrôle nooit afwijkingen, die voor correcties in aanmerking kwamen.

De gewichten werden altijd op het luchtledig gereduceerd volgens de tabellen van: *Ostwald-Luther*, Physico-Chemische Mes-

sungen, 4e druk, Leipzig 1925. De gebruikte gewichten waren onderling en op absolute waarde gejusteerd.

De zouten werden tot op 0.0001 gram nauwkeurig afgewogen; de calorimeter met water tot op 0.05 gram.

4. Gebruikte Natuurconstanten.

De natuurconstanten, die in dit proefschrift gebruikt werden, zijn: E.M.K. van het *Weston*-normaalelement (8 gew. % Cd-amalgama) met vaste phase bij $25^{\circ}.0$ C. is 1.0181 Volt.

S. g. H_2O $30^{\circ}/4^{\circ}$ is 0.995673.

De calorie is de 15° gram-calorie, overeenkomend met 4.1842 Joule.

De omrekeningsfactor joule/calorie wordt 0.2390. *W. Jaeger* en *H. v. Steinwehr*. ¹⁾

Voor de atoomgewichten zijn de volgende waarden aangenomen:

N = 14.008 O = 16.000

Na = 23.00 S = 32.07

Cl = 35.46 K = 39.10

Tl = 204.04

Zij zijn ontleend aan de in dezen gelijkkluidende tabellen der „*Deutsche Atomgewichts-Kommission*” en der „*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée*” van 1927.

1) *Ann. der Physik.* 64, 305 (1921).

HOOFDSTUK III.

GANG VAN EEN PROEF EN BEREKENING VAN DE UITKOMST.

Daar het in de volgende hoofdstukken te omslachtig zou worden bij het waarnemingsmateriaal van elke proef stil te staan en telkens terugkeerende berekeningen te geven, beschrijf ik hier als voorbeeld het verloop van een enkele proef en geef de bijbehorende becijferingen nauwkeurig weer.

Aan de hand van het hier meegedeelde kunnen de overige uitkomsten uit de verstrekte gegevens afgeleid worden.

a. *Afwegen van het Materiaal.*

Het voorbeeld geldt voor KNO_3 en werd uitgevoerd op 1 April 1927. De oploswarmte betrof die van KNO_3 tot $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C}$.

Om den roerder geheel onder te dompelen, moest de calorimeter tenminste 1230 gram water bevatten.

Dit getal werd gedurende de geheele proevenreeks van K_2SO_4 , KNO_3 , KCl en NaCl bij 20° C . als standaard genomen. Bij Ti_2SO_4 en de proeven bij 25° C . moest het op 1250 gram gebracht worden wegens een kleine verandering aan den calorimeter.

In deze $\frac{1230}{18}$ Mol. water werden $\frac{1230}{18}$ Mol. KNO_3 of $\frac{1230}{200}$

$\frac{1230}{18}$

$\frac{18}{200}$

$\times 101 = 34.5 \text{ gram } \text{KNO}_3$ opgelost. Deze hoeveelheid verdeelde men over vier kolfjes teneinde de temperatuurschommelingen te beperken. Afgewogen werd:

Kolfje + KNO_3	21.2461;	20.8280;	20.3524;	22.1376 gram
Kolfje leeg	12.8073;	12.1582;	11.7143;	13.3506 gram

KNO_3	8.4388;	8.6698;	8.6381;	8.7870 gram
----------------	---------	---------	---------	-------------

Totaal KNO_3 34.5337; gecorrigeerd 34.5486 gram.

(1 gram KNO_3 met s.g. 2.10 ondervindt in lucht een opwaartschen druk van 0.43 m.gr.; dus 34.53 gram moeten voor 14.9 m.gr. gecorrigeerd worden.)

De vier kolfjes werden afgesmolten en in de houders aan het deksel van den calorimeter bevestigd. Door terugwegen van de afgesmolten stukken glas bepaalde ik de hoeveelheid glas, die in den calorimeter aanwezig was, op 11 gram.

In den calorimeter moest $\frac{34.5337}{101.065} \times 200 \times 17.997^1) =$
 $= 1229.91$ gram water afgewogen worden. Gecorrigeerd is dit 1231.22 gram (1 gram ondervindt een opwaartschen druk van 1.062 m.gr.; voor 1230 gram bedraagt dit dus 1.31 gram).

b. *In elkaar zetten van het Toestel.*

Nu konden calorimeter en deksel met kolfjes, roerder en thermometer op hun plaats gebracht worden. De ruimte tusschen dit deksel en het houten bovendeksel vulde ik met watten op, verbond den roerder met den electromotor en sloot ten slotte alles met het houten bovendeksel af. De beide motoren voor het roeren in buitenbad en calorimeter werden in gang gezet en de temperatuur van den calorimeter electrisch tot eenige honderdste graden onder $20^\circ.0$ C. opgewarmd.

Te voren had ik den stand van den thermometer volgens *Beckmann* bij $20^\circ.00$ C. door vergelijking met een normaalthermometer (gecontroleerd door de P.-T. R., met inachtneming van correcties en nulpuntsverschuiving) op $0^\circ.226$ vastgesteld. De temperatuur van het buitenbad werd zoo gekozen, dat vrijwel geen warmte-uitwisseling tusschen calorimeter en dit eerste plaats had. Hierbij moest ik geheel door de ervaring geleid worden. Het verschil tusschen beide temperaturen is theoretisch steeds hetzelfde en zou alleen beïnvloed kunnen worden door de roerwarmte in den calorimeter. Het bleek echter, dat de kamertemperatuur van overwegenden invloed was. In geringe mate is dit de schuld van geleiding langs thermometer, roerder en houders voor de kolfjes, ²⁾

1) Atoomgewichten in de lucht volgens *N. Schoorl. Chem. Weekblad* 15, 547 (1918).

2) Dissertatie *Dr. K. Douwes Dekker, Utrecht* 1927, blz. 40—41.

maar in hoofdzaak van de wattenlaag tusschen het deksel van den calorimeter en het houten bovendeksel. Gedurende een proef moest de kamertemperatuur dus constant blijven. Hierop werd steeds scherp gelet.

In deze wattenlaag ligt ook de reden, dat de calorimeter niet kan worden gebruikt voor het bepalen van positieve oploswarmten. Immers, hierbij stijgt de temperatuur van den calorimeter en het buitenbad moet electrisch in gelijke mate mede opgewarmd worden. Hetzelfde vindt plaats bij het bepalen van de waterwaarde van calorimeter met inhoud op electrisch, adiabatische wijze. De wattenlaag blijkt nu steeds de groote stoornis te zijn, want, aanvankelijk ingesteld op een temperatuur van kamer, calorimeter en buitenbad van 20° C., is zij bij het einde van de proef, als deze laatsten op 25° C. zijn gestegen en de eerste 20° C. gebleven is, in een tusschenstadium, dat een nauwkeurige instelling van de eindtemperatuur van den calorimeter onmogelijk maakt. Indien het toestel werd veranderd volgens het principe van den tweeden electrischen, adiabatischen calorimeter van *Ernst Cohen* en *A. L. Th. Moesveld*,¹⁾ waarbij het deksel van den calorimeter niet door een wattenlaag geïsoleerd, maar door petroleum overspoeld wordt, zou dit bezwaar vervallen. Bij het bepalen van negatieve oploswarmten functioneerde het toestel echter uitstekend, reden waarom ik van een verandering heb afgezien.

De proef was nu in het stadium gekomen, dat het geheele samenstel twee uur lang rustig aan zijn lot overgelaten kon worden. De thermoregulator zorgde gedurende deze periode voor een constante temperatuur van het buitenbad, terwijl in dezen tijd het evenwicht tusschen de verschillende deelen van het toestel kon worden bereikt. Bovendien steeg de temperatuur der beide electromotoren door het aanhoudend werken en bereikten zij dan hun volle, constante toerental.

c. *Meting van den Weerstand.*

De eigenlijke meting kon nu beginnen. Allereerst moest de weerstand van het verwarmingslichaam bepaald worden. Dit stond in een willekeurigen stroomkring in serie geschakeld met een nauw-

1) Z. physik. Chem. 95, 305 (1920).

keurig bekenden standaardweerstand van dezelfde grootte, in dit geval 24Ω op weerstandsbank W_1 tusschen D_1 en D_2 (zie Fig. 3). Het potentiaalverschil aan beide weerstanden werd opgemeten en uit de verhouding kon de onbekende weerstand berekend worden. Den stroom ontleende men aan dezelfde acht accumulatoren, die straks den verwarmingsstroom zullen leveren. Door bijplaatsen van 300Ω extra in den stroomkring, bereikte ik een voltage aan beide weerstanden van ongeveer 1, zoodat de bekende weerstand direct op de $B+$ en $B-$ contactknoppen van den potentiometer aangesloten kon worden. De onbekende weerstand was aan de $V+$ en $V-$ knoppen verbonden, waarbij de multiplicator op 1 stond. Dit beteekende, dat dus het geheele potentiaalverschil tegen den werkaccumulator werd gemeten.

De weerstanden K en H van den potentiometer waren van te voren zoo geregeld, dat alle metingen zoo nauwkeurig mogelijk konden geschieden. Dit is het geval, als het onbekende potentiaalverschil, dat van het *Weston*-element en dat van den werkaccumulator aan de einden van den meetdraad (stand 150.00 van cirkels C en B) ongeveer gelijk zijn. Het onbekende potentiaalverschil wordt dan gevonden door de deeling van twee zoo groot mogelijke getallen. Daar de aflezing steeds tot op $\frac{1}{10}$ verdeling van cirkel B plaats vindt, zal het quotient in dat geval een maximale nauwkeurigheid bezitten.

Het potentiaalverschil aan de 24Ω op de weerstandsbank gaf een stand van 12004.7 op den potentiometer; het potentiaalverschil aan den onbekenden weerstand gaf 12029.3, waarna de eerste meting herhaald werd en 12005.1 bleek te zijn (als gevolg van het regelmatig veranderen van het potentiaalverschil van den werkaccumulator); gemiddeld 12004.9. Beide getallen moesten nog gecorrigeerd worden voor afwijking van den potentiometer. Zij werden dan 12029.7 en 12005.3. De onbekende weerstand was dus 12029.7

$$\frac{12029.7}{12005.3} \times 24 \Omega = 24.0488 \Omega.$$

Geheel juist is dit niet, omdat hij steeds parallel aan 150000Ω in den potentiometer geschakeld stond. Den waren weerstand R noemend, kon deze uit de vergelijking $\frac{1}{24.0488} = \frac{1}{150000} + \frac{1}{R}$ opgelost worden.

Hieruit vindt men $R = 24.0526 \Omega$. Na afloop der bepaling van de oploswarmte werden deze metingen herhaald. R was nu 24.0523Ω . Gedurende de proef is de weerstand van het verwarmingslichaam dus gemiddeld 24.0524Ω geweest.

d. *Temperatuurregeling.*

Calorimeter en buitenbad werden nu in adiabatisch verband gebracht. Hiertoe had ik bij voorproeven de stralingsconstante gemeten, dat is de grootheid, die aangeeft hoeveel graden de calorimeter per minuut stijgt (of daalt), als het buitenbad 1° boven (of beneden) de adiabatische evenwichtstemperatuur gehouden wordt. De constante bleek 0.00571 graad/minuut te zijn. Zij was bepaald uit waarnemingen (steeds in stijgenden zin, om het blijven hangen van den kwikdraad van den thermometer te vermijden) omtrent het verschil in stijging per tijdseenheid van de temperatuur van den calorimeter bij verschillende temperaturen van het buitenbad.

Wanneer men dus het buitenland een uur lang 0.003 boven de adiabatische evenwichtstemperatuur zou brengen, zou de temperatuur van den calorimeter $0.003 \times 0.00571 \times 60 = 0.001$ stijgen. Omgekeerd kan men, na een uur lang de stijging van de temperatuur van den calorimeter waargenomen te hebben (bij constante temperatuur van het buitenbad), nu ook berekenen, hoeveel deze laatste moet dalen, om tot de adiabatische evenwichtstemperatuur teruggebracht te worden.

Te 3 uur 15 bracht ik het buitenbad op $2^\circ.250$ (overeenkomende met $20^\circ.00$ C. op den normaalthermometer) en handhaafde deze temperatuur met een schommeling van slechts enkele duizendsten van een graad tot 3 uur 45. De calorimeter steeg in dit tijdvak van $0^\circ.227$ — $0^\circ.230$. In een uur zou de stijging $0^\circ.006$ bedragen hebben. Het buitenbad moest dus met $0^\circ.003 \times 6 = 0^\circ.018$ op $2^\circ.232$ teruggebracht worden. Het evenwicht was: buitenbad $2^\circ.232$; calorimeter $0^\circ.228$.

Gedurende dit half uur was de verwarmingsstroom op constante sterkte gebracht, door hem te doen loopen door een weerstand, gelijk aan dien van het verwarmingslichaam. Dit geeft het voordeel, dat nu het potentiaalverschil ten hoogste binnen zeer enge grenzen wisselt en dus gemakkelijk op den potentiometer afgelezen kan worden. De sterkte van den stroom was van te voren gekozen

in verband met den gewenschten tijdsduur der proef (20 à 30 minuten) en bedroeg 550 m. ampère.

e. *Potentiaalmeting.*

Even voordat de verwarmingsstroom in den calorimeter geleid werd, mat ik den werk-accumulator tegen de *Weston*-elementen op, om den standaard van 1.0181 Volt op den potentiometer vast te leggen. De standen waren 11564.8; 11565.0 en 11565.0, gemiddeld 11564.9. Onmiddellijk na de proef geschiedde hetzelfde. Nu werd gevonden 11564.0; 11564.1 en 11564.0, gemiddeld 11564.0. Gedurende de proef dus gemiddeld 11564.5, of 11565.1 na het aanbrengen van de correctie voor de fout in den potentiometer.

Te 3 uur 45 werd de verwarmingsstroom door den calorimeter ingeschakeld en op hetzelfde oogenblik de „stopwatch” in werking gebracht. Om de minuut las ik het potentiaalverschil af. Dit was te hoog om direct tegen den werkaccumulator gemeten te kunnen worden en was daarom aan de $V +$ en $V -$ knoppen aangelegd, terwijl de multiplicator op 10 stond. Hierdoor werd op de shunt van 150000 Ω ongeveer het $\frac{1}{10}$ gedeelte afgetakt en het nu bepaalde potentiaalverschil moest dan door vermenigvuldigen met 9.993, de multiplicator-constante, op het totale omgerekend worden.

Buitendien teekende ik om de halve minuut den stand van den thermometer in den calorimeter aan en berekende het aantal graden, dat de temperatuur boven of onder de evenwichtstemperatuur ($0^{\circ}.228$) was. Het streven was er nu op gericht de som van die bedragen tijdens de proef gelijk te maken, zoodat in- en uitstraling elkaar compenseerden.

f. *Oplossen van het Zout.*

Door een lichten druk op den knop van den houder C (Fig. 2) met een houten stokje werden alle vier kolfjes met tusschenpoozen stukgestooten. Even voordat, na het breken van het laatste kolfje, de temperatuur weer tot den oorspronkelijken beginstand was teruggekeerd, schakelde ik den verwarmingsstroom uit en zette het horloge gelijktijdig vast.

De werk-accumulator en de weerstand van den roerder werden nu weer opgemeten en de eindtemperatuur van den calorimeter afgelezen. Tabel II bevat de verkregen gegevens.

Tabel II.

Tijd.	Temperatuur van den calorimeter.	Straling per minuut.	Straling totaal.	Potentio- meter.	Opmerking.
3.45	0°.230				Te 3u.45 verwarmings- stroom ingeschakeld.
45 ^s	255	+ 28	+ 28	14830	
46	285				
46 ^s	325	+ 96	+ 124	30	
47	360				
47 ^s	400	+ 170	+ 294	29	Te 3u.48 het eerste kolpje gebroken.
48	435				
48 ^s	260	+ 51	+ 345	30	
49	160				
49 ^s	120	— 107	+ 238	31	
3.50	085				
50 ^s	080	— 139	+ 99	30	
51	110				
51 ^s	150	— 79	+ 20	30	
52	185				
52 ^s	225	— 3	+ 17	31	
53	265				
53 ^s	305	+ 76	+ 93	31	
54	340				
54 ^s	375	+ 148	+ 241	31	
3.55	415				Te 3u.55 ^s het tweede kolpje gebroken.
55 ^s	445	+ 151	+ 392	31	
56	210				
56 ^s	120	— 100	+ 292	32	
57	065				
57 ^s	065	— 154	+ 138	32	
58	100				
58 ^s	140	— 89	+ 49	32	
59	175				
59 ^s	215	— 13	+ 36	32	
4.00	255				
00 ^s	295	+ 65	+ 101	31	
01	330				
01 ^s	370	+ 142	+ 243	32	
02	410				
02 ^s	445	+ 159	+ 402	32	
03	250				
03 ^s	150	— 75	+ 327	32	
04	060				
04 ^s	075	— 147	+ 180	32	
4.05	115				
05 ^s	155	— 73	+ 107	32	
06	195				
06 ^s	230	+ 4	+ 111	32	
07	270				
07 ^s	310	+ 81	+ 192	32	
08	345				
08 ^s	385	+ 155	+ 347	32	
09	420				
09 ^s	180	— 25	+ 322	32	
4.10	030				Te 4u.09 het vierde kolpje gebroken.
10 ^s	030	— 192	+ 130	32	
11	055				
11 ^s	090	— 137	— 7	32	
12	130				
12 ^s	165	— 62	— 69	32	Te 4u.13.8,5 sec. ver- warmingsstroom uit- geschakeld.
13	205				
Eindstand.	0.236				

Onder „straling per minuut” in de 3e kolom is bedoeld het verschil tusschen de gemiddelde temperatuur van den calorimeter gedurende één minuut en de evenwichtstemperatuur ($0^{\circ}.228$), uitgedrukt in duizendsten van een graad.

In kolom 4 staat de som van de waarden uit kolom 3 vermeld.

Daarna volgde een controle, of de adiabatische verhouding tusschen calorimeter en buitenbad zich bestendig had. Het evenwicht was vóór de proef $2^{\circ}.232-0^{\circ}.228$. De temperatuur van den calorimeter was nu $0^{\circ}.240$ geworden, het buitenbad werd te 4 uur 30 dus op $2^{\circ}.244$ gebracht. Te 5 uur 00 bleek de calorimeter nog op $0^{\circ}.240$ te zijn, een bewijs, dat het evenwicht niet verschoven was.

Ware dit wél het geval geweest, dan zou de temperatuur in den calorimeter voor de helft van de verschuiving gecorrigeerd moeten worden. Bij groote afwijkingen beteekende dit, dat onbekende factoren de proef gestoord hadden en zij dus verworpen moest worden.

g. Berekening.

Uit Tabel II blijkt, dat de som van de afwijkingen van de temperatuur van den calorimeter van den evenwichtsstand 0.069 graad/minuut bedroeg. Dit beteekent, dat de straling, die tijdens de geheele proef tusschen calorimeter en buitenbad had plaats gehad, samengevat kon worden door gedurende één minuut den calorimeter $0^{\circ}.069$ onder de evenwichtstemperatuur te houden. De instraling in dit tijdvak zou $0.069 \times 0.00571 = 0^{\circ}.0004$ bedragen hebben. De eindtemperatuur was $0^{\circ}.006$ boven de begintemperatuur. Trekt men nu hiervan $0^{\circ}.0004$ af, die op rekening van de straling komen, dan was tengevolge van te veel electrisch toegevoerde warmte de eindtemperatuur van den calorimeter $0^{\circ}.0056$ te hoog geweest. Om dit getal in calorieën om te zetten, moest het met de waterwaarde van calorimeter en inhoud vermenigvuldigd worden. Deze inhoud bestond uit 1231.22 gram water en 34.55 gram KNO_3 , te samen vormende 1265.77 gram oplossing. De soortelijke warmte hiervan is bij $20^{\circ}.0$ C. gemeten door *Th. W. Richards* en *A. W. Rowe*,¹⁾ die hiervoor 0.9695 vonden.

1) J. Am. chem. Soc. 43, 770 (1921).

Verder waren er in den calorimeter 11 gram glas aanwezig, waarvoor ik de s.w. 0.2 aannam. De calorimeter met roerder, thermometer enz. had een waterwaarde van 102.7 cal., die op electrisch adiabatische wijze was bepaald. Wegens het op blz. 20 beschrevene bezwaar kon deze meting niet zeer nauwkeurig geschieden; de uitersten wisselden tusschen 99.3 en 103.4 cal. Daar echter deze correcties, die de kennis der waterwaarde vorderen, slechts over enkele duizendsten van een graad loopen en het minimum bedrag, dat op de uitkomst van een proef invloed heeft, 0.1 calorie is, ziet men direct in, dat de kennis der waterwaarde niet verder dan tot op 10 tot 100 calorieën behoeft te gaan. Dit is dan ook de reden, dat ik de s.w. van de oplossing niet zelf gecontroleerd heb.

De totale waterwaarde van calorimeter met inhoud bedroeg: $1265.77 \times 0.9695 + 2.2 + 102.7 = 1332$ cal. De correctie voor de te veel toegevoerde warmte was dus $1332 \times 0.0056 = 7.46$ cal.

De aflezing op den potentiometer voor den verwarmingsstroom bedroeg gemiddeld 14831.3. Dit correspondeerde met een potentiaalverschil van

$$\frac{14831.3}{11565.1} \times 1.0181 \text{ Volt, daar } 11565.1 \text{ de aflezing}$$

voor de *Weston*-elementen was. Dit had echter betrekking op het afgetakte gedeelte. Het totale potentiaalverschil vindt men daaruit door vermenigvuldiging met 9.993, de multiplicatorconstante. De duur der verwarming had 1688.5 seconden bedragen. Volgens de

bekende formule $Q = 0.2390 \times \frac{E^2}{R} \times t$, waarin Q is de warmte-

ontwikkeling in calorieën, E het potentiaalverschil in Volts, R de weerstand in Ohms en t de tijd in seconden, waren dus

$$0.2390 \times \frac{\left(\frac{14831.3}{11565.1} \times 1.0181 \times 9.993 \right)^2}{24.0524} \times 1688.5 = 2856.10$$

calorieën aan den calorimeter toegevoerd. Hiervan bleken 7.46 cal. te veel te zijn; voor compensatie der oploswarmte waren dus $2856.10 - 7.46 = 2848.64$ cal. noodig geweest. Ingewogen was 34.5486 gram KNO_3 . Het moleculair gewicht hiervan is 101.108.

Er zouden per Mol. dus $\frac{101.108}{34.5486} \times 2848.64$ cal. verbruikt zijn.

De oploswarmte is dus gelijk aan dit getal met het negatieve teeken of — 8337 calorieën.

Over de bereikte nauwkeurigheid het volgende: Bij de waarnemingsfouten, die bij de verschillende metingen gemaakt zullen worden, vallen die bij de potentiaalbepaling, de tijdmeting en de weging, die van de orde 1 : 10000 en kleiner zijn, geheel weg tegen die in de temperatuurmeting. Toevallige fouten, die bepaalde standen van de apparatuur voor potentiaalmeting of van het horloge konden aankleven, werden vermeden door steeds contrôleproeven te verrichten, waarbij deze standen geheel anders waren. Eenig verschil werd hierbij nooit geconstateerd.

De temperatuurmeting geschiedde tot op $0^{\circ}.001$. Daar de gevulde calorimeter steeds een waterwaarde van ± 1300 calorieën had, beteekende dit 1.3 cal. Nu wisselde de toegevoerde warmtehoeveelheid bij de verschillende onderzochte zouten tusschen 170 en 2800 cal.; deze 1.3 cal. bedroegen dus 0.8—0.05 % van de totale waarde.

De reproduceerbaarheid was steeds tot op $0^{\circ}.001$ of daarbinnen, behalve bij Ti_2SO_4 , waar zij $0^{\circ}.002$ bedroeg. Buitendien is de nauwkeurigheid van het eindresultaat afhankelijk van de concentratie, waarmede gewerkt werd. Immers, de bij een proef gebruikte hoeveelheid zout moet nog op het grammolecule omgerekend worden. Bij NaCl was de concentratie (1 Mol. NaCl op 100 Mol. H_2O) het grootst, waarbij per bepaling 0.66 Mol. opgelost werd. De reproduceerbaarheid was hier dan ook $1.5 \times 1.3 = 2$ cal. (op 1100 totaal), behalve bij een tweetal proeven, waar de afwijking iets groter was. Bij KNO_3 en KCl nam ik de concentratie 1 Mol. op 200 Mol. H_2O . Hierdoor verdubbelde de foutengrens tot 4 cal. (op 8300 resp. 4400 totaal).

K_2SO_4 werd bij de concentratie 1 Mol. op 400 Mol. H_2O onderzocht. De variatie in het eindcijfer kon nu dus 8 cal. bedragen (op 6300).

Ten slotte Ti_2SO_4 , waarbij zoowel de geringe concentratie (1 Mol. Ti_2SO_4 op 3200 Mol. H_2O) als de groote temperatuurfout de onzekerheid tot 120 cal. deden stijgen (op 7900).

HOOFDSTUK IV.

DE OPLOSARMTE VAN KALIUMSULFAAT.

In het eerste hoofdstuk wees ik reeds op het feit, dat K_2SO_4 in twee modificaties optreden kan. Het overgangspunt der enantiotrope vormen ligt bij $588^\circ C$. ¹⁾ Daar beneden treedt de rhombische α -vorm, daarboven de hexagonale β -vorm op. ¹⁾

1. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur.

Wanneer men in de literatuur de cijfers voor de oploswarmte vergelijkt, blijken alleen *Pickering* ²⁾ en *Berthelot*, ³⁾ zooals reeds vermeld, waargenomen te hebben, dat na gloeien, resp. smelten het weer tot kamertemperatuur afgekoelde zout niet meer identiek is met het uitgangspunct.

De overige waarden, die men vindt als: *Thomsen*, ⁴⁾ K_2SO_4 . 400 H_2O bij $18^\circ C$. — 6380 cal. en *J. N. Brönsted*, ⁵⁾ K_2SO_4 . 400 H_2O bij $18^\circ C$. — 6370 en nog vele andere, ¹⁾ zijn alle verkregen met praeparaten, waarvan de thermische voorgeschiedenis onbekend is. Dit op zichzelf is al een reden, waarom aan de waarde van deze getallen getwijfeld kan worden. Hierbij komt nog, dat voor de gevolgde methode van berekening der bepalingen, die alle op niet-adiabatische wijze zijn uitgevoerd, de kennis van de soortelijke warmte der oplossing noodig geweest is. Deze is door *J. C. G. de Marignac* ⁶⁾ en *H. Teudt* ⁷⁾ gemeten. De eerste werkte tusschen 19° en $52^\circ C$. met de concentraties K_2SO_4 . 100 H_2O en K_2SO_4 . 200 H_2O ; de tweede tusschen 15° en $53^\circ C$. met de concentraties

1) Tabellen *Landolt-Börnstein-Roth*. 5. Auflage. Berlin 1923—1927.

2) *J. Chem. Soc.* 47, 98 (1885).

3) *Ann. chim. phys.* (5) 29, 198 (1883).

4) *J. prakt. Chem.* (2) 17, 165 (1878).

5) *Z. physik. Chem.* 77, 315 (1911).

6) *Ann. chim. phys.* (5) 8, 410 (1876).

7) Dissertatie Erlangen 1900.

$K_2SO_4 \cdot 117.2 H_2O$ en $K_2SO_4 \cdot 235 H_2O$. Uit de combinatie van deze cijfers kunnen geen gevolgtrekkingen bij andere temperaturen en concentraties gemaakt worden, daar de aansluiting te veel te wenschen laat.

Deze moeilijkheid hebben de thermo-chemici trachten te ontloopen, door in plaats van de soortelijke warmte der oplossing, die van het water daarin in rekening te brengen. Deze vereenvoudiging, speciaal door *Thomsen* en *Berthelot* ingevoerd, mag bij nauwkeurig werk echter niet worden toegepast, daar zij tot groote fouten aanleiding geeft.¹⁾

Men moet namelijk twee methoden onderscheiden, waarop de uitkomst uit de niet-adiabatische metingen der oploswarmten afgeleid kan worden. Het is de verdienste van *Th. W. Richards*²⁾ geweest, nog eens duidelijk op dit feit gewezen te hebben, hoewel *Thomsen*³⁾ o. a. het reeds vroeger gememoreerd had.

Vóór de proef hebben we a gram zout en b gram water, beide van een temperatuur t°_1 . Nadat de bepaling verricht is, hebben we (a + b) gram oplossing van t°_2 verkregen.

De toepassing van de wet van *Kirchhoff* leert ons nu, dat de warmtecapaciteit van het beginsysteem (a gram zout + b gram water) $\times$ de temperatuurdaling = oploswarmte bij de eindtemperatuur t°_2 . Maar evenzoo is de warmtecapaciteit van het eindsysteem (a + b gram oplossing) $\times$ de temperatuurdaling = oploswarmte bij de begintemperatuur t°_1 .

Daar de oudere onderzoekers de warmtecapaciteit van de oplossing niet nauwkeurig kenden, namen zij hun toevlucht tot een zeer ongelukkigen middenweg tusschen deze twee genoemde, juiste methoden en vermenigvuldigden de temperatuurdaling met de warmtecapaciteit van het water alleen en noemden de uitkomst de oploswarmte bij de begintemperatuur. Men ziet, dat wanneer zij de warmtecapaciteit van het zout medegerekend hadden, de uitkomst juist de oploswarmte bij de eindtemperatuur voorgesteld zou hebben; nu geeft zij echter een getal zonder fysisch-chemische beteekenis weer.

1) *Ernst Cohen, A. L. Th. Moesveld en W. D. Helderma, Z. physik. Chem.* 96, 259 (1920).

2) *J. Am. Chem. Soc.* 25, 209 (1903).

3) *Thermochemische Untersuchungen.* Leipzig 1882, Band I blz. 65.

Pickering ¹⁾ was zich bewust van de fouten, die deze benaderende wijze van berekening aankleefden en gaf daarom alle details van zijn proeven weer, om ze later bij volledige kennis der soortelijke warmten van zout-oplossingen opnieuw te kunnen berekenen. Bij een voorbeeld met CuSO_4 meende hij de fout op ten hoogste 0.3 % te kunnen aannemen; toevallig is de afwijking in dit geval drie maal kleiner dan zij bij andere stoffen geweest zou zijn.

Bij het berekenen van de warmtecapaciteit der oplossingen moet men bedenken, dat alleen die cijfers over de soortelijke warmte waarde hebben, die uit proeven, over een klein temperatuurtraject genomen, afgeleid zijn.

Het midden van dit traject moet samenvallen met de eindtemperatuur der oplossing, daar de s.w. een functie van de temperatuur is.

Het gevolg van de mogelijkheid om uit een bepaling de oploswarmte bij de begin- en eindtemperatuur af te leiden, leidt vanzelf tot een berekening van den temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte. ²⁾

Hierdoor is men in staat de gegevens van verschillende onderzoekers op eenzelfde normaaltemperatuur om te rekenen.

Omgekeerd kan men ook bij K_2SO_4 , waar de soortelijke warmte der oplossing $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O}$ geheel onbekend is, deze uit den experimenteel bepaalde temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte en de soortelijke warmten van water en K_2SO_4 afleiden.

Op deze wijze vinden we voor de soortelijke warmte van de oplossing $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O}$ bij 20° C. 0.969, waarbij de s.w. van H_2O bij 20° C. op 0.9990, die van K_2SO_4 op 0.196 volgens *Kopp* ³⁾ en de temperatuurcoëfficiënt op 85 cal. aangenomen is, zooals *Pickering* ⁴⁾ dien geeft voor de oploswarmten van K_2SO_4 tot $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 400\text{—}420 \text{ H}_2\text{O}$ bij 20° C.

Wanneer men dit op de bepalingen van *Thomsen* toepast, vindt men in plaats van de door hem verkregen cijfers — 6354 en — 6404 cal. bij 18° C. , nu — 6303 en — 6354 cal. Op 20° C.

1) J. Chem. Soc. 49, 260 (1886).

2) *Richards en Rowe*, J. Am. Chem. Soc. 43, 770 (1921).

3) *Lieb. Ann. Suppl. III*, 1 en 289 (1864—1865).

4) J. chem. Soc. 51, 290 (1887).

omgerekend: — 6132 en — 6178, gemiddeld — 6155 cal. De tweede wijze van berekening, die de oploswarmte bij de eindtemperatuur der bepaling geeft uit de s.w. van H_2O en K_2SO_4 , levert, op 20°C . omgerekend, natuurlijk dezelfde uitkomst.

De fout in de wijze van berekening bedroeg dus 50 cal. of bijna 1 %. Daar *Thomsen* geen mededeelingen doet omtrent de behandeling van zijn praeparaat, is het niet mogelijk zich een juist oordeel te vormen over de fout, die misschien daarnaast door het optreden van den enantiotropen vorm van het K_2SO_4 in zijn uitkomst ingeslopen is.

Dezelfde her-berekening passen we op de resultaten van *Pickering* ¹⁾ toe.

Hij vermeldt drie proevenreeksen. De eerste was alleen bedoeld om den invloed der thermische voorgeschiedenis op de oploswarmte te onderzoeken. De tweede omvatte 13 proeven, die ongeveer bij 20°C . uitgevoerd waren; de derde twee. De oorspronkelijke cijfers geven een gemiddelde van — 6370 cal. bij 20°C . voor de tweede reeks. De gecorrigeerde waarde is — 6300 cal. De onderlinge afwijkingen tusschen de afzonderlijke bepalingen zijn zeer groot (140 cal.), zoodat hij later een derde, definitieve reeks uitvoerde. Deze gaf — 6398 en — 6415 bij $19^\circ.91$ resp. $19^\circ.94 \text{C}$.; na her-berekening — 6330 en — 6340 cal. bij 20°C .

Daar *Pickering* de derde reeks als juist beschouwde, kan men dus het gemiddelde op — 6335 cal. vaststellen. Wegens de scherpere definitie van zijn praeparaat verdient het cijfer van *Pickering* de voorkeur boven dat van *Thomsen*.

Bij *Brönsted* is een her-berekening van zijn getallen-materiaal niet noodig, daar hij de warmtecapaciteit van calorimeter en oplos-sing langs electrischen weg zelf bepaalde. Op 20°C . omgerekend, geven zijn bepalingen gemiddeld — 6200 cal. Hoewel zijn methode van werken, door gebruikmaken van twee verschilcalorimeters met temperatuurmeting door middel van thermo-elementen, dus zeer nauwkeurig is, vormt aan den anderen kant het feit, dat hij de thermische voorbehandeling van het gebruikte K_2SO_4 niet beschrijft, reden om aan de juistheid van zijn uitkomst te twijfelen.

Een overzicht van de waarden uit de literatuur voor de oplos-

¹⁾ J. chem. Soc. 47, 98 (1885); 49, 260 (1886) en 51, 290 (1887).

warmte van K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij $20^\circ C.$ vindt men hieronder:

- 6155 cal. (*Thomsen*).
- 6300 cal., voorloopige reeks en
- 6335 cal., definitieve reeks (*Pickering*) concentratie $K_2SO_4 \cdot 420 H_2O$.
- 6200 cal., (*Brönsted*) en zooals later vermeld zal worden,
- 6284 cal., het door mij bepaalde cijfer.

2. *Eigen Metingen.*

a. *Proeven met stabiel K_2SO_4 .*

Alle bepalingen van mijn onderzoek werden bij $20^\circ.00 C.$ met de concentratie $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ uitgevoerd. In die gevallen, waarbij een correctie aangebracht moest worden op de toegevoerde warmtehoeveelheid, die dus een, zij het dan ook zeer ruwe, kennis van de soortelijke warmte van de oplossing vorderde, werd hiervoor de waarde 0.97 aangenomen. De waterwaarde van den calorimeter met inhoud was steeds 1330 — 1340 cal.

Het uitgangspraeparaat was K_2SO_4 „zur Analyse” van *Kahlbaum*. Nadat een onderzoek uitgemaakt had, dat verhitten op $200^\circ C.$ niet voldoende was, om alle water te verwijderen, werd het zout daarna steeds op een zandbad van 300° — $350^\circ C.$ gedroogd. Het verloor nu na uitgloeien op $800^\circ C.$ niet meer in gewicht en was dus watervrij.

De eerste twee proeven hadden alleen beteekenis voor het bepalen van de gewenschte stroomsterkte (250 m. amp.) en den juisten duur der verwarming (51 minuten). Zij worden niet in bijzonderheden weergegeven. Het langzaam oplossende zout maakte deze overigens ongewenschte uitbreiding van den duur van een proef noodzakelijk. De temperatuurcontrôle vóór en na de bepaling werd nu ook over 50 minuten uitgestrekt.

De derde en vierde proef gaven in goede overeenstemming — 6287 en — 6279 cal. (Tabel III).

Na afloop van deze metingen kristalliseerde ik het K_2SO_4 één maal uit water om en droogde het daarna bij $300^\circ C.$ tot constant

gewicht. Twee proeven met gedeelten van dit praeparaat, welke gedurende zeer uiteenlopende tijden op 300°C . verhit waren geweest, leverden — 6285 en — 6286 cal. (No. 5 en 6, Tabel III).

Hieruit kan men besluiten, dat:

- 1e. Het omkristalliseeren geen invloed op de grootte der oploswarmte had, het uitgangspraeparaat m.a.w. chemisch zuiver was en
- 2e. Langdurig verwarmen op temperaturen beneden het overgangspunt ook geen wijziging bracht in het cijfer der oploswarmte, zoodat men dit laatste kan aanzien als geldende voor de chemisch en physisch zuivere, stabiele α -modificatie.

Tabel III bevat de numerieke gegevens van deze vier proeven.

Tabel III.

Oploswarmte van K_2SO_4 tot $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ bij $20^{\circ}.00 \text{C}$.

Praeparaat	K_2SO_4 „zur Analyse“ Kahlbaum. (gedroogd bij 300°C .)		Idem, éénmaal uit H_2O omgekristalliseerd. (gedroogd bij 300°C .)	
	3	4	5	6
No. van de proef				
Gewicht zout (gecorr.)	29.7740	29.7923	29.7727	29.7700
Gewicht H_2O (gecorr.)	1231.44	1232.20	1231.39	1231.31
Begintemperatuur	$0^{\circ}.229$	$0^{\circ}.227$	$0^{\circ}.221$	$0^{\circ}.223$
Eindtemperatuur	$0^{\circ}.232^s$	$0^{\circ}.228^s$	$0^{\circ}.220$	$0^{\circ}.239^s$
Stralingscorrectie	$-0^{\circ}.001^s$	$-0^{\circ}.000^s$	$+0^{\circ}.000^s$	$+0^{\circ}.001$
Correctie voor nagang	$-0^{\circ}.000^s$	0	$-0^{\circ}.001$	$-0^{\circ}.002^s$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^{\circ}.230^s$	$0^{\circ}.228$	$0^{\circ}.219^s$	$0^{\circ}.238$
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	13151.3	13155.1	13185.5	12939.8
b. Verwarmingsstroom	7708.2	7705.6	7693.6	7600.4
Potentiaalverschil	5.96308 V.	5.95935 V.	5.93635 V.	5.97579 V.
Weerstand roerder	24.0456 Ω	24.0460 Ω	24.0484 Ω	24.0485 Ω
Duur der verwarming	3044.8 s	3045.0 s	3060.0 s	3082.0 s
Toegevoerde calorieën	1076.12	1074.83	1071.70	1093.80
Te veel toegevoerd	2.00	1.33	—	19.95
Te weinig toegevoerd	—	—	2.00	—
Verbruikte calorieën	1074.12	1073.50	1073.70	1073.85
Oploswarmte	—6287 cal.	—6279 cal.	—6285 cal.	—6286 cal.

Gemiddeld —6284 cal.

Het totaalgemiddelde is — 6284 cal. en geeft de waarde der oploswarmte voor K_2SO_4 tot de concentratie K_2SO_4 . 400 H_2O bij 20°.00 C. aan met een nauwkeurigheid van ± 4 cal.

b. *Proeven met metastabiel K_2SO_4 .*

Thans kon ik overgaan tot een poging om een bevestiging te verkrijgen van de resultaten van *Berthelot* over den invloed van smelten, al dan niet gevolgd door „abschrecken”, op de oploswarmte.

Het hoge smeltpunt van K_2SO_4 ($\pm 1070^\circ$ C.) ¹⁾ vereischte een langdurig verhitten van telkens kleine porties zout op een zeer krachtige blaasvlam in een platinakroes. Tijdens deze bewerking ontweek een spoor SO_3 . Reductie, zooals in gesloten gasovens optrad, kwam hierbij niet voor. Tengevolge van het SO_3 -verlies reageerde de oplossing van de smelt alkalisch. De hoeveelheid alkali bepaalde ik elken keer door titratie met 0.1655 normaal HCl.

Na het smelten stortte ik den inhoud van den platina smeltkroes op een koperen plaat, die, hangende aan zijn omgebogen rand, zich in een met water gevulden glazen bak bevond en zodoende geheel door water gekoeld werd. Onmiddellijk daarna plaatste ik een tweede koperen plaat, in vorm op de eerste passend en van boven door water gekoeld, op de smelt. Deze bereikte door die wijze van „abschrecken” in 1 à 2 minuten kamertemperatuur. Het uiterlijk der kristallen was door deze behandeling geheel veranderd. Terwijl zij oorspronkelijk klein en hard waren, hadden zij nu een broze, vezelachtige structuur. Geheel in overeenstemming met het resultaat van *Berthelot*, bleek in drie proeven, dat de oploswarmte belangrijk kleiner (minder negatief) geworden was. De gegevens vindt men in Tabel IV vermeld.

Welk ontledingsproduct zich tijdens het smelten en „abschrecken” heeft gevormd, kaliumoxyde, -peroxyde of -hydroxyde, moet een open vraag blijven. Hoe groot dus de invloed daarvan op de oploswarmte van het K_2SO_4 is, kan eveneens niet beantwoord worden. Maar wel is zeker, dat we de afwijking van het getal — 6284 cal.

1) Tabellen *Landolt-Börnstein-Roth*. 5. Auflage. Berlin 1923—1927.

Tabel IV.
Oploswarmte van K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij $20^{\circ}.00\ C$.

Praeparaat	K_2SO_4 „zur Analyse“ Kahlbaum; gesmolten en „abgeschreckt“.			Zelfde als bij No. 8; na 10 dagen.
	7	10	8	12
No. van de proef				
Gewicht zout (gecorr.)	29.7735	29.7708	29.7706	29.7724
Gewicht H_2O (gecorr.)	1231.41	1231.31	1231.31	1231.38
Begintemperatuur	$0^{\circ}.220^s$	$0^{\circ}.230$	$0^{\circ}.220^s$	$0^{\circ}.229$
Eindtemperatuur	$0^{\circ}.230^s$	$0^{\circ}.235$	$0^{\circ}.190^s$	$0^{\circ}.251$
Stralingscorrectie	0	$-0^{\circ}.002$	$+0^{\circ}.001$	$+0^{\circ}.002$
Correctie voor nagang	$-0^{\circ}.000^s$	$-0^{\circ}.003$	$-0^{\circ}.002$	$-0^{\circ}.003$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^{\circ}.230$	$0^{\circ}.230$	$0^{\circ}.189^s$	$0^{\circ}.250$
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	13031.7	13077.8	13059.8	13096.1
b. Verwarmingsstroom	7690.8	7681.3	7692.5	7672.3
Potentiaalverschil	6.00422 V.	5.97567 V.	5.99263 V.	5.96032 V.
Weerstand roerder	24.0486 Ω	24.0489 Ω	24.0492 Ω	24.0511 Ω
Duur der verwarming	2790.1 s	2790.0 s	2765.0 s	3000.4 s
Toegevoerde calorieën	999.63	990.06	986.80	1059.25
Te veel toegevoerd	12.63	—	—	27.93
Te weinig toegevoerd	—	—	41.23	—
Verbruikte calorieën	987.00	990.06	1028.03	1031.32
Oploswarmte	$-5777\ cal.$	$-5795\ cal.$	$-6017\ cal.$	$-6037\ cal.$
Afwijking van de normale waarde	507 cal.	489 cal.	267 cal.	247 cal.
Titratie met 0.1655 n. HCl	9.5 cc.	3.8 cc.	5.7 cc.	5.6 cc.

niet daardoor kunnen verklaren. Daarvoor is ten eerste de hoeveelheid ontledingsproduct te klein (in de proeven 7, 10, 8 en 12 resp. 0.0016, 0.0006, 0.0009 en 0.0009 gram-equivalent) en ten tweede bestaat er geen evenredigheid tusschen die hoeveelheid en de afwijking van de normale oploswarmte. Bij latere proeven zal dit onderwerp nog herhaaldelijk aangeroerd worden. Uit de 12e proef blijkt, dat na 10 dagen bewaren van het „abgeschreckte“ zout in den exsiccator (buiten toetreding van CO_2) de energie-inhoud reeds 20 cal. afgenomen is.

Bij twee latere bepalingen (no. 9 en 17, Tabel V), liet ik het „abschrecken“ achterwege. Na het smelten bekoelde het K_2SO_4 aan de lucht. De helft van het materiaal gebruikte ik in proef 9; na een maand verblijf in den exsiccator, wederom met buitensluiten van CO_2 , werd de rest gebezigd in proef 17.

Tabel V.
Oploswarmte van K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij $20^{\circ}.00\text{ C.}$

Praeparaat	K_2SO_4 „zur Analyse“ Kahlbaum; gesmolten.	Zelfde als bij no. 9; na 1 maand.
No. van de proef	9	17
Gewicht zout (gecorr.)	29.7730	2977.10
Gewicht H_2O (gecorr.)	1231.40	1231.33
Begintemperatuur	$0^{\circ}.228$	$0^{\circ}.223$
Eindtemperatuur	$0^{\circ}.172$	$0^{\circ}.240$
Stralingscorrectie	$+0^{\circ}.001^5$	$+0^{\circ}.001$
Correctie voor nagang	$+0^{\circ}.001$	0
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^{\circ}.174^5$	$0^{\circ}.241$
Potentiometerstand van:		
a. Weston-elementen	13068.2	13136.9
b. Verwarmingsstroom	7704.6	7998.7
Potentiaalverschil	5.99820 V.	6.19459 V.
Weerstand roerder	24.0492 Ω	24.0526 Ω
Duur der verwarming	2765.0 s	2843.0 s
Toegevoerde calorieën	988.63	1084.02
Te veel toegevoerd	—	24.30
Te weinig toegevoerd	71.15	—
Verbruikte calorieën	1059.78	1059.72
Oploswarmte	— 6203 cal.	— 6203 cal.
Afwijking van de normale waarde	81 cal.	81 cal.
Titratie met 0.1655 n. HCl	3.0 cc.	3.0 cc.

Tijdens deze maand rust was er blijkbaar niets aan den inwendigen toestand van het zout veranderd. Het alkaligehalte was in deze twee gevallen ongeveer hetzelfde geweest als in proef 10; de afwijking, die daar echter 489 cal. was, bedroeg in dit geval slechts 81 cal. Er blijkt dus wederom, dat ontleding en afwijking niet parallel gaan.

Bij de tot nu toe behandelde gevallen ontbrak nog een studie van het verloop van den energie-inhoud van het gesmolten zout tot den terugkeer naar den stabielen toestand. Daarom bereidde ik een grooten voorraad „abgeschreckt” K_2SO_4 uit verschillende kleinere porties, die homogeen gemengd werden. Daags na het gereedmaken loste ik het eerste gedeelte op (proef 18, Tabel VI), na twee maanden het tweede (proef 25, Tabel VI) en tenslotte, na wederom een maand, het derde (proef 37, Tabel VI). De praeparaten

werden boven H_2SO_4 en vast KOH bewaard. Een verandering in de oploswarmte kon dus niet aan de werking van vocht of CO_2 op het alkali toegeschreven worden. Buitendien had ik ook een deel van het zout met water bevochtigd en daarna op 300°C . gedroogd, op deze wijze een kunstmatige stabilisatie te weeg brengend, om te kunnen vaststellen, of de oorspronkelijke waarde voor de oploswarmte door die stabilisatie onmiddellijk kon worden bereikt (proef 20, Tabel VI). De resultaten vindt men in Tabel VI.

Tabel VI.
Oploswarmte van K_2SO_4 tot $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{C}$.

Praeparaat	K_2SO_4 „z. A.” Kahlbaum; gesmolten en „abgeschreckt”.	zelfde als bij no. 18; na 2 maanden.	zelfde als bij no. 18; na 3 maanden.	zelfde als bij no. 18; kunstmatig gestabiliseerd.
No. van de proef	18	25	37	20
Gewicht zout (gecorr.)	29.7716	29.7719	29.7923	29.7713
Gewicht H_2O (gecorr.)	1231.35	1231.36	1232.14	1231.34
Begintemperatuur	$0^\circ.229$	$0^\circ.232$	$0^\circ.220$	$0^\circ.229$
Eindtemperatuur	$0^\circ.231$	$0^\circ.237$	$0^\circ.219$	$0^\circ.235$
Stralingscorrectie	$-0^\circ.008$	0	0	0
Correctie voor nagang	$+0^\circ.002$	$-0^\circ.004$	$-0^\circ.001$	$-0^\circ.002$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.225$	$0^\circ.233$	$0^\circ.218$	$0^\circ.233$
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	13138.3	13047.2	13050.6	13155.1
b. Verwarmingsstroom	8061.7	8109.5	8054.6	8064.8
Potentiaalverschil	6.24272 V.	6.32358 V.	6.27914 V.	6.23714 V.
Weerstand roerder	24.0525 Ω	24.0537 Ω	24.0590 Ω	24.0564 Ω
Duur der verwarming	2730.0 s	2685.0 s	2730.0 s	2790.0 s
Toegevoerde calorieën	1057.18	1066.81	1069.26	1078.31
Te veel toegevoerd	—	1.33	—	—
Te weinig toegevoerd	5.32	—	2.66	5.32
Verbruikte calorieën	1062.50	1065.48	1071.92	1072.99
Oploswarmte	-6219 cal.	-6237 cal.	-6270 cal.	-6281 cal.
Afwijking van de normale waarde	65 cal.	47 cal.	14 cal.	3 cal.
Titratie met 0.1655 n. HCl	0.6 cc.	0.6 cc.	0.6 cc.	0.6 cc.

Inderdaad ziet men na verloop van eenigen tijd het zout spontaan terugloopen tot den stabielen toestand. Het met water gestabiliseerde zout had dien onmiddellijk weer bereikt en daardoor werd tevens bewezen, dat het K_2SO_4 door het smelten geen noemenswaardige chemische ontleding had ondergaan.

Deze ontledingsproducten zullen door inwerking van water en lucht tot K_2CO_3 worden; waren ze in eenigszins belangrijke hoeveelheid aanwezig geweest, dan zou dit zich door de groote positieve oploswarmte in verband met de nauwkeurigheid der gevolgde methode al aanstonds hebben doen gevoelen.

Een herhaling van de spontane stabilisatie vindt men in de proeven 15 en 24 (Tabel VII). Een voorraad zout, voldoende voor twee bepalingen, werd gesmolten en „abgeschreckt”. De eerste helft loste ik direct op, de tweede na 2 maanden, gedurende welken tijd het praeparaat door bewaren in een exsiccator boven H_2SO_4 en vast KOH van vocht en CO_2 afgesloten was.

Tabel VII.
Oploswarmte van K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij $20^\circ.00\text{ C.}$

Praeparaat	K_2SO_4 „zur Analyse” Kahlbaum; gesmolten en „abgeschreckt”.	zelfde als bij no. 15; na 2 maanden.
No. van de proef	15	24
Gewicht zout (gecorr.)	29.7723	29.7734
Gewicht H_2O (gecorr.)	1231.38	1231.42
Begintemperatuur	$0^\circ.240$	$0^\circ.231$
Eindtemperatuur	$0^\circ.206$	$0^\circ.190$
Stralingscorrectie	$+ 0^\circ.001$	0
Correctie voor nagang	$+ 0^\circ.002$	$+ 0^\circ.001$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.209$	$0^\circ.191$
Potentiometerstand van:		
a. Weston-elementen	13119.2	13046.8
b. Verwarmingsstroom	8041.2	8116.5
Potentiaalverschil	6.23591 V.	6.32923 V.
Weerstand roerder	24.0514 Ω	24.0543 Ω
Duur der verwarming	2611.0 s	2552.7 s
Toegevoerde calorieën	1008.94	1016.03
Te veel toegevoerd	—	—
Te weinig toegevoerd	41.23	53.20
Verbruikte calorieën	1050.17	1069.23
Oploswarmte	-6147 cal.	-6258 cal.
Afwijking van de normale waarde	137 cal.	26 cal.
Titratie met 0.1655 n. HCl	0.8 cc.	0.8 cc.

Chemische ontleding trad ook hier practisch niet op en na die twee maanden was de metastabiliteit bijna opgeheven.

Hiermede kon het eerste gedeelte van het onderzoek over de werking van smelten op de waarde der oploswarmte als afgelopen beschouwd worden. Het resultaat van *Berthelot* was bevestigd; hoewel hij zelf zich niet uitlaat over de reactie van K_2SO_4 na het smelten en evenmin over de door hem genomen voorzorgen bij de verhitting, geloof ik toch, in analogie met de nu uitgevoerde proeven, te mogen concludeeren, dat de praeparaten van *Berthelot* alkalisch reageerden. Door het meerdere inzicht, dat men heden in den physischen toestand van vaste stoffen heeft, is het nu bovendien mogelijk het verschil tusschen de oploswarmten vóór en na het smelten toe te schrijven aan het optreden van mengsels der enantiotrope vormen van het K_2SO_4 .

De vraag, hoe chemisch zuiver K_2SO_4 zich na het smelten zou gedragen, was hiermede nog niet opgelost. Er bleken drie wegen te bestaan, die tot dit doel konden leiden.

- 1°. Gelukte het een enkelen keer op de blaasvlam een geheel alkalivrije smelt te verkrijgen;
- 2°. Door overleiden van een SO_3 -houdenden, drogen luchtstroom kon te allen tijde een volstrekt neutraal materiaal bereid worden;
- 3°. Leverde een elektrische oven steeds een chemisch zuiver product.

Het zout van proef 38, Tabel VIII, was volgens de eerste methode bereid; dat van 14, 16 en 23 volgens de tweede en dat van 30 en 31 langs den derden weg.

In Tabel VIII vindt men de bijzonderheden. Alle praeparaten waren „abgeschreckt”.

Proef 23 werd gecorrigeerd omdat de temperatuur hierbij $0^{\circ}.08$ te laag was, waarbij ik de waarde 85 cal. per graad van *Pickering*¹⁾ gebruikte.

Een blik op de uitkomsten van Tabel VIII leert ons, dat de afwijkingen van het normale cijfer (— 6284 cal.) hier veel kleiner zijn, dan bij de waarden van Tabel IV—VIII. De smelt uit den elektrischen oven had zich, ondanks de snelle afkoeling, geheel gestabiliseerd tot den α -vorm. Het op de blaasvlam behandelde zout daarentegen bevatte nog een gedeelte van de β -modificatie.

1) J. Chem. Soc. 47, 98 (1885).

Tabel VIII.

Oploswarmte van K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij $20^\circ.00\text{ C.}$

Praeparaat	K_2SO_4 op de blaasvlam gesmolten.	K_2SO_4 op de blaasvlam gesmolten; met SO_3 overleiden.		K_2SO_4 zelfde als bij no. 16; na 2 maanden	K_2SO_4 in electrischen oven gesmolten.	
No. van de proef	38	14	16	23	30	31
Gewicht zout (gecorr.)	30.9873	29.7716	29.7724	29.7778	29.7752	29.7756
Gewicht H_2O (gecorr.)	1250.00	1231.35	1231.38	1231.61	1231.48	1231.51
Begintemperatuur	$0^\circ.225$	$0^\circ.227^s$	$0^\circ.234$	$0^\circ.236$	$0^\circ.223$	$0^\circ.219$
Eindtemperatuur	$0^\circ.171$	$0^\circ.222$	$0^\circ.244$	$0^\circ.138$	$0^\circ.225^s$	$0^\circ.216$
Stralingscorrectie	$+0^\circ.001$	$+0^\circ.001^s$	$+0^\circ.000^s$	0	$-0^\circ.001^s$	$+0^\circ.002$
Correctie voor nagang	$+0^\circ.003$	$+0^\circ.000^s$	$+0^\circ.000^s$	$+0^\circ.003$	$-0^\circ.001^s$	$-0^\circ.000^s$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.175$	$0^\circ.224$	$0^\circ.245$	$0^\circ.141$	$0^\circ.222^s$	$0^\circ.217^s$
Potentiometerstand van:						
a. Weston-elementen	13192.4	13119.6	13126.5	13026.0	12950.6	12992.0
b. Verwarmingsstroom	7844.1	7987.4	8056.7	9250.5	8007.3	8030.0
Potentiaalverschil	6.04931 V.	6.19400 V.	6.24456 V.	7.22504 V.	6.29046 V.	6.28819 V.
Weerstand roerder	24.0719 Ω	24.0511 Ω	24.0524 Ω	24.0532 Ω	24.0590 Ω	24.0589 Ω
Duur der verwarming	2880.2 s	2789.8 s	2790.0 s	1828.6 s	2730.0 s	2730.0 s
Toegevoerde calorieën	1046.45	1063.60	1081.02	948.47	1073.12	1072.35
Te veel toegevoerd	—	—	14.63	—	—	—
Te weinig toegevoerd	66.50	4.66	—	126.35	0.67	2.00
Verbruikte calorieën	1112.95	1068.25	1066.39	1074.82	1073.79	1074.35
Oploswarmte	-6259 cal.	-6253 cal.	-6242 cal.	-6290 gecorr. -6283 cal.	-6285 cal.	-6288 cal.
Afwijking van de normale waarde	25 cal.	31 cal.	42 cal.	1 cal.	1 cal.	4 cal.

Daar het verschil met de normale waarde maximaal 42 cal. bedroeg, terwijl in Tabel IV afwijkingen van 500 cal. voorkomen, kan er in het eerste geval op zijn hoogst 8 % van de β -modificatie aanwezig zijn geweest.

Daarbij is dan nog de geheel ongefundeerde onderstelling gemaakt, dat 500 cal. de geheele overgangswarmte $\alpha\text{-}K_2SO_4 \rightarrow \beta\text{-}K_2SO_4$ zouden uitmaken. Een in 't oog vallend verschil tusschen de „abgeschreckte” smelt van chemisch zuiver en alkalisch K_2SO_4 was de in het eerste geval samenhangende massa van harde, kleine kristallen tegen in het tweede de broze, vezelachtige structuur.

Het zout, dat onder overleiden van SO_3 gesmolten was, werd na

afloop scherp onderzocht op verontreiniging met deze stof. Het bleek geheel zuiver en bovendien is het resultaat van proef 23 het stellig bewijs, dat het K_2SO_4 , na twee maanden in een exsiccator boven zwavelzuur bewaard te zijn, door een zuiver physische verandering van het afwijkende tot het normale cijfer voor de oploswarmte was teruggekeerd.

De eindconclusie over het verloop der physische omzettingen bij gesmolten tot vast K_2SO_4 en den invloed hiervan op de oploswarmte luidt dus:

1°. Chemisch zuiver K_2SO_4 zet zich met groote snelheid en geheel of bijna volledig van den β in den α -vorm om. De oploswarmte wijkt weinig of niet van die der bij gewone temperatuur stabiele (α) modificatie af.

2°. Bij alkalisch K_2SO_4 kunnen zeer groote verschillen tusschen de oploswarmten optreden. Daar deze afwijkingen en de hoeveelheid verontreiniging niet parallel gaan en de eerste dus niet geheel door de tweede veroorzaakt kunnen worden, blijft als eenig mogelijke verklaring over, dat het alkali sterk vertragend op de omzetting $\beta\text{-}K_2SO_4 \rightarrow \alpha\text{-}K_2SO_4$ werkt.

Een dergelijke negatieve katalyse is niets nieuws; ik behoef slechts op de omzetting van S_λ in S_μ onder invloed van SO_2 te wijzen. De verklaring zou ook anders geformuleerd kunnen worden. Het is n.l. mogelijk, dat de verontreiniging door isomorphie met $\beta\text{-}K_2SO_4$ de kristallisatie hiervan inleidt, zoodat dit laatste zich in grootere hoeveelheid, dan bij chemisch zuiver K_2SO_4 het geval is, uit de smelt afscheidt. Hierbij zou zich de vertragende invloed van alkali op de omzetting $\beta\text{-}K_2SO_4 \rightarrow \alpha\text{-}K_2SO_4$ nog kunnen superponeeren. Een nadere onderscheiding tusschen deze twee mogelijkheden te geven, is echter niet doenlijk.

Het lag voor de hand deze stelling door kunstmatige toevoeging van een verontreiniging aan zuiver K_2SO_4 experimenteel te bewijzen. Hiervoor zouden kaliumoxyde (of -peroxyde) en kaliumhydroxyde in aanmerking komen. Hoe belangwekkend de resultaten met de eerstgenoemde stof ook geweest zouden zijn, toch heb ik van een onderzoek daarmede moeten afzien, omdat dit, door de geringe kennis, die men van kaliumoxyden heeft, tot een studie op zichzelf zou uitgegroeid zijn.

Alleen den invloed van KOH heb ik nader bestudeerd en wel in de proeven 33, 34 en 35 (Tabel IX).

De hoeveelheid toegevoegd KOH werd ongeveer op 0.1 % gedoseerd en bedroeg bij No. 33 en 35 0.0222 gram (het materiaal van proef 35 was uit dat van 33 verkregen door nog eens smelten en „abschrecken”); bij No. 34 was het 0.0342 gram. Deze hoeveelheden waren door titratie met 0.1655 n. HCl vastgesteld en gelden voor één bepaling, waarvoor telkens ± 30 gram K_2SO_4 werd gebruikt.

Het smelten geschiedde in den electrischen oven. Alle praeparaten waren „abgeschreckt”.

Tabel IX.

Oploswarmte van K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij $20^\circ.00$ C.

Praeparaat	$K_2SO_4 + 0.1\%$ KOH gesmol- ten en „abge- schreckt”.	Zelfde als bij no.33; weerge- smolten en „ab- geschreckt”.	$K_2SO_4 + 0.1\%$ KOH gesmol- ten en „abge- schreckt.”
No. van de proef	33	35	34
Gewicht zout (gecorr.)	29.7959	29.7786	29.8567
Gewicht H_2O (gecorr.)	1232.38	1231.60	1234.66
Begintemperatuur	$0^\circ.222$	$0^\circ.229$	$0^\circ.220$
Eindtemperatuur	$0^\circ.227^b$	$0^\circ.231$	$0^\circ.227$
Stralingscorrectie	$-0^\circ.002$	0	0
Correctie voor nagang	0	0	0
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.225^b$	$0^\circ.231$	$0^\circ.227$
Potentiometerstand van:			
a. Weston-elementen	13034.1	13043.4	13037.9
b. Verwarmingsstroom	8048.4	8051.8	8050.0
Potentiaalverschil	6.28224 V.	6.28042 V.	6.28161 V.
Weerstand roerder	24.0597 Ω	24.0597 Ω	24.0597 Ω
Duur der verwarming	2730.0 s	2730.0 s	2730.0 s
Toegevoerde calorieën	1070.29	1069.67	1070.07
Te veel toegevoerd	4.66	2.66	9.33
Te weinig toegevoerd	—	—	—
Verbruikte calorieën	1065.63	1067.01	1060.74
Oploswarmte	-6233 cal.	-6244 cal.	-6191 cal.
Correctie voor toegevoegd KOH	40 cal.	40 cal.	57 cal.
Overblijvende afwijking	11 cal.	0 cal.	36 cal.

De uitkomst van deze proeven was op 174.27 (het molecuulair-gewicht van K_2SO_4) gram stof berekend; zij bestond uit K_2SO_4

+ KOH. De correctie voor toegevoegd KOH kan dus in twee onderdeelen gesplitst worden. Ten eerste die voor de oploswarmte van het KOH en ten tweede die voor het K_2SO_4 , dat door KOH vervangen is.

Bij de proeven 33 en 35 is deze correctie ongeveer resp. geheel gelijk aan de gevonden afwijking. Bij bepaling 34 is het verschil tusschen de berekende en de waargenomen oploswarmte nog 36 cal. Doordien dit getal zoo klein is, heeft het echter weinig overtuigingskracht. De mogelijkheid bestaat ook nog, dat K_2SO_4 en KOH mengkristallen vormen en dus een zekere mengwarmte opgenomen hebben bij het samensmelten. Hiertegen pleit echter het resultaat van de bepalingen 33 en 35, waar van deze grootheid niets te bekennen valt.

Het experimenteel bewijs, dat door toevoeging van alkali de omzetting $\beta\text{-}K_2SO_4 \rightarrow \alpha\text{-}K_2SO_4$ vertraagd wordt, is dus nog niet geleverd. Het is echter zeer interessant Tabel I (blz. 2) in dit verband nog eens te beschouwen. Men ziet hieruit, dat de grootste blijvende verschillen voorkomen bij Na_2SO_4 , K_2CO_3 en Na_2CO_3 , juist bij die stoffen, welke bij smelten een ontleding ondergaan, waarbij zich vrij alkali vormt. Bij elk van deze drie zouten treden enantiotrope vormen op en ook hier vermoed ik, dat het alkali vertragend op de stabilisatie inwerkt.

Nu restte nog een herhaling van *Pickering's* proeven met gloeid K_2SO_4 . Bij zijn bepalingen¹⁾ daalde de waarde der oploswarmte van — 6256 cal. tot — 6168 en — 6112 cal. In de door mij onderzochte gevallen verhitte ik het zout twee uur lang in een platinakroes op een Bunsen-brander en deed het op verschillende wijze afkoelen. Uit het smelten in veel korteren tijd van een zelfde hoeveelheid KCl of NaCl kan men de temperatuur van het K_2SO_4 in deze gevallen op ten minste 700°—800° C. schatten. In het eerste geval (proef 11, Tabel X) spreidde ik het zout na de gloeiing uit op een koperen plaat, die door water gekoeld werd. De helft van dit praeparaat bewaarde ik 2½ maand in een exsiccator boven zwavelzuur en loste het daarna op (proef 27). In het tweede geval plaatste ik den kroes met zout na het verhitten in ijs (proef 39 en 40); in het derde geval koelde ik den kroes in

1) J. Chem. Soc. 47, 98 (1885).

water (proef 13) en in het laatste geval liet ik den kroes aan de lucht tot kamertemperatuur terugkeeren (proef 41). De helft van het praeparaat, waarmede proef 13 verricht was, stabiliseerde ik kunstmatig door water toe te voegen en bij 300° C. te drogen (proef 22). Blijkens de analyse was er tijdens het gloeien geen ontleding opgetreden.

Tabel X.

Oploswarmte van K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij 20°.00 C.

Praeparaat	K_2SO_4 ge- gloeid en snel ge- koeld.	Zelfde als bij no. 11; na 2½ maand.	K_2SO_4 ge- gloeid en snel ge- koeld.	K_2SO_4 ge- gloeid en snel ge- koeld.	K_2SO_4 ge- gloeid en snel ge- koeld.	Zelfde als bij no. 13; gestabili- seerd.	K_2SO_4 ge- gloeid en langzaam gekoeld.
No. van de proef	11	27	39	40	13	22	41
Gewicht zout (gecorr.)	29.7722	29.7884	31.0046	30.2439	29.7709	29.7730	24.0371
Gewicht H_2O (gecorr.)	1231.48	1231.98	1251.50	1251.50	1231.38	1231.40	1250.00
Begintemperatuur	0°.227 ³	0°.246	0°.176	0°.176	0°.223	0°.224	0°.179
Eindtemperatuur	0°.232	0°.247	0°.189	0°.181	0°.244	0°.232	0°.181
Stralingscorrectie	-0°.002	-0°.002	0	0	+0°.002	-0°.000 ³	0
Correctie voor nagang	+0.000 ³	+0°.004	+0°.003	-0°.001 ³	0	-0°.002	+0°.001
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.230 ³	0°.249	0°.192	0°.179 ³	0°.246	0°.229 ³	0°.182
Potentiometerstand van:							
a. Weston-elementen	13089.3	13048.7	13097.8	13111.7	13114.6	13168.0	13110.2
b. Verwarmingsstroom	7682.7	8082.4	7790.3	7785.1	8055.9	8085.5	7784.5
Potentiaalverschil	5.97151 V.	6.30173 V.	6.05121 V.	6.04076 V.	6.24950 V.	6.24703 V.	6.04099 V.
Weerstand roerder	24.0497 Ω	24.0531 Ω	24.0739 Ω	24.0745 Ω	24.0508 Ω	24.0569 Ω	24.0744 Ω
Duur der verwarming	3030.0 s	2731.0 s	3120.0 s	3000.3 s	2834.6 s	2790.0 s	2400.1 ³
Toegevoerde calorieën	1073.74	1077.63	1134.20	1086.90	1100.15	1081.71	869.53
Te veel toegevoerd	3.99	3.99	21.60	4.73	30.59	7.32	4.05
Te weinig toegevoerd	—	—	—	—	—	—	—
Verbruikte calorieën	1069.75	1073.64	1112.60	1082.17	1069.56	1074.39	865.48
Oploswarmte	-6261 cal.	-6281 cal.	-6253 cal.	-6235 cal.	-6261 cal.	-6288 cal.	-6274 cal.
Afwijking van de normale waarde	23 cal.	3 cal.	31 cal.	49 cal.	23 cal.	4 cal.	10 cal.

Geheel volgens verwachting weken de oploswarmten van het zout, dat verhit geweest was boven het overgangspunt, aanvankelijk af van de standaardwaarde, om daarna spontaan of kunstmatig tot deze laatste terug te keeren. De grootste afwijkingen vertoonen natuurlijk de beide proeven, waarbij het zout in ijs gekoeld werd en dat dus het snelst het temperatuurgebied om het

overgangspunt passeerde. Het koelen tusschen de twee koperen platen en de koeling in water werken minder intensief en ten slotte is bij het aan de lucht bekoelde zout de afwijking bijna onmerkbaar.

Samenvatting: K_2SO_4 treedt in twee modificaties op. De oploswarmte van stabiel α - K_2SO_4 tot $K_2SO_4 \cdot 400 H_2O$ bij $20^\circ.00$ C. is $-6284 \text{ cal.} \pm 4 \text{ cal.}$

De oploswarmte van K_2SO_4 , dat boven het overgangspunt verhit is geweest, wijkt aanvankelijk van het standaardcijfer af. De grootte der afwijking hangt af van de snelheid van koelen. K_2SO_4 , dat gesmolten is geweest en daarna neutraal reageert, vertoont dezelfde afwijkingen in gelijke grootte als gegloeid K_2SO_4 .

K_2SO_4 , dat na smelten basisch reageert, heeft een zeer sterk afwijkende oploswarmte. De reden hiervan kan niet aan de base zelf toegeschreven, maar moet aan den invloed van het alkali op de snelheid der omzetting β - $K_2SO_4 \rightarrow \alpha$ - K_2SO_4 geweten worden.

Na verloop van tijd treedt in alle drie gevallen spontane stabilisatie op.

HOOFDSTUK V.

DE OPLOSWARMTE VAN KALIUMNITRAAT.

Onder de talrijke gegevens in de literatuur ¹⁾ over de oploswarmte van KNO_3 treft men alleen die van *Pickering* ²⁾ en *W. A. Roth* ³⁾ aan, waarin rekening gehouden wordt met het feit, dat het zout enantiotropie vertoont. In de verhandeling van *Berthelot* over de oploswarmte van zouten, die gesmolten geweest waren, komt KNO_3 niet voor.

Verreweg de meeste onderzoekers geven alleen op, dat zij het zout bij 150° à 200° C. hebben gedroogd. Zij zien daarbij over het hoofd, dat een op die wijze verkregen praeparaat door het verhitten boven het bij $\pm 128^\circ$ C. gelegen overgangspunt ¹⁾ geheel of gedeeltelijk in den β -vorm omgezet is geweest en dat de kans bestaat, dat hoeveelheden van dezen laatste ook bij afkoeling nog langen tijd metastabiel naast den α -vorm blijven bestaan. Dat hierdoor fouten gemaakt worden bij het meten der oploswarmte, zal ik in dit hoofdstuk nader bewijzen. Het heeft daarom geen zin te onderzoeken of chemische onzuiverheden in zeer geringe hoeveelheid (0.08 %) aanwezig zijn ⁴⁾, wanneer men niet de minste moeite doet, een even nauwkeurige contrôle op de physische zuiverheid uit te voeren. De overgangswarmte $\beta\text{-KNO}_3 \rightarrow \alpha\text{-KNO}_3$ is groot (*Bellati* en *Romanese* ⁵⁾ geven 1190 cal. hiervoor), dus zal aanwezigheid van een gering percentage van de metastabiele modificatie calorisch duidelijk te merken zijn.

1. *Eigen Metingen bij 20° C.*

Het KNO_3 , dat ik gebruikte, was een zuiver handelspraeparaat.

-
- 1) Tabellen *Landolt-Börnstein-Roth*. 5. Auflage. Berlin 1923—1927.
 - 2) *J. Chem. Soc.* 51, 290 (1887).
 - 3) *Z. physik. Chem.* 130, 539 (1927). *Cohen* Festband.
 - 4) *Mme. Bérenger-Calvet*. *J. Chim. phys.* 24, 325 (1927).
 - 5) *Atti Ist. Ven.* (6), 3 (1885).

Het werd 2 maal uit water omgekristalliseerd en daarna zoolang bij 160° C. gedroogd, tot een gedeelte ervan bij het smelten niet meer in gewicht verloor. Daarna bewaarde ik het in een exsiccator boven H_2SO_4 .

De door mij bepaalde oploswarmte was die van KNO_3 tot $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^{\circ}.00$ C.

De stoomsterkte bedroeg 550 m. ampère. De tijdsduur van een proef was 28 minuten.

Voor de eerste meting gebruikte ik een praeparaat, dat even tevoren in een droogstoof gedroogd was.

De vier met het zout gevulde kolfjes plaatste ik, voordat ik tot het wegen daarvan overging, met de schaal met den overblijvenden voorraad KNO_3 gelijktijdig in den exsiccator. Schijnbaar was de inhoud van de kolfjes physisch en chemisch gelijk aan dien van de schaal.

De eerste proef gaf -8334 cal. (Tabel XI); de tweede en derde, die vier resp. vijf dagen daarna met zout uit de voorraadsschaal verricht werden, leverden -8322 en -8318 cal.

Nu verwarmde ik het KNO_3 24 uur in een waterdroogstoof op 100° C.; een vierde bepaling, hiermede uitgevoerd, leverde -8337 cal. Daarna verwarmde ik het zout nog eens gedurende 3 maal 24 uur op 100° C. en deed nu een vijfde proef; uitkomst -8336 cal. Na op 160° C. gedurende 12 uur verhit te zijn, gaf het praeparaat na bekoeling in een exsiccator -8326 cal., na afkoeling in ijswater -8299 cal. bij de zesde resp. zevende proef. Een overzicht van de verkregen cijfers vindt men in Tabel XI.

Uit dezen cyclus ziet men, dat twee schijnbaar identieke praeparaten (No. 1 eenerzijds tegen 2 en 3), die een gelijke behandeling ondergaan hebben, niet identiek zijn. Het nog warm invullen in de kolfjes is voldoende geweest om de stabilisatie totaal te doen zijn, terwijl de inhoud van de schaal na 5 dagen nog $\pm 1.5\%$ van de β -modificatie bevatte (16 cal. afwijking op een overgangswarmte van 1190 cal.). Door 24 uur op 100° C. te verwarmen bleek de metastabiliteit opgeheven te zijn, want verder voortzetten der verhitting deed het cijfer voor de oploswarmte niet meer veranderen. Daarentegen bleek, dat na het nogmaals op 160° C. brengen en in den exsiccator bekoelen, de oploswarmte weer tot -8326 cal. gedaald was en het KNO_3 dus ongeveer 1 % van den metastabielen

Tabel XI.
Oploswarmte van KNO_3 tot $\text{KNO}_3 \cdot 200\text{H}_2\text{O}$ bij 20.00°C .

Praeparaat	KNO ₃ gedroogd bij 160°C . Niet gestabiliseerd.						KNO ₃ gedroogd bij 160°C .; gestabiliseerd bij 100°C .	KNO ₃ gestabiliseerd met H_2O bij 15°C .
	1	2	3	6	7	4	5	10
No. van de proef	34.5560	34.5657	34.5653	34.5639	34.4994	34.5486	34.5643	34.5483
Gewicht zout (gecorr.)	1231.48	1231.83	1231.79	1231.71	1251.52	1231.31	1231.78	1231.31
Gewicht H_2O (gecorr.)	0°.229 ^s	0°.240	0°.230	0°.230 ^s	0°.176	0°.230	0°.229 ^s	0°.236
Begin temperatuur	0°.230	0°.239 ^s	0°.238	0°.230	0°.181	0°.236	0°.240	0°.238
Eindtemperatuur	-0°.000 ^s	0	0	-0°.000 ^s	-0°.001	-0°.000 ^s	0	-0°.001 ^s
Stralingscorrectie	0	0	+0°.000 ^s	0	-0°.006	0	0	+0°.001
Correctie voor nagang	0°.229 ^s	0°.239 ^s	0°.238 ^s	0°.229 ^s	0°.174	0°.235 ^s	0°.240	0°.237 ^s
Gecorrigeerde eindtemperatuur	11584.9	11544.7	11550.8	11588.4	13158.6	11565.1	11587.8	11540.2
Potentiometerstand van:	14846.0	14866.7	14875.6	14849.2	10075.0	14831.3	14779.0	14820.8
a. Weston-elementen	13.0378 V.	13.1014 V.	13.1023 V.	13.0366 V.	7.78972 V.	13.0472 V.	12.9757 V.	13.0661 V.
b. Verwarmingsstroom	24.0514 Δ	24.0560 Δ	24.0518 Δ	24.0516 Δ	24.0753 Δ	24.0524 Δ	24.0514 Δ	24.0538 Δ
Potentiaalverschil	1686.2 s	1668.0 s	1673.5 s	1684.6 s	4696.4 s	1688.5 s	1711.6 s	1676.5 s
Weerstand roeder	2848.22	2844.50	2854.78	2845.00	2829.02	2856.10	2863.65	2843.85
Duur der verwarming	-	-	11.31	-	-	7.46	13.97	2.00
Toegevoerde calorieën	-	0.67	-	1.31	2.70	-	-	-
Te veel toegevoerd	2848.22	2845.17	2843.47	2846.31	2831.72	2848.64	2849.68	2841.85
Te weinig toegevoerd	-8334 cal.	-8322 cal.	-8318 cal.	-8326 cal.	-8299 cal.	-8337 cal.	-8336 cal.	-8337 cal.
Verbruikte calorieën	-	-	-	-	-	-	-	-
Oploswarmte	-8334 cal.	-8322 cal.	-8318 cal.	-8326 cal.	-8299 cal.	-8337 cal.	-8336 cal.	-8337 cal.

vorm bevatte. Na het snelle afkoelen in ijswater was dit gehalte tot 3 % opgelopen.

Als gemiddelde voor de oploswarmte van fysisch en chemisch zuiver α KNO_3 tot de concentratie $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C.}$ nemen we -8336 cal. aan met een nauwkeurigheid van $\pm 2 \text{ cal.}$

Als contrôle op dit getal kristalliseerde ik het KNO_3 nog één maal uit H_2O om, liet het een maand vochtig staan (bij kamertemperatuur) en droogde het toen in vacuo boven P_2O_5 . De hierbij ingeslagen weg ter bereiding van de zuivere α -modificatie was dus geheel verschillend van den eerst gevolgden geweest. De oploswarmte bedroeg -8317 cal. (Proef 10, Tabel XI.) Het in vacuo drogen was niet voldoende geweest om alle water uit het KNO_3 te verwijderen. Herhaald poederen en evacueeren verminderde het vochtgehalte tot minimaal 0.19 %. Op 1 Mol. KNO_3 waren dus 0.1966 gram H_2O aanwezig, waarin opgelost 0.0621 gram KNO_3 tot totaal 0.2587 gram verzadigde oplossing bij 20° C. Deze oplossing treedt in de plaats van KNO_3 , waarbij dus de oploswarmte 0.2587

$\frac{0.2587}{101.108} \times 8336 = 21 \text{ cal.}$ verminderen moet. Omgekeerd krijgt men nu een verdunningswarmte, die per Mol. KNO_3 ongeveer -1400 cal. ¹⁾, dus voor 0.0621 gram KNO_3 -1 cal. bedraagt. De correctie wordt dus in totaal $21 - 1 = 20 \text{ cal.}$

Deze laatste proef is een volkomen bevestiging van het reeds eerder gevonden gemiddelde van -8336 cal. geweest. Eenige proeven over de stabilisatiesnelheid van vast KNO_3 uit den gesmolten toestand genomen, leerden, dat deze zeer groot was. Het zout werd voorzichtig op een luchtbad gesmolten en daarna tusschen twee gekoelde koperen platen „abgeschreckt” (zie blz. 34). Denzelfden dag loste ik het op. De twee bepalingen (Tabel XII) gaven uitkomsten, die weinig of niet van de normale afweken. In beide gevallen bestond het praeparaat dus uit de nagenoeg zuivere α -modificatie. Colorimetrisch controleerde ik het nitriet-gehalte van het gesmolten KNO_3 , waarbij bleek, dat dit slechts onderdeelen van een milligram op 30 gram KNO_3 bedroeg.

1) De concentratie der verzadigde oplossing ($\text{KNO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) is vergelijkbaar met $\text{KNO}_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, waarvoor *Th. W. Richards* en *A. W. Rowe*, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 770 (1921), de verdunningswarmte tot $\text{KNO}_3 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$ bij 20° C. op -1416 cal. bepaalden.

Tabel XII.
Oploswarmte van KNO_3 tot $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C.}$

Praeparaat	KNO_3 gesmolten en „abgeschreckt“.	
	8	9
No. van de proef		
Gewicht zout (gecorr.)	34.5536	34.5791
Gewicht H_2O (gecorr.)	1231.40	1232.31
Begintemperatuur	$0^\circ.227$	$0^\circ.217$
Eindtemperatuur	$0^\circ.220$	$0^\circ.220$
Stralingscorrectie	$+ 0^\circ.001^5$	$+ 0^\circ.001$
Correctie voor nagang	0	0
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.221^5$	$0^\circ.221$
Potentiometerstand van:		
a. Weston-elementen	11593.2	11598.0
b. Verwarmingsstroom	14851.0	14876.9
Potentiaalverschil	13.0328 V.	13.0502 V.
Weerstand roerder	24.0522 Ω	24.0526 Ω
Duur der verwarming	1682.2 s	1687.7 s
Toegevoerde calorieën	2839.21	2856.03
Te veel toegevoerd	—	5.32
Te weinig toegevoerd	7.32	—
Verbruikte calorieën	2846.53	2850.71
Oploswarmte	—8329 cal.	—8335 cal.
Afwijking van de normale waarde	7 cal.	1 cal.

2. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur.

Willen we mijn resultaten met de in de literatuur aanwezige waarden daarvoor vergelijken, dan staan in dit geval voldoende gegevens ter beschikking, om een her-berekening te kunnen uitvoeren. De soortelijke warmte van de oplossing $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ is bij 20° C. gemeten door *Th. W. Richards* en *A. W. Rowe*.¹⁾ Zij vonden de waarde 0.9695. De temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte is ook bekend en wel door deze laatsten berekend op 36 cal. per graad. *Pickering*²⁾ vond experimenteel 33 cal. per graad.

Wanneer ik deze gegevens op de niet-adiabatische onderzoe-

1) J. Am. Chem. Soc. 43, 770 (1921).

2) J. Chem. Soc. 51, 290 (1887).

kingen uit de literatuur toepas, krijgt men geheel andere waarden, dan door de onderzoekers zelf opgegeven worden.

Beschouwen we eerst eens de cijfers van *Thomsen*. Hij geeft voor de oploswarmte van KNO_3 tot $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ bij 18°C . —8520 cal. ¹⁾ Dit is het gemiddelde uit —8550; —8480 en —8514 cal.

De proeftemperatuur bewoog zich bij deze drie bepalingen resp. tusschen $18^\circ.300$ en $15^\circ.950$; $17^\circ.987$ en $15^\circ.655$; $18^\circ.170$ en $15^\circ.829$.

Hoewel *Thomsen* zelf voor de soortelijke warmte van de oplossing $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ de waarde 0.966 gevonden had, voerde hij de berekening toch zoo uit, dat hij alleen rekening hield met het water, dat in die oplossing aanwezig was. Daar *Thomsen's* eigen cijfer 0.966 zich vermoedelijk het best zal aansluiten bij zijn bepalingen, voerden we dit in. Men vindt dan —8431; —8355 en —8394 of gemiddeld —8393 cal. bij 20°C .

Het schijnbaar zoo groote verschil tusschen —8520 cal. bij 18°C . van *Thomsen* en de door mij gevonden —8336 cal. bij 20°C . is dus door de betere berekening tot binnen de proeffout bij *Thomsen* teruggebracht. Gegevens over het gebruikte KNO_3 vermeldt *Thomsen* niet.

Pickering ²⁾ deed vier bepalingen bij 20°C . Als gemiddelde geeft hij —8376 cal. op. Ook hij hield bij het becijferen der waterwaarden alleen rekening met het water, dat bij de bepaling gebruikt werd. Wanneer we de soortelijke warmte der oplossing 0.9695 invoeren, het moleculairgewicht naar de nieuwste gegevens gebruiken en ook weer op $20^\circ.00 \text{C}$. omrekenen, leveren zijn bepalingen —8359; —8379; —8356 en —8324 cal. of gemiddeld —8355 cal bij 20°C .

Evenals bij *Thomsen* ziet men hier een geheel ander beeld van de uitkomsten, wanneer men ze slechts met de goede gegevens omwerkt. De aansluiting met de door mij gevonden waarde is nu zeer goed geworden.

In het begin van dit hoofdstuk vermeldde ik reeds, dat *Pickering* den invloed der thermische voorgeschiedenis op de oploswarmte

1) J. prakt. Chem. (2) 17, 165 (1878).

2) J. Chem. Soc. 51, 290 (1887).

van KNO_3 onderzocht had. Hij vergeleek op 110°C . gedroogd met bij 300°C . gedroogd KNO_3 . De oploswarmte bij 13°C . was in het eerste geval -8514 en -8600 cal. in het tweede. Het verschil lag binnen de proeffouten en kan ook niet aan allotropie toegeschreven worden, daar de energie-inhoud van het tweede praeparaat, waarin de metastabiele vorm zou kunnen voorkomen, kleiner is dan die van het eerste.

De resultaten van *Berthelot*¹⁾ vertoonen een merkwaardige afwijking van die van andere onderzoekers. Tusschen 10° — 15°C . is de oploswarmte van 1 gew. deel KNO_3 op 50—100 gew. deelen water (KNO_3 . 280—560 H_2O) -8290 cal. Hij is echter zoo weinig mededeelzaam geweest, dat het niet mogelijk is, iets over de gegevens der afzonderlijke proeven of over de thermische voorgeschiedenis van het zout te weten te komen. Op 20°C . berekend, zou zijn uitkomst -7900 tot -8100 cal. worden. Bij een vergelijking met de tot nu toe aangehaalde gegevens, moet men ook nog bedenken, dat de eindtoestand bij *Berthelot* aanmerkelijk afwijkt van KNO_3 . 200 H_2O , zoodat men zijn cijfers eerder hooger zou verwachten (meer negatief), dan lager (minder negatief), zooals nu. Maar zooals ik reeds opmerkte, is het niet mogelijk, bij gebrek aan gegevens, de reden van deze groote afwijking met zekerheid aan te wijzen.

Hetzelfde geldt voor het onderzoek van *F. L. Haigh*.²⁾ Hij werkte met de concentratie KNO_3 . 400 H_2O , bij een temperatuur die hij niet nader dan 20° — 22°C . preciseert en met een praeparaat, waarvan hij alle nadere gegevens zorgvuldig verzwijgt. De niet-adiabatische bepalingen gaven een gemiddelde van -8315 cal. met een afwijking van ± 30 cal. Een her-berekening met gebruik maken van de soortelijke warmte der oplossing levert, door de groote verdunning, waarden, die slechts 20 cal. van de door *Haigh* vermelde afwijken. Door de onzekerheid van 2° in de begintemperatuur is de aansluiting bij andere onderzoekingen niet beter dan tot op 70 cal. ($2 \times$ den temp. coëff. der oploswarmte) te verwachten. Nader te vermelden eigen bepalingen bij $20^\circ.5 \text{C}$. met de concentratie KNO_3 . 350 H_2O , omstandigheden die een ruwe vergelij-

1) Ann. chim. phys. (5) 4, 5 (1875), speciaal blz. 101.

2) J. Am. Chem. Soc. 34, 1147 (1912).

king met *Haigh* mogelijk maken, gaven een oploswarmte van -8426 cal. De cijfers van *Haigh* zijn dus lager (minder negatief), maar zijn spaarzame gegevens maken het onmogelijk het verschil te verklaren.

Alb. Colson's ¹⁾ resultaten wijken, in tegenstelling met de voorgaande, sterk naar den negatieven kant af. Bij een gemiddelde temperatuur van $18^{\circ}.5$ C. en een concentratie van 1 Mol. KNO_3 op 4 Liter H_2O , dus weinig afwijkende van $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$, vindt hij -8612 cal. Op 20° C. omgerekend dus -8550 cal. Dit getal is ± 200 cal. meer negatief dan het door mij bepaalde cijfer. Op theoretische gronden is een dergelijke afwijking niet te verklaren. Deze zal dus in de practische uitvoering der proeven moeten liggen. Door alle bijzonderheden omtrent de enkele bepalingen stelselmatig achter te houden, ontnemt *Colson* ons echter de mogelijkheid een nadere bevestiging hiervan te verkrijgen.

Daar onder de jongste onderzoekingen over de oploswarmte van KNO_3 die van *Mondain-Monval* ²⁾ een concentratiegebied bestrijken, dat moeilijk met het mijne vergeleken kan worden, blijven alleen die van *Mme. Berenger-Calvet* ³⁾ ter bespreking over. Deze zouden een volmaakt vergelijkingsobject gevormd hebben, omdat haar werkwijze geheel gelijk aan de mijne is (adiabatische calorimetrie met elektrische compensatie der negatieve oploswarmte), indien ze niet een bezwaar van geheel anderen aard gehad hadden. De bepalingen werden n.l. uitgevoerd met $0.09-0.29$ gram stof op $5-10$ cc. H_2O .

Hoewel ik gaarne wil aannemen, dat de manipulaties met die kleine hoeveelheden stof alle buitengewoon nauwkeurig zijn uitgevoerd, blijft voor mij een zeer groot bezwaar bestaan tegen het omrekenen van een bepaling met $90-290$ mgr. op een eindresultaat van 101.108 gram. Hierbij wordt de factor $1120-350$ gebruikt. Door de groote gevoeligheid van de gebruikte thermozuïl voor temperatuurmeting (tot op $1/12000^{\circ}$ C.) is deze factor voor het onderling overeenstemmen van de enkele bepalingen geen beletsel. Maar de kleine systematische fouten (verdamping, tijdmeting enz.)

1) Compt. rend. 161, 458 (1915).

2) Ann. de Chim. (10) 3, 72 (1925).

3) J. Chim. phys. 24, 325 (1927).

die bij *micro*-bepalingen *dezelfde* grootte *kunnen* hebben als bij *macro*-bepalingen, treden nu sterk op den voorgrond.

Op de eerste bladzijde van dit hoofdstuk vermeldde ik reeds, dat de thermische voorgeschiedenis van het door *Mme. Berenger-Calvet* gebruikte KNO_3 (gedroogd in een droogstoof op onbekende temperatuur en boven H_2SO_4 bewaard) niet voldoende de physische zuiverheid hiervan waarborgt.

Zoowel deze laatste onnauwkeurigheid als een algemeene fout, die de *micro*-bepaling aankleeft, kan de reden zijn, dat het door haar gevonden cijfer -8265 cal. bij $20^\circ.00$ (door omrekening van het bij $14^\circ.70$ C. bepaalde getal verkregen) nog 70 cal. afwijkt van het mijne, ondanks de volkomen gelijkheid der gevolgde methoden.

Tegen de in haar verhandeling opgenomen Tabel, waarin de resultaten van andere onderzoekers vermeld zijn, moet ik opmerken, dat hier de ongecorrigeerde gegevens van de schrijvers zelf staan, welker fouten ik in dit hoofdstuk aangetoond heb.

Een overzicht van de in de literatuur aanwezige waarden voor de oploswarmte van KNO_3 tot $\text{KNO}_3 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ bij 20° C. geeft ons:

-8393 cal. (*Thomsen*).

-8355 cal. (*Pickering*).

-7900 tot -8100 cal. (*Berthelot*), concentratie $\text{KNO}_3 \cdot 280-560 \text{ H}_2\text{O}$.

-8550 cal. (*Colson*).

-8265 cal. (*Berenger-Calvet*); en ten slotte

-8336 cal., het door mij bepaalde cijfer.

3. *Eigen Metingen bij $20^\circ.5$ C.*

Ter vergelijking met de calorimetrie van *Roth*¹⁾ deed ik nog eenige proeven over de oploswarmte van $\text{KNO}_3 \cdot 350 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.5$ C. *Roth* meende, dat het grootste verschil (150 cal.) tusschen zijn waarden voor de oploswarmte van KNO_3 (-8367 en -8518) ongeveer de overgangswarmte $\beta \rightarrow \alpha\text{-KNO}_3$ zou uitmaken, zoodat hij met de nagenoeg zuivere α - en β -modificaties zou gewerkt hebben. Dit werd zijns inziens gesteund door het constante verschil tusschen „de waarde van *Thomsen*” van -8520 cal., die vele ande-

1) Voorloopige resultaten in *Z. physik. Chem.* **130**, 539 (1927) en particuliere mededeelingen.

ren ook gevonden hebben en —8300 cal., de waarde van een tweede groep onderzoekers. Dat inderdaad een deel van de afwijkende waarden in de literatuur aan den invloed der allotropie toegeschreven moet worden, daarvan ben ik overtuigd. Door de her-berekening van de cijfers van de verschillende onderzoekers, die ik in dit hoofdstuk gegeven heb, staat het echter vast, dat de grenzen 8300 en 8500 vervallen en de verschillen veel grooter dan 150 cal. kunnen zijn. Het is dus niet bewezen en zelfs onwaarschijnlijk, dat uit de proeven van *Roth* volgt, dat de overgangswarmte 150 cal. zou bedragen.

Het door mij gebruikte zout was bij 160° C. gedroogd, totdat het na smelten niet meer in gewicht verloor, daarna bij 100° C. verwarmd gedurende 24 uur en ten slotte 9 maanden bij kamertemperatuur bewaard. Voor de derde proef had ik het KNO_3 nog eens 24 uur op 100° C. verwarmd (zie Tabel XIII).

Tabel XIII.
Oploswarmte van KNO_3 tot $\text{KNO}_3 \cdot 350 \text{ H}_2\text{O}$ bij 20° 5 C.

Praeparaat	KNO_3 gedroogd bij 160° C.; gestabiliseerd bij 100° C.			
	1	2	3	4
No. van de proef				
Gewicht zout (gecorr.)	20.0653	20.0747	20.0875	20.0546
Gewicht H_2O (gecorr.)	1251.50	1252.00	1252.50	1251.00
Begintemperatuur	0°.705	0°.720	0°.986	0°.586
Eindtemperatuur	0°.724	0°.727 ⁵	0°.993	0°.588
Stralingscorrectie	0	0	—0°.001 ⁵	—0°.000 ⁵
Correctie voor nagang	0	—0°.001	—0°.001 ⁵	—0°.000 ⁵
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.724	0°.726 ⁵	0°.990	0°.587
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	11712.0	11712.3	11725.5	11624.0
b. Verwarmingsstroom	14883.6	14885.0	14903.0	14765.6
Potentiaalverschil	12.9290 V.	12.9298 V.	12.9309 V.	12.9236 V.
Weerstand roerder	24.0727 Ω	24.0726 Ω	24.0718 Ω	24.0751 Ω
Duur der verwarming	1023.0 s	1013.0 s	1010.2 s	1009.5 s
Toegevoerde calorieën	1697.76	1681.39	1677.08	1673.79
Te veel toegevoerd	25.65	8.78	5.40	1.35
Te weinig toegevoerd	—	—	—	—
Verbruikte calorieën	1672.11	1672.61	1671.68	1672.44
Oploswarmte	—8426 cal.	—8424 cal.	—8414 gecorr. —8425 cal.	—8432 gecorr. —8429 cal.

De derde proef is voor 11 cal. gecorrigeerd, omdat de temperatuur $0^{\circ}.3$ te hoog was, de vierde voor 3 cal., omdat de temperatuur $0^{\circ}.1$ te laag was.

Het gemiddelde van deze drie getallen is -8426 cal. Voor een vergelijking met de getallen van *Roth* wachten we liever zijn definitieve resultaten af.

Samenvatting: KNO_3 vertoont enantiotropie.

De oploswarmte van stabiel $\alpha\text{-KNO}_3$ tot KNO_3 . 200 H_2O bij $20^{\circ}.00$ C. is -8336 cal. ± 2 cal; tot KNO_3 . 350 H_2O bij $20^{\circ}.5$ C. -8426 cal. ± 2 cal.

Wanneer het zout boven het overgangspunt verwarmd is geweest, kan een afwijkende waarde voor de oploswarmte optreden, die, na stabilisatie op temperaturen beneden het overgangspunt gelegen, weer tot de normale terugkeert.

Is het zout gesmolten geweest, dan wijkt de oploswarmte slechts weinig van de standaardwaarde af, zelfs als de koeling na het smelten zeer snel geschiedt.

Ook na een nauwkeurige herberekening van de in de literatuur aanwezige cijfers blijven groote onderlinge verschillen over de oploswarmte van KNO_3 bestaan. Het vermoeden, dat de oorzaak hiervan in de physische onzuiverheid der gebruikte praeparaten schuilt, werd uitgesproken, maar kon dikwijls niet bevestigd worden door gebrek aan gegevens bij de verschillende onderzoekers. Fouten in de calorimetrische methoden spelen echter ook een groote rol.

HOOFDSTUK VI.

DE OPLOSARMTE VAN THALLOSULFAAT.

Voor bepalingen met Thalliumsulfaat bleek onze calorimeter, die bij de andere zouten uitstekend voldeed, minder geschikt te zijn. De zeer kleine oplosnelheid deed den duur van de proeven met een concentratie $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 800 \text{ H}_2\text{O}$ (43 gram Ti_2SO_4 per keer) tot drie uur toenemen, waarbij nog dikwijls 5 à 10 % van het zout onopgelost op den bodem van den calorimeter lag. Hoewel de oplossing nog lang niet verzadigd was (de eindconcentratie was hier 3.4 % tegen 4.87 % voor de verzadigingsconcentratie) naderde de oplosnelheid van de laatste hoeveelheid asymptotisch tot nul, zoodat de temperatuur van den calorimeter gedurende een half uur constant kon zijn, terwijl nog 2 gram zout onopgelost aanwezig waren.

Deze moeilijkheden trachtte ik te overwinnen door de schoepen van den roerder van een verlengstuk te voorzien, uit dun, gevernist koperblik bestaande, zoodat dit dicht langs den bodem heenstreek en door de roersnelheid op te voeren. Hierdoor kon het zware zout (s.g. 6.8) beter in het water in beweging gehouden worden. Aan het vermeerderen van de roersnelheid werd spoedig een grens gesteld, doordat het water in den calorimeter over den rand en tegen het deksel begon te spatten.

Verder verminderde ik de eindconcentratie tot $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 3200 \text{ H}_2\text{O}$. De bepalingen vorderden per keer nu slechts 11 gram zout. De vier kolfjes lieten zich tot dunne buisjes van minimale afmeting terugbrengen, zoodat de roerder nu ook aanzienlijk verbreed kon worden en slechts een kleine onbestreken ruimte tusschen dezen en den wand van den calorimeter overbleef.

Ondanks deze verbeteringen duurden de proeven minimaal 45 minuten. Bij een scherpe instelling van den eindstand van den thermometer zou dit geen bezwaar geweest zijn (bij K_2SO_4 was de proefduur even lang, zonder de minste schade aan de nauwkeurig-

heid). Maar gedurende het laatste half uur zakte de temperatuur van den calorimeter in een voortdurend ritardando slechts enkele duizendste graden door het oplossen van de kleine deeltjes zout, die zich op den bodem van den calorimeter onder glasscherfjes, afkomstig van de stukgestooten kolfjes (zie blz. 23), verborgen hadden. De overgang van de periode van het in oplossing gaan van het zout in de periode van controle van den nagang verliep haast onmerkbaar. Vandaar, dat de nauwkeurigheid der temperatuurmeting in de afzonderlijke proeven ± 0.001 is en dus die der uitkomsten op niet meer dan ± 60 cal. aangeslagen kan worden.

Het Ti_2SO_4 bereidde ik uit zuiver metallisch Ti van *Kahlbaum* en zuiver H_2SO_4 met Pt als katalysator. Daarna kristalliseerde ik het zout 2 maal uit water om voor de eerste proeven en naderhand nog verscheidene keeren, waarbij de uitkomsten dezelfde bleven, zoodat het praeparaat dus als chemisch zuiver beschouwd werd. Het zout werd bij 170°C . gedroogd tot het ook na smelten niet meer in gewicht verloor.

Van Thalliumsulfaat is met zekerheid maar één modificatie bekend. Echter geven *G. Tammann* en *R. v. Sahmen* ¹⁾ aan, dat zij bij de bepaling van den uitzettingscoëfficiënt van het vaste zout bij 400° — 460°C . een plotselinge onregelmatigheid zagen optreden. Hieruit zou volgen, dat tijdens dat temperatuurstraject een tweede modificatie optreedt.

Over de dichtheid van Ti_2SO_4 vindt men de meest uiteenlopende cijfers in de literatuur.

A. Lamy ²⁾ geeft voor het gekristalliseerde zout het s. g. 6.603. Na smelten was dit cijfer veel hoger geworden nl. 6.77. Dit is een veel grooter verschil dan men redelijker wijze verwachten kan bij kristallen, die misschien nog kleine lucht- en vochtinsluitsels bevatten en de hiervan vrije smelt.

Eigen bepalingen gaven (pyknometrisch met xylol als vloeistof) voor het uit water gekristalliseerde en bij 170°C . gedroogde zout de waarde 6.765 bij $30.00/4^\circ \text{C}$. en 6.771 voor hetzelfde praeparaat na het smelten en poederen en langdurig op 170°C . verwarmen. De nauwkeurigheid was ± 2 eenheden in de derde decimaal.

1) *Ann. der Physik* (4) 10, 879 (1903).

2) *Ann. chim. phys.* (3) 67, 385 (1863) en (4) 17, 410 (1869).

H. Schröder ¹⁾ geeft als de dichtheid van zijn „sehr reines” praeparaat 6.730 bij kamertemperatuur.

A. E. H. Tutton ²⁾ bepaalde het soortelijk gewicht bij 20°/4° C. en vond dezelfde waarde, 6.765, die uit mijn eigen bepalingen volgt.

Uit het oogpunt van allotropie zijn de cijfers van *Lamy* dus het belangrijkste, daar zich het door hem waargenomen verschil in dichtheid moeilijk op andere wijze laat verklaren.

De waarde 6.77 gaf *Lamy* op in de oudste verhandeling, eenige maanden nadat hij het zout ontdekt had. Het getal 6.603 komt in de zes jaar jongere publicatie voor, waarbij hij tevens de kristallographische gegevens van Ti_2SO_4 onderzocht. Aan de zuivering van het praeparaat zal hij dus de meeste zorg besteed hebben, zoodat de afwijkende waarde niet op verontreiniging zal berusten.

De oploswarmte van Ti_2SO_4 is slechts zeer enkele malen bepaald. *Thomsen* ³⁾ geeft bij 18° C. en de concentratie Ti_2SO_4 . 800 H_2O —8280 cal., als gemiddelde van —8172 en —8388 cal.

De soortelijke warmte van Ti_2SO_4 -oplossingen is onbekend, maar in deze kleine concentratie kan de waterwaarde der oplossing gelijk gesteld worden aan die van het daarin aanwezige water. De temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte is echter eveneens onbekend, zoodat een herleiding van het cijfer van *Thomsen* op 20°.00 C. niet mogelijk is. Op het eerste gezicht lijkt de afwijking bij de twee bepalingen (200 cal.) zeer groot, doch de experimenteele moeilijkheden bij Ti_2SO_4 kunnen dit alleszins verklaren. Bijzonderheden over het praeparaat vermeldt hij niet.

Het komt meermalen voor, dat, wanneer men in een bepaalde lokaliteit langdurig heeft gewerkt met een bepaalde modificatie van een stof, het optreden van andere vormen niet meer plaats vindt. Daar het in mijn bedoeling lag te onderzoeken, of behalve het rhombische Ti_2SO_4 ook nog andere vormen van het zout bestaanbaar waren, wilde ik het werklokaal niet met kiemen van de eerste stof besmetten en ging daarom onmiddellijk over tot het bepalen van de oploswarmte van Ti_2SO_4 , dat gesmolten was geweest. Het smelten geschiedde soms in den electrischen oven, soms op een gas-

1) J. prakt. Chem. (2) 22, 432 (1880).

2) Proc. Roy. Soc. London 79 A, 351 (1907).

3) J. prakt. Chem. (2) 12, 85 (1875) en (2) 17, 165 (1878).

vlam en werd een aantal keeren gevolgd door „abschrecken”, terwijl in de overige gevallen de smelt aan de lucht bekoelde. Daarna bepaalde ik de oploswarmte van bij 170° C. gedroogd Ti_2SO_4 , ter vergelijking met de eerst gevonden waarden.

Al deze voorloopige bepalingen, uitgevoerd in de concentraties $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 800 \text{ H}_2\text{O}$ en $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 1600 \text{ H}_2\text{O}$, gaven uitkomsten, die in de buurt van -8000 cal. lagen. Hieruit kon dus onmiddellijk afgeleid worden, dat smelten of „abschrecken” de waarde der oploswarmte weinig of niet veranderde.

Dikwijls lag nog onopgelost zout na afloop van de proef op den bodem van den calorimeter. De numerieke gegevens van deze voorproeven, die slechts op weinig nauwkeurigheid aanspraak maken, laat ik weg.

Tabel XIV.

Oploswarmte van Ti_2SO_4 tot $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 3200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^{\circ}.00 \text{ C.}$

Praeparaat	Ti_2SO_4 3 maal uit H_2O omgekrist; gedroogd bij 170° C.		Ti_2SO_4 4 maal uit H_2O omgekrist; gedroogd bij 170° C.	
	1	2	3	4
No. van de proef				
Gewicht zout (gecorr.)	11.2224	11.2250	11.2217	11.2295
Gewicht H_2O (gecorr.)	1281.41	1281.72	1281.35	1282.32
Begintemperatuur	$0^{\circ}.223$	$0^{\circ}.225^s$	$0^{\circ}.225$	$0^{\circ}.225$
Eindtemperatuur	$0^{\circ}.225$	$0^{\circ}.223$	$0^{\circ}.224$	$0^{\circ}.222$
Stralingscorrectie	0	0	0	0
Correctie voor nagang	$-0^{\circ}.003$	$+0^{\circ}.001$	0	$+0^{\circ}.002$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^{\circ}.222$	$0^{\circ}.224$	$0^{\circ}.224$	$0^{\circ}.224$
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	13054.2	13050.7	13065.2	13064.5
b. Verwarmingsstroom	5495.9	5495.9	5500.9	5501.1
Potentiaalverschil	4.28326 V.	4.28441 V.	4.28355 V.	4.28394 V.
Weerstand roerder	24.0660 Ω	24.0660 Ω	24.0664 Ω	24.0662 Ω
Duur der verwarming	960.2 s	960.2 s	960.2 s	960.2 s
Toegevoerde calorieën	174.95	175.04	174.93	175.00
Te veel toegevoerd	—	—	—	—
Te weinig toegevoerd	1.38	2.07	1.38	1.38
Verbruikte calorieën	176.33	177.11	176.31	176.38
Oploswarmte	-7933 cal.	-7966 cal.	-7932 cal.	-7930 cal.

Gemiddeld -7940 cal.

De definitieve bepalingen, in de concentratie $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 3200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C.}$, hadden eerst tot doel de standaardwaarde van de gewone, stabiele (rhombische) modificatie vast te stellen. De praeparaten waren verschillende keeren uit water omgekristalliseerd en bij 170° C. gedroogd. Daar noch de duur der verwarming, noch verder omkristalliseeren de gevonden waarden wijzigden, neem ik het gemiddelde van alle uitkomsten, — 7940 cal., aan als de oploswarmte van chemisch zuiver, rhombisch Tl_2SO_4 in de concentratie $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 3200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C.}$ met een nauwkeurigheid van $\pm 60 \text{ cal.}$ De nadere gegevens van deze vier proeven zijn verenigd in tabel XIV.

Nu volgden eenige proeven met *gesmolten* Tl_2SO_4 (zie Tabel XV). Het smelten kon zoowel op de gasvlam als in den electrischen

Tabel XV.

Oploswarmte van Tl_2SO_4 tot $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 3200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C.}$

Praeparaat	Tl_2SO_4 gesmolten en „abgeschreckt”.	Tl_2SO_4 gesmolten en langzaam gekoeld.
No. van de proef	5	6
Gewicht zout (gecorr.)	11.2340	11.2274
Gewicht H_2O (gecorr.)	1282.62	1282.12
Begintemperatuur	$0^\circ.224$	$0^\circ.240$
Eindtemperatuur	$0^\circ.225$	$0^\circ.241$
Stralingscorrectie	0	0
Correctie voor nagang	$-0^\circ.001^5$	0
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.223^5$	$0^\circ.241$
Potentiometerstand van:		
a. Weston-elementen	13066.0	13066.5
b. Verwarmingsstroom	5500.2	5499.6
Potentiaalverschil	4.28274 V.	4.28211 V.
Weerstand roerder	24.0664 Ω	24.0658 Ω
Duur der verwarming	960.0 s	960.2 s
Toegevoerde calorieën	174.87	174.85
Te veel toegevoerd	—	1.38
Te weinig toegevoerd	0.69	—
Verbruikte calorieën	175.56	173.47
Oploswarmte	— 7890 cal.	— 7800 cal.
Afwijking van de normale waarde	50 cal.	140 cal.

oven geschieden en leverde steeds een kleurloos, neutraal product. De eerste bepaling voerde ik uit met een praeparaat, dat „abgeschreckt” was tusschen twee gekoelde, koperen platen; bij de tweede proef was de smelt aan de lucht bekoeld. De afwijking van de standaard-oploswarmte is in het eerste geval binnen de proeffout; in het tweede geval duidt ze meer positief in de richting van een verschil in den physischen toestand van het zout.

De waargenomen afwijkingen, die de oploswarmten van praeparaten Tl_2SO_4 na het smelten vertoonen, zijn hier betrekkelijk klein. Ook wanneer men het zout eenige uren op $500^\circ C.$ verhitte en plotseling afkoelde, bleef de oploswarmte vrijwel de normale waarde behouden. Daarom trachtte ik langs vier andere wegen een mengsel van twee (of meer) modificaties Tl_2SO_4 te bereiden.

10. Snelle afkoeling van een bij hoogere temperatuur verzadigde, waterige Tl_2SO_4 oplossing.

20. Kristallisatie van Tl_2SO_4 uit een ander oplosmiddel dan water.

30. Praecipitatie van Tl_2SO_4 uit de waterige oplossing.

40. Verdampen en sublimeren van Tl_2SO_4 .

10. *Snelle afkoeling van een bij hoogere temperatuur verzadigde, waterige Tl_2SO_4 -oplossing.*

Bij een vroeger onderzoek in dit Laboratorium ¹⁾ naar de soortelijke dichtheid van vast Tl_2SO_4 volgens de methode van *Andrae* ²⁾, was het vermoeden gerezen, dat het zout in meer dan één modificatie kon kristalliseeren. Drie afzonderlijke bepalingen, onder onderling verschillende omstandigheden uitgevoerd, leverden sterk wisselende uitkomsten. Speciaal de eene proef, waarbij het zout in ijswater was uitgekristalliseerd, gaf een sterk afwijkende waarde van de twee andere.

Ik schiep ongeveer dezelfde omstandigheden als bij deze laatst vermelde proef en plaatste een aantal kleine, dunwandige glazen buisjes, die uitgekookte en met watten afgedekte, bij $70^\circ C.$ verzadigde Tl_2SO_4 -oplossing bevatten, in ijs.

Door het uitkoken en met watten afsluiten trachtte ik de kans

1 Niet gepubliceerd.

2) Z. physik. Chem. 82, 109 (1913).

op het invallen van de overal rondzwevende kiemen rhombisch Ti_2SO_4 te verhinderen. Na bekoeling zoog ik de kristallen scherp af en droogde ze twee dagen in vacuo boven H_2SO_4 .

Behalve de oploswarmte, bepaalde ik ook het soortelijk gewicht van het in de koude uitgekristalliseerd Ti_2SO_4 .

Voor de oploswarmte vond ik -7956 cal., voor de dichtheid d $30^\circ/4^\circ \text{ C.} = 6.756$. Beide waarden waren dus normaal (proef 14, Tabel XVI).

Tabel XVI.

Oploswarmte van Ti_2SO_4 tot $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 3200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C.}$

Praeparaat	Ti_2SO_4 uit warm verzadigde opl. in ijs geplaatst.		Ti_2SO_4 uit 50 % water-pyridine omgekristalliseerd; in vacuo boven H_2SO_4 gedroogd.	
	14	17	18	19
No. van de proef	14	17	18	19
Gewicht zout (gecorr.)	11.2230	11.2228	11.2260	11.2580
Gewicht H_2O (gecorr.)	1281.32	1281.32	1281.32	1281.32
Begintemperatuur	$0^\circ.223$	$0^\circ.223$	$0^\circ.221$	$0^\circ.229$
Eindtemperatuur	$0^\circ.223$	$0^\circ.222$	$0^\circ.220$	$0^\circ.230$
Stralingscorrectie	0	0	0	0
Correctie voor nagang	$+0^\circ.001$	$+0^\circ.001^5$	0	$-0^\circ.001$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.224$	$0^\circ.223^5$	$0^\circ.220$	$0^\circ.229$
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	13164.4	13170.9	13168.0	13181.9
b. Verwarmingsstroom	5595.7	5581.1	5575.8	5566.2
Potentiaalverschil	4.32454 V.	4.31113 V.	4.30798 V.	4.29603 V.
Weerstand roerder	24.0704 Ω	24.0707 Ω	24.0706 Ω	24.0714 Ω
Duur der verwarming	959.8 s	960.0 s	960.0 s	960.0 s
Toegevoerde calorieën	178.23	177.16	176.90	175.92
Te veel toegevoerd	1.38	0.69	—	—
Te weinig toegevoerd	—	—	1.38	—
Verbruikte calorieën	176.85	176.47	178.28	175.92
Oploswarmte	-7956 cal.	-7939 cal.	-8018 cal.	-7889 cal.

Bij een herhaling van de eerste proef bepaalde ik alleen het soortelijk gewicht. Dit was d $30^\circ/4^\circ \text{ C.} = 6.753$. Ook hier dus ongeveer de standaardwaarde. Het kleine verschil ligt aan een spoor H_2O , dat de praeparaten nog bevatten en dat door de uiteenlopende dichtheden van Ti_2SO_4 en H_2O een grooten invloed uitoefent.

Voor elke pyknometrische bepaling nam ik 3 gram Tl_2SO_4 , dat 0.001 gram H_2O bevatte. Dit verlaagt het soortelijk gewicht met twee eenheden in de tweede decimaal.

2°. *Kristallisatie uit een ander oplosmiddel dan water.*

Het is zeer moeilijk een oplosmiddel, behalve water, te vinden, waaruit Tl_2SO_4 zich laat omkristalliseeren. Bovendien moet het oplosmiddel gemakkelijk bij kamertemperatuur verwijderd kunnen worden, omdat verwarming, die stabilisatie te weeg kan brengen, het resultaat zou kunnen bederven. Het gelukte niet een dergelijk oplosmiddel op te sporen en ik nam daarom mijn toevlucht tot een mengsel van pyridine en water, dat zich vrij goed leende om Tl_2SO_4 om te kristalliseeren. Van de andere met water mengbare organische oplosmiddelen komen alcohol en aceton later ter sprake.

Een 50 % water-pyridine mengsel verzadigde ik kokend met Tl_2SO_4 en plaatste het daarna in ijs. Kiemen van rondzwevend Tl_2SO_4 had ik met watten buitengesloten. Het uitgekristalliseerde zout werd met pyridine gewasschen en een nacht in vacuo boven H_2SO_4 gedroogd. De resultaten (proeven 17, 18 en 19, Tabel XVI) toonden echter aan, dat het Tl_2SO_4 onveranderd gebleven was. De normale waarde voor de oploswarmte werd steeds teruggevonden.

30. *Praecipitatie van Tl_2SO_4 uit waterige oplossingen.*

Onder de met water mengbare organische oplosmiddelen sloegen alcoholen en ketonen het Tl_2SO_4 vrijwel quantitatief neer, als aan de waterige oplossing een gelijk volume hiervan werd toegevoegd.

In de eerste plaats nam ik aethylalcohol en voerde hiermede drie proevenreeksen uit.

Bij de eerste stortte ik een volume Tl_2SO_4 oplossing, die bij kamertemperatuur niet geheel verzadigd was (om te verhinderen, dat kristallen van de stabiele modificatie van te voren als entkristallen aanwezig waren), in een gelijk volume 96 % alcohol, die op -20°C . afgekoeld was. De eindtemperatuur van het mengsel was $+5^\circ \text{C}$. Het neergeslagen zout werd afgezogen, met kouden alcohol gewasschen en in vacuo boven H_2SO_4 gedurende 24 uur bij kamertemperatuur gedroogd.

De mogelijkheden, waaraan thans bij het Ti_2SO_4 gedacht behoorde te worden, waren:

1°. Het zout kan maar in één modificatie optreden, dus het neergeslagen praeparaat bestaat uit het onveranderde uitgangspproduct. De oploswarmte moet dus dezelfde zijn gebleven als de standaardwaarde, of de kristal grootte is dusdanig veranderd, dat het Ti_2SO_4 nu een merkbaar andere oppervlakte-energie bezit, die de oploswarmte kleiner (minder negatief) doet worden.

2°. Het zout kan in meerdere vormen kristalliseeren. Bij het praecipiteeren zal dan waarschijnlijk de metastabiele modificatie eerst optreden. Daar alcoholen in enkele andere gevallen blijken invloed te hebben op de stabilisatiesnelheid¹⁾, bestond ook hier de kans, dat de metastabiliteit zou blijven bestaan. Sterke afkoeling zou dit ook nog kunnen bevorderen.

De resultaten van de proeven van deze eerste reeks (No. 7, 11 en 9, Tabel XVII) wezen uit, dat het gepraecipiteerde Ti_2SO_4 niet meer identiek met het oorspronkelijke zout was. Bij de 7e bepaling week de oploswarmte 266 cal. van de standaardwaarde af, terwijl de rest van hetzelfde praeparaat, door verwarmen op 160° C. gedurende 12 uur, weer geheel normaal geworden was. Bij de 11e bepaling, die een maand later verricht werd, bedroeg het verschil met de oorspronkelijke oploswarmte slechts 73 cal., of weinig meer dan de proeffout. Het verschijnsel, dat bij het onderzoek naar verschillende modificaties van een stof de metastabiele vormen hoe langer hoe meer op den achtergrond treden, is hier echter geheel mee in overeenstemming. Hoewel ik zooveel mogelijk, door het afsluiten met watten, rondzwevende kiemen Ti_2SO_4 trachtte tegen te houden, bleek, dat bij voortgezette proeven in hetzelfde lokaal de metastabiliteit geheel verdween.

Bij de analyse van het gepraecipiteerde Ti_2SO_4 bleek dit ten hoogste 0.06 % vluchtige verontreiniging (alcohol of water) te bevatten. Dit kon natuurlijk geen invloed hebben op de oploswarmte. Daar het uitgangsmateriaal chemisch zuiver was, kon het ook geen verdere vreemde stoffen bevatten.

Een andere mogelijkheid is, dat het Ti_2SO_4 chemisch gereageerd

¹⁾ Zie bv. W. D. Helderma. Z. physik. Chem. 130, 396 (1927) bij riet-suiker.

heeft met den alcohol. (Zie over de Thallium-alcoholaten *R. de Forcrand*¹⁾). Dit is niet zeer waarschijnlijk, omdat wel Ti_2O en TiOH met alcohol reageeren, maar de alcoholaten spoedig door H_2O ontleed worden. Het s.g. van deze vloeistoffen is ± 3.5 , zoodat zelfs een kleine hoeveelheid zich direct in het s.g. van het Ti_2SO_4 zou gemanifesteerd hebben, terwijl dit hier niet het geval was, zooals men later zal zien. Een verdere afdoende weerlegging kan men in het feit zien, dat de normale waarde der oploswarmte van een afwijkend praeparaat na verwarming, waarbij geen gewichtsverandering optrad, terugkeerde.

Tabel XVII.
Oploswarmte van Ti_2SO_4 tot $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 3200\text{H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00$ C.

Praeparaat	Ti_2SO_4 uit oplossing met alcohol gepraec.	Zelfde als no. 7; na stabilisatie.	Ti_2SO_4 uit oplossing met sterk gekoelden alcohol gepraec.		Herhaling van proef 7.	Ti_2SO_4 uit oplossing met 10-voud alcohol gepraecipiteerd.	
No. van de proef	7	9	8	10	11	15	16
Gewicht zout (gecorr.)	11.2570	11.2203	11.2278	11.2292	11.2284	11.1915	11.2192
Gewicht H_2O (gecorr.)	1285.32	1281.32	1282.12	1282.22	1282.20	1281.32	1281.32
Begintemperatuur	$0^\circ.225$	$0^\circ.226$	$0^\circ.233$	$0^\circ.225$	$0^\circ.220^5$	$0^\circ.222$	$0^\circ.225$
Eindtemperatuur	$0^\circ.228^5$	$0^\circ.229$	$0^\circ.233$	$0^\circ.228$	$0^\circ.225$	$0^\circ.223$	$0^\circ.226$
Stralingscorrectie	0	0	0	0	0	0	0
Correctie voor nagang	$-0^\circ.001$	0	$-0^\circ.002$	0	$-0^\circ.001$	$+0^\circ.000^3$	$+0^\circ.000^3$
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0.227^5	$0^\circ.229$	$0^\circ.231$	$0^\circ.228$	$0^\circ.224$	$0^\circ.223^5$	$0^\circ.227^5$
Potentiometerstand van:							
a. Weston-elementen	13084.6	13148.2	13105.7	13149.4	13156.7	13194.3	13177.9
b. Verwarmingsstroom	5503.5	5643.9	5508.6	5625.5	5616.8	5565.6	5560.4
Potentiaalverschil	4.27922 V.	4.36716 V.	4.27629 V.	4.35253 V.	4.34339 V.	4.29152 V.	4.29285 V.
Weerstand roerder	24.0668 Ω	24.0698 Ω	24.0668 Ω	24.0697 Ω	24.0700 Ω	24.0700 Ω	24.0700 Ω
Duur der verwarming	960.0 s.	960.2 s.	960.0 s.	960.0 s.	959.8 s.	960.0 s.	960.0 s.
Toegevoerde calorieën	174.57	181.80	174.33	180.59	179.79	175.56	175.66
Te veel toegevoerd	3.46	4.14	—	4.14	4.83	2.07	3.45
Te weinig toegevoerd	—	—	2.76	—	—	—	—
Verbruikte calorieën	171.11	177.66	177.09	176.45	174.96	173.49	172.21
Oploswarmte	-7674 cal.	-7994 cal.	-7963 cal.	-7933 cal.	-7867 cal.	-7826 cal.	-7749 cal.
Afwijking van de normale waarde	266 cal.	54 cal.	23 cal.	7 cal.	73 cal.	114 cal.	191 cal.

¹⁾ Compt. rend. 182, 609 en 1191 (1926).

De kristal grootte was echter belangrijk gewijzigd. Terwijl de oorspronkelijke afmetingen van de rhombische prisma's gemiddeld ongeveer voor de lengte 150μ en voor de breedte 50μ waren, had het met alcohol neergeslagen Ti_2SO_4 de afmetingen 5μ en 2μ . Dat dit verschil in grootte calorisch echter binnen de proeffout lag, leert proef 9, waar met volkomen behoud van de oorspronkelijke afmetingen, de oploswarmte desondanks weer normaal geworden is. Verder zien we, dat in de proeven 8, 10 en 11 de afwijking weinig of niets bedraagt, terwijl bij meting van de kristallen deze even groot bleken als hier bij proef 7 vermeld is. Theoretisch voert ook de onderstelling, dat het verschil in kristal grootte tot een verschil van 266 cal. in de oploswarmte aanleiding zou geven, tot een onmogelijke waarde voor de oppervlakte-energie van vast Ti_2SO_4 .

De vraag of de oppervlakte-energie van een stof een rol kan spelen bij het meten van thermo-chemische processen, werd o.a. door *W. Nernst* ¹⁾ gesteld. Ging hij uit van uiterst fijn verdeeld kwik, dan was de vormingswarmte van HgBr_2 16 % hoger, dan wanneer hij de gewone vloeistof gebruikte. Dit verschil bedroeg 10000 cal. per Mol.

De oppervlakte-energie van kwik op 500 erg per cm^2 . aannemende, berekende *Nernst*, dat in het eerste geval het Mol. kwik een oppervlak van $0.83 \times 10^9 \text{ cm}^2$. meer moest hebben. Daarvoor zou het in bolletjes met een straal van 0.53μ verdeeld moeten zijn, welke orde van grootte *Nernst* zelfs microscopisch meende te kunnen bevestigen.

Daarnaast gaf *Nernst* een tweede mogelijkheid ter verklaring van dit verschil van 10000 cal. aan. Het fijn verdeelde kwik was verkregen door reductie van mercuronitrat-oplossing met SO_2 en was niet chemisch zuiver. Hierdoor kon de vormingswarmte van HgBr_2 dus ook beïnvloed zijn.

Bij NaCl (Hoofdstuk VIII) komen de proeven van *Lipsett, Johnson* en *Maass* ²⁾ ter sprake, waarbij een verschil in oploswarmte tusschen grofkorrelig en uiterst fijn gesublimeerd zout van 12—15 cal. per Mol. gevonden werd. Dit getal is veel waarschijn-

¹⁾ Z. physik. Chem. 2, 23 (1888).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 49, 925, 1940 (1927).

lijker dan de 10000 cal. in het voorgaande geval. De fijne kristalletjes hadden een ribbe van ongeveer 1μ , wat een vergrooting van oppervlak t.o.v. de grove kristallen van $1.25 \times 10^6 \text{ cM}^2$. per Mol. NaCl meebracht. Hieruit kan men de oppervlakte-energie van NaCl op 400 erg per cM^2 . berekenen.

Zekere gegevens om dit getal langs anderen weg te toetsen heeft men niet. De orde van grootte is echter zeer waarschijnlijk, daar de oppervlakte-spanning vloeistof-damp en vast-damp in de tot nu toe onderzochte gevallen ongeveer gelijk is ¹⁾.

Bij ons Ti_2SO_4 hebben de kleine kristallen een oppervlak van $1.8 \times 10^6 \text{ cM}^2$. per Mol., den vorm als zuiver prisma aannemend. Hiertegen valt het oppervlak van de groote kristallen weg. Bij een verschil van 266 cal. kan men de oppervlakte-energie van Ti_2SO_4 op 6200 erg per cM^2 . berekenen, een cijfer, dat geen reële waarde kan hebben.

Bij de tweede reeks (proef 8 en 10, Tabel XVII), die ik in een lokaal uitvoerde, waar nog niet met Ti_2SO_4 gewerkt was, koos ik ongeveer dezelfde omstandigheden, als bij de eerste. De Ti_2SO_4 -oplossing stortte ik in een gelijk volume alcohol, die nu echter op -80° C . gebracht was. Hierdoor kon onderzocht worden of een sterke afkoeling de metastabiliteit langer zou handhaven. Bij de 8e bepaling bracht ik het vaste CO_2 , waarmede gekoeld werd, in den alcohol, die voor de praecipitatie diende. Dit leverde het bezwaar, dat het Ti_2SO_4 nu eenigszins verontreinigd werd met de vreemde stoffen, die met het vaste CO_2 meekwamen en dat het neerslaan niet in een neutraal, maar in een zwak zuur milieu geschiedde. Bij de 10e bepaling was in den benodigden alcohol een afzonderlijke cylinder met CO_2 en alcohol geplaatst, die voor de afkoeling zorgde.

Beide bepalingen gaven uitkomsten, die niet van de normale afweken. De sterkere koeling had geen resultaat gegeven.

In hetzelfde lokaal verrichtte ik een derde reeks proeven (No. 15 en 16, Tabel XVII), waarbij ik weer de oude koeling op -20° C . invoerde, maar nu overmaat alcohol gebruikte.

Daar de oplosbaarheid van Ti_2SO_4 bij kamertemperatuur zoo klein is, zou ik om met overmaat alcohol te hebben kunnen werken,

¹⁾ *Freundlich*, Kapillarchemie, 2e druk, Leipzig 1922, blz. 139

enorme volumina hebben moeten gebruiken, die door langeren tijd van behandeling ongunstig op de metastabiliteit konden werken en bovendien andere bezwaren zouden opleveren. Daarom deed ik nu bij ongeveer 70° C. verzadigde, kokende Ti_2SO_4 oplossing in de tienvoudige hoeveelheid alcohol druppelen. Door de groote overmaat hiervan bleef de temperatuur ver onder nul. Na afzuigen, wasschen met alcohol en in vacuo drogen werden de praeparaten na 24 uur opgelost.

Bij proef 15 trad weer een duidelijke afwijking van de normale oploswarmte op, welke nog grooter was in de 16e bepaling, die in een geheel ander gebouw verricht was, waar men nooit met Ti_2SO_4 had gewerkt.

Uit al deze proeven kunnen we dus besluiten, dat aethyl-alcohol uit de oplossing in water een Ti_2SO_4 neerslaat, dat in vele gevallen niet identiek met het uitgangproduct is, maar na verhitten op 160° C. weer hiertoe terugkeert. Door sterke afkoeling treedt geen wijziging in den physischen toestand van het praecipitaat op. Overmaat alcohol doet het verschil met het oorspronkelijke praeparaat toenemen, doch de hoofdrol schijnt de kiemwerking te spelen, daar de eerste proef, waarbij voor het eerst Ti_2SO_4 in het lokaal gebruikt werd, met gelijk volume alcohol en oplossing de grootste afwijking van de normale oploswarmte gaf.

Daar ik als mogelijke verklaring voor deze afwijkingen een chemische omzetting en verandering in oppervlakte-energie uitgeschaald heb, is als eenige andere overgebleven, dat het Ti_2SO_4 niet, zooals men tot nu toe aannam, slechts in één modificatie kan optreden, maar dat meerdere vormen bestaanbaar zijn. Hierna wordt het dus zeer waarschijnlijk, dat de bij 400° — 460° C. onregelmatig verlopende uitzettingscoëfficiënt ¹⁾ op een overgangspunt van twee enantiotrope vormen van Ti_2SO_4 duidt.

Bepalingen van het soortelijk gewicht van het met alcohol neergeslagen Ti_2SO_4 gaven geen inzicht in het vraagstuk. Door de aanwezigheid van een spoor vocht of alcohol was de dichtheid steeds iets lager dan normaal, doch nooit zooveel, dat dit met zekerheid op een physische verandering wees. Zoo gaf het sterkst

¹⁾ Zie blz. 58. Tammann en v. Sahmen. Ann. der Physik (4) 10, 879 (1903).

in oploswarmte afwijkende praeparaat van proef 7 de waarden 6.760 en 6.762, bij een vochtgehalte van 0.03 %.

Na deze proeven met aethylalcohol, verrichtte ik een enkele met methylalcohol. De bij kamertemperatuur verzadigde en zoo-
veel mogelijk kiemvrije Ti_2SO_4 -oplossing goot ik in een gelijk
volume op -20°C . afgekoelden methylalcohol.

Nadat het praecipitaat met zuiveren methylalcohol gewasschen
en in vacuo gedroogd was, werd de eene helft na 24 uur opgelost
en de andere, ter contrôle op de eerste uitkomst, den dag daarna.
De beide bepalingen (No. 12 en 13, Tabel XVIII) gaven in goede
overeenstemming -7775 en -7771 cal. De afwijking van de
normale oploswarmte was ook hier aangetoond, maar bleek van
dezelfde orde van grootte te zijn als bij aethylalcohol.

Tabel XVIII.

Oploswarmte van Ti_2SO_4 tot $\text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 3200\text{H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{C}$.

Praeparaat	Ti_2SO_4 uit de oplossing door methyl- alcohol gepraecipiteerd; in beide proeven hetzelfde praep.	
	12	13
No. van de proef		
Gewicht zout (gecorr.)	11.2236	11.2287
Gewicht H_2O (gecorr.)	1281.32	1281.32
Begintemperatuur	$0^\circ.230$	$0^\circ.230$
Eindtemperatuur	$0^\circ.236$	$0^\circ.235$
Stralingscorrectie	0	0
Correctie voor nagang	$-0^\circ.001$	0
Gecorrigeerde eindtemperatuur	$0^\circ.235$	$0^\circ.235$
Potentiometerstand van:		
a. Weston-elementen	13147.9	13153.3
b. Verwarmingsstroom	5611.6	5613.4
Potentiaalverschil	4.34227 V.	4.34188 V.
Weerstand roerder	24.0690 Ω	24.0695 Ω
Duur der verwarming	960.0 s.	960.2 s.
Toegevoerde calorieën	179.74	179.74
Te veel toegevoerd	6.90	6.90
Te weinig toegevoerd	—	—
Verbruikte calorieën	172.84	172.84
Oploswarmte	-7775 cal.	-7771 cal.
Afwijking van de normale waarde	165 cal.	169 cal.

40. Verdampen en sublimeeren van Tl_2SO_4 .

Hoewel Tl_2SO_4 zonder ontleding vluchtig is en de mogelijkheid, punt 4 te verwezenlijken, bestaat, gelukte het nog niet, een toestel te construeeren, waarbij het sublimaat opgevangen kon worden. Proeven met gesublimeerd Tl_2SO_4 konden dus niet genomen worden.

Samenvatting. Uit de literatuur is maar één (rhombische) modificatie van Tl_2SO_4 met zekerheid bekend. De oploswarmte hiervoor tot $Tl_2SO_4 \cdot 3200 H_2O$ bij $20^\circ.00$ C. bepaalde ik op -7940 cal. ± 60 cal. De cijfers van andere onderzoekers kunnen met dit getal niet vergeleken worden, door gebrek aan gegevens voor de herleiding.

Uit de opmerking van *Tammann* en *von Sahmen*, dat de uitzettingscoëfficiënt van het vaste zout tusschen 400° — 460° C. plotseling onregelmatige waarden aanneemt, werd de conclusie getrokken, dat meerdere vormen van het Tl_2SO_4 moeten bestaan.

Noch door uitkristalliseeren in de koude uit water of een pyridine-water mengsel, noch door smelten of verhitten, al dan niet gevolgd door „abschrecken”, kon met zekerheid de juistheid hiervan worden aangetoond.

Door het praecipiteeren van de waterige oplossing zoowel met methyl-, als met aethylalcohol kon echter een product verkregen worden, dat zich aanvankelijk afwijkend van het uitgangspraeparaat gedroeg en na verwarming op 160° C. weer tot den oorspronkelijken toestand terugkeerde. Door het uitsluiten van de andere mogelijkheden tot verklaring van deze afwijking, meende ik te kunnen besluiten, dat het genoemde praeparaat uit een mengsel van allotrope vormen van Tl_2SO_4 heeft bestaan.

HOOFDSTUK VII.

DE OPLOSWARMTE VAN KALIUMCHLORIDE.

Weinig stoffen schijnen zich zoo goed te leenen tot het met groote nauwkeurigheid bepalen van de oploswarmte als KCl. De zuivering van de grondstof is gemakkelijk uit te voeren, de oplosnelheid is groot en het thermisch effect zeer aanzienlijk.

De verwachting, dat men in de literatuur dus een standaardcijfer zal vinden, wordt echter teleurgesteld. Het aantal onderzoeken is legio, maar het aantal uiteenlopende uitkomsten nauwelijks minder, waarbij dikwijls de verschillen zeer belangrijk zijn.

Na den tijd, dat *Berthelot*¹⁾ ontdekte, dat KCl zich na het smelten anders gedroeg dan voor die bewerking, zijn over dit punt publicaties verschenen achtereenvolgens van *Wi. Ostwald*²⁾, *Beketoff*³⁾, *Wüst* en *Lange*⁴⁾, die echter allen verklaarden, dat zij bij herhaling van deze proeven een negatief resultaat verkregen hadden.

Bij *Berthelot* paste het KCl geheel in het kader van de dertien andere zouten, die hij alle op de oploswarmte vóór en na het smelten onderzocht en waarvan voor het meerendeel thans vaststaat, dat de waargenomen verschillen in oploswarmte aan het optreden van meerdere allotrope vormen van die zouten te wijten zijn. Hieruit zou de conclusie volgen, dat KCl in ten minste twee modificaties bestaanbaar is.

Het feit, dat zoowel *Ostwald*, *Beketoff*, *Wüst* en *Lange* als (hierbij vooruitlopende op nader in dit hoofdstuk te vermelden feiten) ook ik zelf het resultaat van *Berthelot* niet meer konden bevestigen, doet aan deze mogelijkheid niets af.

Er kunnen zich altijd omstandigheden bij *Berthelot* voorgedaan hebben, die hij zelf niet gerealiseerd heeft, welke juist beslissend

¹⁾ Ann. chim. phys. (5) 29, 198 (1883).

²⁾ J. prakt. Chem. (2) 25, 1 (1882).

³⁾ Z. anorg. Chem. 40, 355 (1904).

⁴⁾ Z. physik. Chem. 116, 161 (1925) en Z. Electrochem. 32, 85 (1926).

blijken geweest te zijn voor het optreden van een tweeden vorm van KCl en die na hem nooit meer verwezenlijkt zijn geworden.

Wel kan men nu besluiten, dat, waar behalve de vier reeds vermelde calorimetrische onderzoeken ook andere, langs den weg der thermische analyse verricht, nooit het bestaan van meer dan één modificatie van KCl aangetoond hebben, allotrope vormen van dit zout uiterst zelden optreden.

Ik geloof dan ook de uiteenlopende waarden voor de oploswarmte van KCl, na *Person* en *Berthelot* gevonden, niet aan allotropie, maar aan de gebezigde calorimetrische methoden te moeten toeschrijven.

1. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur.

Van de oudere onderzoeken vermeld ik die van *Thomsen* ¹⁾, die voor KCl tot KCl. 200 H₂O bij 18°C. een oploswarmte van —4440 tot —4413 cal. vond. *Ernst Cohen*, *Helderman* en *Moesveld* ²⁾ wezen echter reeds op de foutieve wijze van berekening, die hij toepaste. Hoewel *Thomsen* de soortelijke warmte van de oplossing KCl .200 H₂O zelf bepaald had op 0.97 ³⁾ maakte hij van dit cijfer geen gebruik, maar voerde, zooals gewoonlijk, de berekening uit, alleen rekening houdend met het water, dat in de oplossing aanwezig was. De verbeterde berekening van *Ernst Cohen* en medewerkers, op de bepalingen die —4440 cal. gaven ⁴⁾ toegepast, levert —4393 cal. (s.w. der oplossing 0.97) of —4403 cal. (s.w. der oplossing 0.9722, volgens *Ernst Cohen*, *Helderman* en *Moesveld* ⁵⁾) bij de begintemperatuur der proef, 17°16 C. Op 18° C. omgerekend, worden deze cijfers —4362 en —4372 cal., bij 20° C. —4287 en —4297 cal., waarbij de temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte op 37 cal. gesteld is volgens de overeenstemmende bepalingen van *Pickering* ⁶⁾, *Brönsted* ⁷⁾, *Richards* en *Rowe* ⁸⁾ en

¹⁾ J. prakt. Chem. (2) 16, 323 (1877) en (2) 17, 165 (1878).

²⁾ Z. physik. Chem. 96, 259 (1920).

³⁾ Pogg. Ann. 142, 337 (1871).

⁴⁾ Pogg. Ann. 139, 193 (1870).

⁵⁾ Z. Physik. Chem. 96, 259 (1920).

⁶⁾ J. Chem. Soc. 51, 290 (1887).

⁷⁾ Z. physik. Chem. 56, 645 (1906).

⁸⁾ J. Am. chem. Soc. 43, 770 (1921).

mijzelf. De her-berekening van de waarde —4413 cal. van *Thomsen* geeft —4375 of —4384 cal. bij 18°.54 C. Voor 18° C. dus —4395 of —4404 cal. Bij 20°.00 C. dus —4320 of —4330 cal.

Ook uit dit voorbeeld blijkt weer duidelijk, hoe verkeerd het is, zonder nader onderzoek de cijfers van *Thomsen* bij de door hem opgegeven temperatuur onvoorwaardelijk aan te nemen.

De na hem verrichte onderzoeken van *A. Winkelmann* ¹⁾, *v. Rechenberg* ²⁾ en *Ed. v. Stackelberg* ³⁾ voldoen bij verre na niet aan de eischen, die men heden op dit gebied mag stellen, zoodat het eerste belangrijke onderzoek na *Thomsen* door *Pickering* ⁴⁾ gedaan is. Zijn proeven strekken zich over een groot temperatuurgebied uit, waarbij hij zes bepalingen bij 20° C. deed. Hij leidde hieruit de oploswarmte van KCl tot KCl .200 H₂O op —4403 cal. af. Voeren we het moleculairgewicht van KCl 74.56 (*Pickering* gebruikte 74.40) en de soortelijke warmte 0.9722 van de oplossing in, dan geven de proeven —4364; —4349; —4425; —4378; —4351 en —4424 bij resp. 20°.05; 21°.09; 19°.045; 19°.98; 20°.975 en 18°.955 als begintemperatuur. Op 20°.00 C. omgerekend wordt het gemiddelde der zes bepalingen —4382 cal. Zoowel in dit geval als bij *Thomsen* is de uitkomst in 18° tot 20°-calorieën als eenheid uitgedrukt. De waarde van deze wijkt niet meer dan 0.1 % van de standaard (15°)-calorie af.

Het onderzoek van *Berthelot* en *Ilosvay* ⁵⁾ betrof de oploswarmte in de concentratie KCl tot KCl.100 H₂O en kan dus in dit verband niet aangevoerd worden.

Brönsted ⁶⁾ was de eerste, die de adiabatische calorimetrie bij de oploswarmte van KCl toepaste. Hij compenseerde door het toevoeren van elektrische energie de negatieve oploswarmte. Bij 19°.71 C. gaven zijn proeven voor KCl tot KCl.200 H₂O —4439 cal.; op 20°.00 C. omgerekend —4428 cal. Een bezwaar tegen de bepalingen bestaat in het gebruiken van een kleine hoeveelheid zout

1) Pogg. Ann. 149, 1 (1873).

2) J. prakt. Chem. (2) 19, 143 (1879).

3) Z. physik. Chem. 26, 533 (1898).

4) J. chem. Soc. 51, 290 (1887).

5) Ann. chim. phys. (5) 29, 198 (1883).

6) Z. physik. Chem. 56, 645 (1906).

per proef, 4 gram, waardoor de uitkomst door vermenigvuldiging met 19 op het grammolecule KCl moet omgerekend worden.

Ernst Cohen, Helderman en Moesveld ¹⁾ hebben op twee wijzen de oploswarmte van KCl tot KCl.200 H₂O gemeten. De eerste, niet-adiabatische, proeven gaven —4397 cal. bij 18° C. Op 20°.00 C. omgerekend dus —4323 cal.

Later verrichtten zij hetzelfde onderzoek volgens de adiabatische methode, die *Brönsted* voor hen toegepast had en die ik zelf bij mijn proeven bezigde. Nu was de uitkomst —4400 cal. bij 18°.4 C. of —4340 cal. bij 20°.00 C.

Colson ²⁾ publiceerde gegevens over den invloed van temperatuur en concentratie op de oploswarmte van KCl. Deze is volgens zijn metingen onafhankelijk van de verdunning in het traject 1 Mol. KCl op 3 L. H₂O tot 1 Mol.KCl op 6 L. H₂O en in het geheele temperatuurgebied tusschen 5°.5 C. en 21°. C. De oploswarmte van KCl tot KCl. 166—333 H₂O is —4395 cal. bij 21°.1 C. Veel waarde kan men aan dit cijfer niet hechten, omdat de numerieke gegevens der proeven ontbreken, zoodat men de wijze van berekening niet kan volgen en omdat uit zijn proeven een sterk wisselende en van 37 cal. afwijkende waarde voor den temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte volgt, terwijl dit getal als juist beschouwd kan worden.

Bij KNO₃ kwamen (blz. 52) de calorische cijfers van *Haigh* ³⁾ reeds ter sprake. Ten gevolge der ongedefinieerde begintemperatuur der proeven, kan zijn cijfer voor de oploswarmte van KCl tot KCl.400 H₂O, —4321 cal., niet op 20°.00 C. worden omgerekend. Een vergelijking met de andere reeds vermelde cijfers kan alleen gemaakt worden, indien men bovendien op grond van de metingen van *Colson* aanneemt, dat de oploswarmte van KCl onafhankelijk van de concentratie is in het gebied KCl.200 — 400 H₂O.

De jongste adiabatische onderzoeken over de oploswarmte van KCl zijn van *Wüst en Lange* ⁴⁾. Zij extrapoleren uit hun proeven met KCl tot 0.6686 KCl.100 H₂O en 1.3375 KCl.100 H₂O

¹⁾ Z. physik. Chem. 96, 259 (1920) en Verslag Akad. Wetenschappen A'dam 33, 42 (1924).

²⁾ Compt. rend. 161, 458 (1915).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 34, 1147 (1912).

⁴⁾ Z. physik. Chem. 116, 161 (1925).

voor $\text{KCl} \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ de waarde -4245 cal. bij 25° C. ; omgerekend op $20^\circ.00 \text{ C.}$ wordt dit getal -4431 cal. Later ¹⁾ corrigeerden zij dit getal tot -4429 cal. De onderzoekers gebruikten per bepaling slechts 5 gram zout, een beslist nadeel van hun methode, omdat de resultaten van de afzonderlijke proeven nu met den factor 15 op het moleculairgewicht omgerekend moeten worden. Een tweede bezwaar tegen hun proeven ligt in het feit, dat zij zich twee groote voordeelen van de adiabatiscche compensatie-calorimetrie hebben laten ontgaan nl. het wegvallen van de fouten in den thermometer en van de noodzaak nauwkeurig de soortelijke warmte van de oplossing en de waterwaarde van calorimeter met toebehooren te kennen. Tijdens het in oplossing gaan van het zout lieten zij de temperatuur van het buitenbad adiabatisch in gelijke mate dalen, terwijl zij na afloop van de proef den calorimeter-inhoud electrisch tot de oorspronkelijke begintemperatuur opwarmden en in gelijken tred ook het buitenbad in temperatuur deden stijgen. Voor berekening van de uitkomst moest dus de waargenomen temperatuurdaling met de waterwaarde van de oplossing en den calorimeter met toebehooren vermenigvuldigd worden. Een eigenaardig verschil tusschen de metingen van deze schrijvers en Colson blijft in de gebieden van lage concentratie bestaan. Volgens de eersten neemt de oploswarmte dan nog sterk toe; volgens den laatste is zij dan constant.

Een overzicht over de bestaande waarden voor de oploswarmte van KCl tot $\text{KCl} \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^\circ.00 \text{ C.}$ geeft ons dus:

- -4287 en -4320 cal. (*Thomsen*).
- -4382 cal. (*Pickering*).
- -4428 cal. (*Brönsted*).
- -4323 cal.)
- -4340 cal. { (*Ernst Cohen, Helderman en Moesveld*).
- -4431 cal. (*Wüst en Lange*) en
- -4373 cal., het door mij bepaalde cijfer.

Een standaardwaarde zou uit deze reeks uiterst moeilijk te kiezen zijn.

Het maximale verschil (*Thomsen* — *Wüst en Lange*) is 144 cal. of 3.5 %. Hieruit moeten we dus concludeeren, dat zelfs in ge-

¹⁾ Z. Electrochem. 32, 85 (1926).

vallen, waarin de fysische onzuiverheid der gebruikte praeparaten als onwaarschijnlijk kan beschouwd worden, toch nog dusdanige afwijkingen tusschen de uitkomsten der verschillende onderzoekers optreden, dat we het aan de calorimetrie zelf moeten wijten, dat de resultaten in dit eenvoudige geval zoo poover zijn. ¹⁾

2. Eigen Metingen.

a. Bij 20°.00 C.

Het eigen onderzoek richtte zich allereerst op het bepalen van de oploswarmte van KCl tot KCl. 200 H₂O bij 20°.00 C., met een

Tabel XIX.

Oploswarmte van KCl tot KCl.200 H₂O bij 20°.00 C.

Praeparaat	KCl Kahlbaum „zur Analyse“; gedroogd op 300° C.			KCl Kahlbaum „z. A.“ 1 X uit H ₂ O omge- krist.; gedroogd op 300° C.	
	1	4	5	8	9
No. van de proef					
Gewicht zout (gecorr.)	25.4879	25.4785	25.4771	25.4849	25.4771
Gewicht H ₂ O (gecorr.)	1231.67	1231.22	1231.15	1231.51	1231.11
Begintemperatuur	0°.226	0°.218	0°.214	0°.223	0°.228
Eindtemperatuur	0°.231	0°.216	0°.216	0°.230	0°.232
Stralingscorrectie	-0°.0005	0	+0°.0005	0	0
Correctie voor nagang	0	0	0	-0°.0005	+0°.0005
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.2305	0°.216	0°.2165	0°.2295	0°.2325
Potentiometerstand van:					
a. Weston-elementen	11500.7	11585.0	11582.1	12209.2	12209.5
b. Verwarmingsstroom	12505.9	12596.0	12590.9	14383.6	14374.9
Potentiaalverschil	11.0631 V.	11.0617 V.	11.0600 V.	11.9858 V.	11.9782 V.
Weerstand roerder	24.0368 Ω	24.0397 Ω	24.0387 Ω	24.0600 Ω	24.0596 Ω
Duur der verwarming	1233.7 s.	1227.2 s.	1230.2 s.	1053.2 s.	1052.9 s.
Toegevoerde calorieën	1501.36	1492.90	1496.15	1502.96	1500.66
Te veel toegevoerd	6.25	—	3.31	8.65	5.99
Te weinig toegevoerd	—	2.65	—	—	—
Verbruikte calorieën	1495.11	1495.55	1492.84	1494.31	1494.67
Oploswarmte	-4374 cal.	-4377 cal.	-4369 cal.	-4372 cal.	-4374 cal.

Gemiddeld -4373 cal.

¹⁾ Zie over dit onderwerp: F. Russell Bichowsky J. Ind. and Engin. Chem. 18, 417 (1926).

praeparaat van *Kahlbaum* „zur Analyse“, dat bij 300° C. tot geheel watervrij (gewichtscrôlê na smelten) gedroogd werd. Nadat het materiaal éénmaal uit water omgekristalliseerd en wederom bij 300° C. gedroogd was, bleek het volkomen identiek met het oorspronkelijke. Dit blijkt uit de proeven 1, 4 en 5, vergeleken met 8 en 9, Tabel XIX, die dezelfde gemiddelde uitkomst hebben. Naderhand gebruikte ik dan ook steeds het oorspronkelijke zout.

De standaardwaarde der oploswarmte van KCl tot $\text{KCl} \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$ bij $20^{\circ}.00$ C. is dus -4373 cal. met een nauwkeurigheid van ± 2 cal.

In de daaropvolgende reeks proeven smolt ik het KCl en koelde het op verschillende wijzen af. Tabel XX geeft de oploswarmten van de op die manier behandelde praeparaten weer. Bij de 2e bepaling was het KCl na smelten tusschen twee gekoelde koperen platen „abgeschreckt“, zie blz. 34, bij de 3e was de kroes met de smelt in ijswater geplaatst, bij de 14e was het gesmolten zout in pijpen gestold, door het in een met kwik gekoelden ijzeren gietvorm te schenken. Hierdoor werd het poederen of stukstooten van de smelt geheel vermeden; de pijpen konden nu direct opgelost worden.

Al deze manipulaties bleken echter de oploswarmte niet in 't minst te veranderen. Bij de 2e en 3e proef was het zout in een platina kroes op een gasvlam gesmolten. Het KCl bleek daarbij eenigszins ontleed te worden; de reactie was alkalisch, maar het alkaligehalte was uiterst gering (0.001 gram op 1 Mol. KCl). Daarnaast smolt ik twee praeparaten in den electrischen oven, waarbij ze volkomen neutraal bleven. De oploswarmte bleef echter gelijk aan de standaardwaarde (No. 6 en 7).

Een belangrijk alkaligehalte in het KCl zal echter wel degelijk te constateeren zijn bij de calorimetrie. De inwerking van vocht en CO_2 kan het langzamerhand neutraliseeren, zoodat de oploswarmte na verloop van tijd weer normaal zou worden, daar het overblijvende K_2CO_3 maar geringen invloed heeft. Het is denkbaar, dat *Berthelot* zijn KCl bij het smelten tot ongeveer 1% ontleed had, waardoor hij een tijdelijke afwijking bij de oploswarmte waar kon nemen, die later door de genoemde inwerking van vocht en CO_2 weer verdween. ¹⁾

¹⁾ Zie *E. Lange* en *F. Dürr*. Z. Electrochem. 32, 85 (1926).

Tabel XX.

Oploswarmte van KCl tot KCl.200 H₂O bij 20°.00 C.

Praeparaat	KCl gesm. en „abge- schr.” alkalisch.	KCl gesm. en „abge- schr.” alkalisch.	KCl gesm. en „abge- schr.” alkalisch.	KCl gesmolten en „abgeschreckt” neutraal.		KCl gesmol- ten en in pijpen „abgeschr.” neutraal.
	2	3	10	6	7	14
No. van de proef						
Gewicht zout (gecorr.)	25.4778	25.4768	25.9208	25.4880	25.4848	25.4772
Gewicht H ₂ O (gecorr.)	1231.18	1231.32	1251.33	1231.70	1231.51	1231.15
Begintemperatuur	0°.220	0°.229	0°.224	0°.229	0°.219	0°.223
Eindtemperatuur	0°.224	0°.232	0°.203	0°.239	0°.224	0°.229 ^s
Stralingscorrectie	0	0	0	0	+ 0°.000 ^s	+ 0°.002
Correctie voor nagang	0	0	0	+ 0°.000 ^s	- 0°.000 ^s	0
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.224	0°.232	0°.203	0°.239 ^s	0°.224	0°.231 ^s
Potentiometerstand van:						
a. Weston-elementen	11583.1	11589.9	12152.5	12167.9	12175.7	11631.8
b. Verwarmingsstroom	12588.0	12594.3	14109.2	14213.3	14218.7	12617.5
Potentiaalverschil	11.0565 V.	11.0556 V.	11.8169 V.	11.8841 V.	11.8810 V.	11.0360 V.
Weerstand roerder	24.0357 Ω	24.0392 Ω	24.0735 Ω	24.0583 Ω	24.0599 Ω	24.0431 Ω
Duur der verwarming	1231.3 s.	1235.1 s.	1076.6 s.	1076.0 s.	1071.2 s.	1243.6 s.
Toegevoerde calorieën	1496.72	1500.86	1492.51	1509.65	1502.03	1505.61
Te veel toegevoerd	5.31	3.98	—	13.97	6.65	11.29
Te weinig toegevoerd	—	—	28.35	—	—	—
Oploswarmte	1491.41	1496.88	1520.86	1495.38	1495.38	1494.32
Verbruikte calorieën	- 4365 cal.	- 4380 cal.	- 4375 cal.	- 4375 cal.	- 4375 cal.	- 4373 cal.

Ten einde deze hypothese te verifieeren, smolt ik vochtig KCl op een krachtige blaasvlam ($\pm 1200^{\circ}$ C.). Maar ook dezen keer (proef 10) had het zwak alkalisch reageerend zout nog steeds dezelfde oploswarmte als voor die bewerking en het alkaligehalte was slechts 0.01 %. Men kan dus de veronderstelling, dat de afwijkende waarden van *Berthelot* aan de ontleding van zijn praeparaat te danken zijn, geheel verwerpen.

Na de hier vermelde proeven, deed ik op verschillende tijdstippen en in lokaliteiten, waar nooit chemisch gewerkt en dus nooit KCl aanwezig geweest was, eenige metingen met gesmolten en daarna al dan niet „abgeschreckt” KCl. Hierbij waren dus kiemen van het stabiel KCl voor zoover mogelijk afwezig. Steeds vond ik de normale waarde voor de oploswarmte terug.

Daarmede is het resultaat van *Berthelot* nog steeds onaangevochten, maar ook onverklaard gebleven. Met *Lange* en *Dürr* ¹⁾ kunnen we de hypothese opstellen, dat een vergelijking met andere alkalihalogeniden leert, dat er waarschijnlijk bij lage temperatuur een overgangspunt $\alpha\text{-KCl} \rightleftharpoons \beta\text{-KCl}$ bestaat. Hoe echter deze „raum-zentrierte” vorm uit de smelt zich afgescheiden heeft, is niet gemakkelijk in te zien. Als mogelijke verklaring dringt zich echter de onderstelling op, dat een spoor verontreiniging door isomorphie de kristallisatie in dezen vorm ingeleid heeft.

Tabel XXI.

Oploswarmte van KCl tot KCl.200 H₂O bij 25°.00 C.

Praeparaat	KCl Kahlbaum „zur Analyse”; gedroogd bij 300° C.		
	11	12	13
No. van de proef	11	12	13
Gewicht zout (gecorr.)	25.9192	25.8900	25.8988
Gewicht H ₂ O (gecorr.)	1251.33	1251.33	1251.33
Begintemperatuur	0°.489	0°.500	0°.483
Eindtemperatuur	0°.489	0°.503	0°.485
Stralingscorrectie	+ 0°.000 ^s	+ 0°.000 ^s	0
Correctie voor nagang	− 0°.004	− 0°.001	− 0°.001
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.485 ^s	0°.502 ^s	0°.484
Potentiometerstand van:			
a. Weston-elementen	12118.7	12117.8	12122.3
b. Verwarmingsstroom	14082.7	14084.0	14089.8
Potentiaalverschil	11.8227 V.	11.8247 V.	11.8251 V.
Weerstand roerder	24.0735 Ω	24.0735 Ω	24.0735 Ω
Duur der verwarming	1046.6 s.	1050.2 s.	1050.0 s.
Toegevoerde calorieën	1452.36	1457.84	1457.68
Te veel toegevoerd	—	3.38	1.35
Te weinig toegevoerd	4.73	—	—
Verbruikte calorieën	1457.09	1454.46	1456.33
Oploswarmte	− 4192 cal.	− 4189 cal.	− 4193 cal.

Gemiddeld — 4191 cal.

¹⁾ Z. Electrochem. 32, 85 (1926).

b. Bij 25°.00 C.

Teneinde den temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte van KCl experimenteel te controleeren, voerde ik eenige proeven, in dezelfde concentratie als voorheen, bij 25°.00 C. uit. Het praeparaat KCl *Kahlbaum* „zur Analyse” voor deze bepalingen (No. 11, 12 en 13, Tabel XXI) was bij 300° C. gedroogd (Zie blz. 78).

De oploswarmte van KCl tot KCl.200 H₂O bij 25°.00 C. is —4191 cal. met een nauwkeurigheid van ± 2 cal. De temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte is $\frac{4373 - 4191}{5} = 36.4$ cal. per graad.

Samenvatting: De oploswarmte van KCl tot KCl.200 H₂O bij 20°.00 C. resp. 25°.00 C. werd op —4373 cal. ± 2 cal. resp. —4191 cal. ± 2 cal. vastgesteld.

In deze cijfers komt geen verandering, als men het zout aan de meest uiteenlopende thermische voorbehandelingen onderwerpt.

De door *Berthelot* en *Ilosvay* ontdekte invloed der thermische voorgeschiedenis kon, evenals *Ostwald*, *Beketoff* en *Wüst* en *Lange* dit vermelden, niet meer teruggevonden worden.

De mogelijkheid van het bestaan van een allotropen vorm van het KCl kan door een vergelijking met andere alkalihalogeniden bij lage temperatuur geopperd worden. Experimenteele bewijzen hiervoor ontbreken echter nog.

De thermochemische data der onderzoekers over de oploswarmte van KCl tot KCl.200 H₂O, na *Berthelot* verricht, werden vergeleken, na deels geheel opnieuw berekend te zijn. Een standaardwaarde liet zich hieruit niet afleiden. De verschillende waarden vertoonen onderling groote afwijkingen, die moeilijk anders dan door fouten in de calorimetrie verklaard kunnen worden.

HOOFDSTUK VIII.

DE OPLOSARMTE VAN NATRIUMCHLORIDE.

1. *Eigen Metingen.*

a. *Bij 20°.00 C.*

Het geringe thermische effect, dat het in oplossing gaan van NaCl begeleidt, maakte het wenschelijk de proeven met de eindconcentratie NaCl. 100 H₂O uit te voeren. De eerste reeks geschiedde bij 20°.00 C.

Tabel XXII.

Oploswarmte van NaCl tot NaCl. 100 H₂O bij 20°.00 C.

Praeparaat	NaCl Kahlbaum „zur Analyse“; gedroogd bij 300° C.				NaCl K. „z.A.“ 1× uit H ₂ O omgekrist.
	1	2	8	9	14
No. van de proef					
Gewicht zout (gecorr.)	39.9570	39.9604	40.6198	40.6184	40.0943
Gewicht H ₂ O (gecorr.)	1231.31	1231.45	1251.33	1251.33	1251.33
Begintemperatuur	0°.221	0°.221	0°.169 ^s	0°.174	0°.176
Eindtemperatuur	0°.213	0°.221	0°.168	0°.172	0°.164
Stralingscorrectie	+0°.000 ^s	0	+0°.000 ^s	0	0
Correctie voor nagang	0	0	-0°.001	-0°.000 ^s	-0°.001
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.213 ^s	0°.221	0°.167 ^s	0°.171 ^s	0°.163
Potentiometerstand van:					
a. Weston-elementen	13089.3	13084.9	13044.2	13045.0	13168.0
b. Verwarmingsstroom	10202.1	10202.2	11170.9	11168.4	11538.9
Potentiaalverschil	7.92975 V.	7.93249 V.	8.71245 V.	8.71030 V.	8.91520 V.
Weerstand roerder	24.0398 Ω	24.0399 Ω	24.0739 Ω	24.0736 Ω	24.0747 Ω
Duur der verwarming	1191.1 s.	1201.1 s.	1010.1 s.	1011.0 s.	930.0 s.
Toegevoerde calorieën	744.62	751.39	761.20	761.51	733.81
Te veel toegevoerd	—	—	—	—	—
Te weinig toegevoerd	9.94	—	2.70	3.38	17.55
Verbruikte calorieën	754.56	751.39	763.90	764.89	751.36
Oploswarmte	-1104 cal.	-1099 cal.	-1099 cal.	-1101 cal.	-1096 cal.

Gemiddeld —1100 cal.

Het gebruikte praeparaat was NaCl „zur Analyse“ van *Kahlbaum*, dat bij 300° C. gedroogd werd. Na deze behandeling bleek het volkomen watervrij te zijn. (Zie KCl, blz. 78).

Nadat de eerste vier proeven (1, 2, 8 en 9, Tabel XXII) ver-richt waren, kristalliseerde ik een hoeveelheid NaCl eenmaal uit water om en droogde wederom bij 300° C. De oploswarmte van dit praeparaat (proef 14, Tabel XXII) was gelijk aan die van het oorspronkelijke product. Bij de volgende bepalingen kon dus het laatste zonder verdere reiniging gebruikt worden.

De gemiddelde waarde voor de oploswarmte van NaCl tot NaCl. 100 H₂O bij 20°.00 C. is —1100 cal. met een nauwkeurigheid van ± 4 cal.

Bij de hierop volgende reeks bepalingen was het NaCl op uit-

Tabel XXIII.
Oploswarmte van NaCl tot NaCl. 100 H₂O bij 20°.00 C.

Praeparaat	NaCl Kahlbaum „z.A.“ gesmolten en in pijp- vorm „abgeschreckt.“		NaCl ge- smolten en „abge- schreckt.“		NaCl Kahlbaum „z.A.“ gesmolten en „abgeschreckt.“	
	6	7	3	4	5	
No. van de proef						
Gewicht zout (gecorr.)	39.9696	39.9691	39.9573	39.9608	39.9558	
Gewicht H ₂ O (gecorr.)	1231.68	1231.68	1231.33	1231.41	1231.31	
Begintemperatuur	0°.226	0°.225	0°.226	0°.229	0°.220	
Eindtemperatuur	0°.228	0°.225	0°.228	0°.230	0°.220 ^s	
Stralingscorrectie	—0°.000 ^s	+0.000 ^s	0	0	0	
Correctie voor nagang	0	0	0	0	0	
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.227 ^s	0°.225 ^s	0°.228	0°.230	0°.220 ^s	
Potentiometerstand van:						
a. Weston-elementen	13112.3	13116.6	13086.4	13088.7	13098.8	
b. Verwarmingsstroom	10219.8	10220.7	10203.2	10203.8	10208.8	
Potentiaalverschil	7.92957 V.	7.92767 V.	7.93236 V.	7.93143 V.	7.92920 V.	
Weerstand roerder	24.0420 Ω	24.0426 Ω	24.0396 Ω	24.0397 Ω	24.0405	
Duur der verwarming	1200.9 s.	1201.0 s.	1201.3 s.	1201.5 s.	1201.2 s.	
Toegevoerde calorieën	750.65	750.33	751.50	751.44	750.81	
Te veel toegevoerd	1.99	0.66	2.65	1.33	0.66	
Te weinig toegevoerd	—	—	—	—	—	
Verbruikte calorieën	748.66	749.67	748.85	750.11	750.15	
Oploswarmte	—1095 cal.	—1097 cal.	—1096 cal.	—1097 cal.	—1098 cal.	

eenlopende wijze thermisch voorbehandeld. Voor proef 6 en 7, Tabel XXIII, was het gesmolten en in pijpen gegoten in een door kwik gekoelden ijzeren gietvorm. Bij No. 3 was het na smelten tusschen twee gekoelde koperen platen (zie blz. 34) „abgeschreckt”, bij 4 en 5 was de kroes met gesmolten NaCl in ijs geplaatst.

De gemiddelde waarde voor de oploswarmte was -1097 cal., dus binnen de proeffout gelijk aan de standaardwaarde.

Alles, wat bij KCl over de verklaring van het eigenaardige verschijnsel, dat na *Person* en *Berthelot* niemand den invloed der thermische voorgeschiedenis op de oploswarmte van NaCl en KCl meer constateeren kon, in het vorige hoofdstuk aangevoerd is, kan ook bij NaCl worden gezegd.

In het kort kunnen we bij NaCl dus ook vaststellen, dat de mogelijkheid van het optreden van een tweede modificatie bestaat, wat men o.a. uit de proeven van *Person* en *Berthelot* kan besluiten, maar dat de waarschijnlijkheid van het optreden zeer gering is.

De jongste onderzoekingen op het gebied van de oploswarmte van NaCl, van *S. G. Lipsett*, *F. M. G. Johnson* en *O. Maass* ¹⁾ richten zich speciaal naar het verband tusschen oppervlak en oploswarmte van zouten. Daar zij enkele van hun praeparaten gesublimeerd hebben, zou men aan een mogelijk gehalte van een tweede modificatie hierin kunnen denken, vooral daar de oploswarmte in deze gevallen minder negatief was, dan van het alleen uit water omgekristalliseerde zout. Door de constante afwijking in oploswarmte (12—15 cal. op 900 cal. totaal) kan men zich echter moeilijk voorstellen, dat in alle gevallen juist het percentage van den metastabielen vorm even groot is geweest, tenzij men aanneemt, dat deze 12 cal. de totale overgangswarmte voorstellen en het gesublimeerde NaCl de zuivere, tweede vorm was. De opvatting, dat het verschil der oploswarmten aan het verschil in oppervlakte-energie van het NaCl te danken is, zooals de schrijvers die huldigen, kan dus ook met recht verdedigd worden.

b. Bij 25°.00 C.

Daar NaCl na het smelten soms eenigszins alkalisch rea-

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 49, 925 en 1940 (1927).

geert, overtuigde ik mij evenals bij KCl ervan, dat deze ontleding voor een verklaring van een afwijkende oploswarmte niet in aanmerking komt.

Bij de proeven 11 en 12, Tabel XXIV, had ik vochtig NaCl bij 1200° C. op een blaasvlam gesmolten.

Het oplossen geschiedde nu bij 25° C. De oploswarmte was, ondanks het alkaligehalte, normaal gebleven. Dit gehalte was dan ook uiterst gering.

De beide bepalingen 10 en 13, Tabel XXIV, waren met bij 300° C. gedroogd NaCl bij 25°.00 C. uitgevoerd om den temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte te meten en mijn resultaten met die van andere onderzoekers te kunnen vergelijken.

Tabel XXIV.

Oploswarmte van NaCl tot NaCl. 100 H₂O bij 25°.00 C.

Praeparaat	NaCl Kahlbaum „z. A.” gedroogd bij 300° C.		NaCl Kahlbaum „z. A.” gesmolten en „abgeschreckt.” alkalisch.	
	10	13	11	12
No. van de proef	40.6311	40.6224	40.5953	40.6202
Gewicht zout (gecorr.)	1251.33	1251.33	1251.33	1251.33
Gewicht H ₂ O (gecorr.)	0°.483	0°.469	0°.473	0°.470
Begintemperatuur	0°.465	0°.470	0°.473	0°.477
Eindtemperatuur	0	+0°.000 ^s	+0°.000 ^s	—0°.001 ^s
Stralingscorrectie	—0°.002 ^s	—0°.001	—0°.001 ^s	—0°.003
Correctie voor nagang	0°.462 ^s	0°.469 ^s	0°.472	0°.472 ^s
Gecorrigeerde eindtemperatuur				
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	13013.9	13037.3	13030.5	13035.9
b. Verwarmingsstroom	11146.5	11165.0	11157.7	11162.0
Potentiaalverschil	8.71400 V.	8.71279 V.	8.71164 V.	8.71138 V.
Weerstand roerder	24.0739 Ω	24.0748 Ω	24.0740 Ω	24.0738 Ω
Duur der verwarming	853.2 s	890.2 s	890.1 s	890.0 s
Toegevoerde calorieën	643.19	670.87	670.64	670.53
Te veel toegevoerd	—	0.68	—	3.38
Te weinig toegevoerd	27.68	—	1.35	—
Verbruikte calorieën	670.87	670.19	671.99	667.15
Oploswarmte	—965 cal.	—965 cal.	—968 cal.	—960 cal.

Gemiddeld —965 cal.

Voor de oploswarmte van NaCl tot NaCl.100 H₂O bij 25°.00 C. vond ik dus —965 cal. met een nauwkeurigheid van ± 2 cal.

De temperatuurcoëfficiënt is dus $\frac{1100 - 965}{5} = 27$ cal. per graad.

Richards en *Rowe* ¹⁾ berekenen deze grootheid uit hun proeven op 27 cal. per graad.

Berthelot ²⁾ en *Ilosvay* vonden experimenteel 29.5 cal. per graad.

Lipsett, *Johnson* en *Maass* ³⁾ vonden experimenteel 25 cal. per graad.

2. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur.

Van de gegevens over de oploswarmte van NaCl in de literatuur noemen we eerst die van *Thomsen*. ⁴⁾

Bij 18° C. en de eindconcentratie NaCl.100 H₂O geeft hij —1173 en —1182 cal. Voert men de door *Thomsen* bepaalde soortelijke warmte dier NaCl-oplossing van 0.962 in, die ongeveer gelijk aan de moderne waarde 0.9605 bij 20° C. van *Richards* en *Rowe* ⁵⁾ is, dan geeft de eerste bepaling —1165 cal. bij de begintemperatuur 16°.7 en de tweede —1174 cal. bij 16°.7. Op 20° C. worden deze getallen, omgerekend met den temperatuurcoëfficiënt 27 cal. per graad, —1077 en —1086 cal., gem. —1082 cal.

Pickering heeft geen proeven met de concentratie NaCl. 100 H₂O verricht.

Berthelot en *Ilosvay* ⁶⁾ geven de oploswarmte van NaCl tot NaCl.100 H₂O als functie van de temperatuur weer door de formule: $-1260 + 29.5 (t - 15)$.

Bij 20° C. levert dit —1112 cal.; bij 25° C. —965 cal.

De temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte van *Berthelot*, 29.5 cal. per graad, is over een groot temperatuurtraject bepaald, waardoor zijn waarde mogelijkerwijze beïnvloed is door de afhankelijkheid van den coëfficiënt van de temperatuur.

Het praeparaat, dat hij gebruikte, was verhit geweest onder

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 43, 770 (1921).

²⁾ Ann. chim. phys. (5) 29, 198 (1883).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 49, 924 en 1940 (1927).

⁴⁾ J. prakt. Chem. (2) 16, 323 (1877).

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. 43, 770 (1921).

⁶⁾ Ann. chim. phys. (5) 29, 198 (1883).

het smeltpunt. Een her-berekening der resultaten zou vermoedelijk een eenigszins andere uitkomst leveren. Zij is echter niet mogelijk, omdat in de verhandeling geen numerieke gegevens voorkomen.

S. Zemczuzny en *F. Rambach* ¹⁾ zoowel als *Brönsted* ²⁾ deelen cijfers over de oploswarmte van NaCl mee, maar verzuimden de temperatuur der proeven aan te geven, zoodat ze waardeloos zijn.

M. Randall en *C. S. Bisson* ³⁾ vonden bij 25° C. voor de oploswarmte van NaCl tot NaCl.100 H₂O —973 cal.

De calorie, die zij gebruikten (4.182 Joule), verschilt van de in dit proefschrift hiervoor aangenomen waarde (4.1842 Joule). Dit verschil is echter niet van invloed op de berekening.

Hun werkwijze was niet adiabatisch; zij gebruikten echter per bepaling ± 0.5 Mol. zout, in tegenstelling met de volgende onderzoekers, die meer tot de micro-apparatuur neigen. Het voordeel van de eerste methode is, dat het warmte-effect groot is en slechts met den factor 2 op het grammolecule omgerekend behoeft te worden.

Uit hun duplicaat-bepalingen laat zich de nauwkeurigheid op ± 6 cal. afleiden.

Colson's ⁴⁾ onderzoekingen bij NaCl omvatten de oploswarmte in het gebied tusschen de eindconcentratie 12.5 gram tot 36 gram per Liter water. Bij KCl wees ik reeds erop, dat zijn bepalingen met geringe nauwkeurigheid uitgevoerd zijn. Ook hier ontbreekt de wijze van berekening, zoodat er reden bestaat aan te nemen, dat hij niet de soortelijke warmte van de oplossing ingevoerd heeft, maar alleen het daarin aanwezige water in rekening bracht.

Bij de concentratie 36 gram NaCl per Liter water bedroeg de oploswarmte —1070 cal.; voor 25 gram per Liter water —1117 cal. beide bij 21° C. als gemiddelde proeftemperatuur. Hieruit volgt voor NaCl. 100 H₂O of 32.5 gram NaCl per Liter water —1086 cal. bij 21° C.

Wüst en *Lange* ⁵⁾ geven voor NaCl tot NaCl.100 H₂O bij

¹⁾ Z. anorg. Chem. 65, 403 (1910).

²⁾ Z. physik. Chem. 56, 645 (1906).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 42, 347 (1920).

⁴⁾ Compt. rend. 161, 414 (1915).

⁵⁾ Z. physik. Chem. 116, 161 (1925).

25°.00 C. —979 cal., later ¹⁾ op —978 cal. teruggebracht. Over hun methode en haar bezwaar geldt ook voor NaCl het reeds bij KCl meegedeelde.

Lipsett, Johnson en Maass ²⁾ maakten, zooals reeds vermeld is, verschil tusschen „gewoon”, grofkorrelig NaCl en het uiterst fijn verdeelde zout, zooals dit zich door sublimeren afzet. Voor de normale kristallen geven zij bij 20° C. —1095 cal.; bij 25° C. —970 cal. bij de eindconcentratie NaCl.100 H₂O. Deze waarden laten zich door interpolatie over ten hoogste 5 cal. uit hun gegevens opmaken. De reproduceerbaarheid van hun proeven was ± 3 cal., ondanks het nadeel, dat zij met zeer kleine hoeveelheden zout (± 2 gram) en water (50 gram) uitgevoerd werden. De door hen gebezigde calorie wijkt 0.05 % af van de waarde, door mij daaraan toegekend. Verschil in de berekening maakt dit echter niet.

Later controleerden de schrijvers ³⁾ nog eens hun zooeven vermelde proeven en vonden een volkomen bevestiging.

Een overzicht van de resultaten over de oploswarmte van NaCl tot NaCl. 100 H₂O bij 20°.00 en 25°.00 C. geeft:

20°.00 C.		25°.00 C.
—1082 cal. (<i>Thomsen</i>)		—
—1112 cal	en	—965 cal. (<i>Berthelot</i>)
—		—973 cal. (<i>Randall en Bisson</i>)
—		—978 cal. (<i>Wüst en Lange</i>)
—1095 cal.	en	—970 cal. (<i>Lipsett, Johnson en Maass</i>)
	en ten slotte	
—1100 cal.	en	—965 cal. het resultaat van het eigen onderzoek.

Het maximale verschil tusschen de nieuwere gegevens bij 20° C. is slechts 5 cal.; bij 25° C. is dit nog 13 cal. of 1.3 %. Waar het hier een zoo eenvoudig geval als NaCl betreft en men de oorzaak naar alle waarschijnlijkheid niet in het praeparaat moet zoeken, blijken dus de calorimetrische methoden nog met groote fouten behept te zijn.

¹⁾ Z. Electrochem. 32, 85 (1926).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 49, 925 en 1940 (1927).

³⁾ J. Am. chem. Soc. 50, 1030 (1928).

Van een internationaal standaardcijfer voor de oploswarmte kan men nog niet spreken. Het blijft dus een dringende eisch, door herhaling van de metingen volgens de adiabatische compensatie-calorimetrie een dergelijken standaard vast te stellen.

Samenvatting: De oploswarmte van NaCl tot NaCl. 100 H₂O werd bij 20°.00 C. en 25°.00 C. gemeten. De eerste was —1100 cal. $\pm$ 4 cal.; de tweede —965 cal. $\pm$ 2 cal.

Een herhaling van de metingen van *Person* en *Berthelot*, die een invloed van de thermische voorgeschiedenis op de oploswarmte van het zout vaststelden, gaf een negatief resultaat.

Uit de vergelijking met andere alkalihalogeniden kan voor NaCl, evenals voor KCl, het bestaan van een tweede modificatie, die bij lage temperatuur optreden zal, afgeleid worden.

Bij de onderzoeken van *Person* en *Berthelot* kan dus inderdaad een allotrope omzetting van β -NaCl $\rightarrow$ α -NaCl een rol gespeeld hebben.

In de literatuur aanwezige gegevens over de oploswarmte van NaCl tot NaCl. 100 H₂O, na *Person* en *Berthelot* bepaald, geven ook na een nauwkeurige herberekening en herleiding op dezelfde temperatuur een weinig harmonieerende reeks cijfers, waaruit een standaardwaarde zeer moeilijk is af te leiden.

Daar in deze gevallen optreden van allotropie uiterst onwaarschijnlijk is, zal de oorzaak van de weinige overeenstemming in de gebruikte calorimetrische methoden schuilen.

HOOFDSTUK IX.

DE VERDUNNINGSWARMTE VAN NATRIUMNITRAAT.

Wanneer men de resultaten op het gebied der calorimetrie van verschillende onderzoekers vergelijkt, zooals dit in de vorige hoofdstukken geschiedde, kan men eventueele verschillen op twee manieren verklaren. Ten eerste kan het voorkomen, dat men alleen *chemisch*, doch niet *physisch* zuivere praeparaten gebruikt heeft. Ten tweede is het mogelijk, dat de gebezigde calorimetrische apparatuur tot foutieve resultaten geleid heeft.

Om deze twee foutenbronnen te scheiden, kan men de eerste uitschakelen, door bepalingen te verrichten, waarbij physische onzuiverheid uitgesloten is. Hiervoor komt dus het meten van verdunningswarmten in aanmerking, daar de oplossingen van verschillende modificaties van een stof identiek zijn (uitgezonderd in het gebied van zoo hooge concentratie, dat oververzadiging kan optreden).

Wil het bepalen van een verdunningswarmte een betrouwbare grootheid tot het ijken van een calorimeter opleveren, dan moet het thermisch effect groot zijn en de concentratie zoo hoog opgevoerd kunnen worden, dat men een belangrijk onderdeel van een gramme molecule zout per bepaling noodig heeft. In dit geval is de omrekeningsfactor van elke afzonderlijke proef op één Mol. zout zoo klein mogelijk.

Bij niet-adiabatische calorimetrie moet bovendien de soortelijke warmte van de geconcentreerde oplossing, waarvan men uitgaat, of die van de verdunde, die men na afloop der bepaling verkrijgt, nauwkeurig bekend zijn om een zuivere berekening mogelijk te maken.

De stoffen, die het best aan deze eischen voldoen zijn NH_4NO_3 en NaNO_3 . De eerste stof bezit de grootste oplosbaarheid en de grootste verdunningswarmte, bij een klein moleculairgewicht. Een groot bezwaar van NH_4NO_3 is zijn groote hygroscopiciteit, waar-

door het zich uitermate lastig geheel watervrij laat inwegen. Men is daarom genoodzaakt de standaardoplossing te analyseeren of door bepalen van de dichtheid met behulp van een concentratie-soortelijk gewichts-tabel het gehalte aan vaste stof te berekenen ¹⁾.

De tweede stof heeft een iets geringer oplosbaarheid en kleinere verdunningswarmte, doch biedt het voordeel, dat zij zich zonder bezwaar laat drogen en inwegen.

Van de soortelijke warmte van NaNO_3 oplossingen bestaan zeer betrouwbare waarden ²⁾, die zich over een groot concentratiegebied uitstrekken.

Bij de volgende metingen heb ik dan ook het NaNO_3 als voorbeeld gekozen.

1. *Eigen Metingen.*

Om de waarde der verdunningswarmte te vergelijken met die van andere onderzoekers, is het in het algemeen raadzaam, zoowel de begin- als de eindconcentratie der oplossing op geheele, ronde getallen te kiezen, uitgedrukt in $\frac{\text{grammoleculen stof}}{\text{grammoleculen H}_2\text{O}}$. De gebruikte calorimeter leende zich niet tot het volgen van dezen weg, daar de bouw ervan in de hoeveelheid water, voor de verdunning benooidigd, geen verdere speling dan tusschen 1200 en 1240 gram toeliet. De eindconcentratie $\text{NaNO}_3, 200 \text{ H}_2\text{O}$ zou slechts bij het gebruiken van zeer weinig NaNO_3 bereikt kunnen worden; de concentratie $\text{NaNO}_3, 100 \text{ H}_2\text{O}$ zou daarentegen zooveel geconcentreerde NaNO_3 -oplossing gevorderd hebben, dat dit niet in den calorimeter gebracht kon worden.

De concentratie drukte ik daarom uit in grammen NaNO_3 op 100 gram water.

De beginconcentratie was 80 gram NaNO_3 op 100 gram H_2O ; de eindconcentratie na het verdunnen 3 gram NaNO_3 op 100 gram H_2O , hierbij rekening houdend met het water, dat in de geconcentreerde oplossing van te voren aanwezig was. De temperatuur was $20^\circ.00 \text{ C}$.

Het NaNO_3 was een praeparaat „zur Analyse” van *Kahlbaum*, bij 180° C . gedroogd. Een gedeelte van het zout werd gesmolten,

¹⁾ B. Lerner-Steinberg. Z. physik. Chem. **122**, 121 (1926).

²⁾ Richards en Rowe, J. Am. chem. Soc. **43**, 770 (1921).

na welke behandeling het gewicht onveranderd was gebleven. Hiermede was bewezen, dat het praeparaat watervrij was.

Voor het bereiden van de geconcentreerde oplossing woog ik eerst in een goed afgesloten kolfje een hoeveelheid water in, corrigeerde dit gewicht voor den opwaartschen druk in de lucht en berekende dan de hoeveelheid NaNO_3 , die afgewogen moest worden (onder aftrek van de correctie voor den opwaartschen druk), om hiermede een 80 % oplossing te vormen.

Het afgewogen NaNO_3 werd nu in het water gebracht, waarbij het door verwarming op $\pm 30^\circ \text{C}$. in oplossing ging. Het kolfje werd steeds luchtdicht afgesloten gehouden. Om den invloed van het verdampen van de geringe hoeveelheid water in de overblijvende ruimte in het kolfje te vermijden, woog ik de 2 à 3-voudige benodigde hoeveelheid van beide stoffen in, zoodat de reeds kleine fout nog eens eenige malen verkleind werd.

Nadat alle NaNO_3 in oplossing was gegaan, vulde ik hiermee vier dunwandige kolfjes van hetzelfde type, als bij de vaste zouten gebruikt werd. Zij werden gewogen en daarna afgesmolten. Uit het gewicht van de oplossing berekende ik de hoeveelheid NaNO_3 en H_2O , die daarin aanwezig was en vulde den calorimeter met zooveel water voor de verdunning, dat de som van dit laatste en het water uit de geconcentreerde oplossing met het NaNO_3 juist een 3 % oplossing vormde.

Het verloop van de metingen was hetzelfde als bij die met de vaste zouten. De elektrische energie compenseerde hier de verdunningswarmte, die optrad, nadat de kolfjes met geconcentreerde oplossing stukgestooten waren.

Door het momenteel plaatsvinden der reactie was het mogelijk den duur van de proef tot 10 minuten te beperken. Nadat de eerste twee bepalingen verricht waren, kristalliseerde ik het NaNO_3 één maal uit water om en deed een derde en vierde proef met dit nieuwe praeparaat. De uitkomst kwam geheel overeen met die van de twee eerste proeven, waaruit blijkt, dat ook het oorspronkelijke praeparaat geheel chemisch zuiver was geweest. Bij de vierde meting was bovendien het afsmelten van de kolfjes nagelaten en vervangen door afsluiting met een vaseline-prop en kurk.

Uit de onveranderde uitkomst kan men besluiten, dat tijdens het afsmelten in de vorige gevallen geen noemenswaardige verdamping van water had plaats gehad.

De resultaten vindt men in Tabel XXV vereenigd.

Tabel XXV.

Verduunningswarmte van 80 % tot 3 % NaNO_3 -oplossing
bij 20°.00 C.

Praeparaat	NaNO_3 „zur Analyse” Kahlbaum; bij 180° C. gedroogd.		NaNO_3 „z. A.” Kahlbaum; 1 × uit H_2O omgekristall. bij 180° C. gedroogd.	
	1	2	3	4
No. van de proef				
Gewicht oplossing (gecorr.)	84.3600	84.3691	84.3518	84.4862
Gewicht NaNO_3 hierin (gecorr.)	37.4933	37.4974	37.4897	37.5494
Gewicht H_2O hierin (gecorr.)	46.8667	46.8717	46.8621	46.9368
Gewicht H_2O in den calorimeter (gecorr.)	1203.13	1203.13	1203.14	1203.06
Totaal gewicht H_2O (gecorr.)	1250.00	1250.00	1250.00	1250.00
Begintemperatuur	0°.193	0°.191	0°.188	0°.190
Eindtemperatuur	0°.197	0°.193	0°.189	0°.190
Stralingscorrectie	0	0	0	0
Correctie voor nagang	—0°.000 ^s	—0°.000 ^s	—0°.000 ^s	0
Gecorrigeerde eindtemperatuur	0°.196 ^s	0.192 ^s	0°.188 ^s	0°.190
Potentiometerstand van:				
a. Weston-elementen	11588.2	11597.9	11899.7	11897.1
b. Verwarmingsstroom	14770.2	14311.6	14677.3	14679.9
Potentiaalverschil	12.9675 V.	12.5544 V.	12.5486 V.	12.5536 V.
Weerstand roerder	24.0738 Ω	24.0745 Ω	24.0743 Ω	24.0742 Ω
Duur der verwarming	509.0 s	541.0 s	540.8 s	541.5 s
Toegevoerde calorieën	849.74	846.50	845.42	847.19
Te veel toegevoerd	4.73	2.03	0.68	—
Te weinig toegevoerd	—	—	—	—
Verbruikte calorieën	845.01	844.47	844.74	847.19
Verduunningswarmte	—1916 cal.	—1915 cal.	—1916 cal.	—1918 cal.

Gemiddeld —1916 cal.

De verduunningswarmte van NaNO_3 van de concentratie 80 gram NaNO_3 op 100 gram H_2O tot die van 3 gram NaNO_3 op 100 gram H_2O bij 20°.00 C. is per Mol. —1916 cal. met een nauwkeurigheid van ± 2 cal.

2. Overzicht van de Cijfers uit de Literatuur.

De verduunningswarmte van NaNO_3 -oplossingen is reeds her-

haalde malen bepaald, doch de nauwkeurigheid was steeds beneden de heden bereikbare gebleven.

Thomsen ¹⁾ verdunde 1 Mol. NaNO_3 op 6 Mol. H_2O met twee tusschentrappen tot 1 Mol. NaNO_3 op 200 Mol. H_2O bij $18^\circ.5$ C. ongeveer en vond voor de verdunningswarmte -2096 cal. per Mol. NaNO_3 . Voor 1 Mol. NaNO_3 op 100 Mol. H_2O was dit getal -1930 cal. Bij de berekening der afzonderlijke proeven maakte hij van een zeer vernuftig gevonden formule gebruik, die de uitkomst vrijwel onafhankelijk maakte van de fouten, in de toen ter tijd zeer slecht bekende soortelijke warmte van zoutoplossingen.

Wanneer men de becijferingen herhaalt, blijkt inderdaad, dat de juiste waarde der soortelijke warmte van NaNO_3 -oplossing hierbij ingevoerd, de resultaten ongewijzigd laat. Echter is bij de verdunning $\text{NaNO}_3.25$ tot $\text{NaNO}_3.50$ H_2O een rekenfout van 100 cal. ingeslopen, zoodat de ware uitkomsten der verdunningswarmte $\text{NaNO}_3.6$ H_2O tot $\text{NaNO}_3.100$ H_2O resp. $\text{NaNO}_3.200$ H_2O zijn: -1835 en -2002 cal. bij $18^\circ.5$ C. De uitgangsooplossing van *Thomsen* komt vrijwel overeen met de door mij gebruikte concentratie, daar de eerste 79 %-ig de tweede 80 %-ig was. Voor eenzelfde verdunning, nl. tot $\text{NaNO}_3.157.3$ H_2O (d.i. 3 %-ig), waarbij het cijfer van *Thomsen* door graphische interpolatie op -1970 cal. bepaald kan worden, moeten dus de uitkomsten bij dezelfde temperatuur ongeveer gelijk zijn.

De temperatuurcoëfficiënt der verdunningswarmte is ongeveer 35 cal. per graad ²⁾, zoodat het cijfer van *Thomsen* bij 20° C. ongeveer -1920 cal. zou worden, inderdaad gelijk aan -1916 cal., het door mij gevonden cijfer. Deze overeenstemming kan echter toevallig zijn, daar zij bereikt is met verwaarloozing van eenige kleine verschillen in concentratie, temperatuur enz.

De metingen van *Richards* en *Rowe* ³⁾ kunnen niet direct met de mijne vergeleken worden, daar hun uitgangsooplossing de concentratie $\text{NaNO}_3.25$ H_2O bezat, maar kunnen wel dienen om een vergelijking met *Thomsen's* gegevens te maken.

Hun resultaten bij 20° C. leverden voor de verdunningswarmte

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882, Band III, blz. 37.

²⁾ *Mondain-Monval*. Compt. rend. 176, 889 (1923).

³⁾ J. Am. chem. Soc. 43, 770 (1921).

van genoemde oplossing tot $\text{NaNO}_3.50$, resp. $\text{NaNO}_3.100$, resp. $\text{NaNO}_3.200 \text{ H}_2\text{O}$ —421; —683 en —829 cal. *Thomsen* vond zelf hiervoor —513; —799 en —965 cal. bij $18^\circ.5 \text{ C}$.

Een hernieuwde berekening levert echter —423; —709 en —876 cal. De temperatuurcoëfficiënten van de verdunningswarmten van deze drie trappen zijn door *Richards* en *Rowe* op 8.2; 15.0 en 18.2 cal. per graad bepaald. Op 20° C . omgerekend zijn de verbeterde cijfers van *Thomsen* dus —411; —686 en —840 cal. Inderdaad blijkt dus een vrij goede overeenstemming tusschen de waarden van deze onderzoekers te bestaan.

De metingen van andere onderzoekers ¹⁾ strekken zich alle over een ander concentratiegebied dan het hier door mij behandelde uit en kunnen dus niet voor een vergelijking gebruikt worden.

Samenvatting: Ten einde een calorimetrische standaardwaarde te geven, die onafhankelijk van fysische onzuiverheid der gebruikte grondstof is, werd de verdunningswarmte van NaNO_3 -oplossing bepaald. Deze bedroeg per Mol. NaNO_3 —1916 cal. ± 2 cal. bij $20^\circ.00 \text{ C}$., wanneer de beginconcentratie 80 gram NaNO_3 , de eindconcentratie 3 gram NaNO_3 op 100 gram H_2O was.

¹⁾ Tabellen *Landolt-Börnstein-Roth*. 5. Auflage. Berlin 1923—1927.

ALGEMEEN OVERZICHT.

Herhaaldelijk kan men constateeren, dat onze z.g. physische constanten van vaste stoffen allesbehalve vast staan. In vele gevallen blijkt de oorzaak te liggen in de physische onzuiverheid van de praeparaten, waarmede deze grootheden waren bepaald.

Uitgaande van een verhandeling van *Berthelot* en *Ilosvay*, waarin zij bij de oploswarmte van een aantal zouten een verandering in deze grootheid na het smelten der praeparaten vaststelden, werd bij vijf zouten een systematisch onderzoek naar den invloed der thermische voorgeschiedenis op de oploswarmte verricht, nadat eerst deze laatste grootheid voor de bij kamertemperatuur stabiele modificaties nauwkeurig was bepaald.

Bij KCl en NaCl kon deze invloed niet worden geconstateerd; bij Ti_2SO_4 slechts zeer zwak; bij KNO_3 en K_2SO_4 zeer duidelijk. In 't algemeen bleek, dat de zuivere, gesmolten stof ook bij snelle afkoeling in uiterst korten tijd zich geheel in de bij de eindtemperatuur stabiele modificatie omzette, zoodat na het „abschrecken” de oploswarmte slechts weinig of niet van de normale waarde afweek.

Daarentegen bleek bij K_2SO_4 , dat bij aanwezigheid van een spoor ontledingsproduct de bekoelde smelt een zeer groot percentage van den metastabielen vorm bevatte.

Waren de zouten boven het overgangspunt verhit geweest, echter onder het smeltpunt, dan bleek na bekoeling tot kamertemperatuur het gehalte der metastabiele modificatie dikwijls grooter te zijn dan na smelten en „abschrecken”.

Erkend moet worden, dat de mogelijkheid steeds openblijft, dat gevallen voorkomen, die van de hierboven gegeven regels afwijken, omdat omtrent het optreden der allotrope vormen ons nog weinig bekend is.

In het algemeen kunnen we echter zeggen, dat van calorische cijfers, die zonder opgave van de thermische voorgeschiedenis en wijze van bereiding der gebruikte praeparaten vermeld zijn (de

fouten in apparatuur en werkwijze buiten beschouwing latende), die van NaCl en KCl met vrij groote zekerheid aanvaard kunnen worden; die van Ti_2SO_4 slechts onder voorbehoud en die van K_2SO_4 en KNO_3 niet de minste waarde hebben.

Ten einde de resultaten der calorimetrische bepalingen van verschillende onderzoekers onderling te kunnen vergelijken en calorimeters te kunnen ijken, zonder gevaar te loopen, dat de cijfers door het optreden van mengsels van verschillende modificaties waardeeloos worden, zooals dat bij vaste zouten kan voorkomen, werd aangetoond, dat als standaard-waarde voor dat doel b.v. de verdunningswarmte van NaNO_3 kan worden gebruikt. Deze grootheid is onafhankelijk van eventueele physische onzuiverheid der grondstoffen en kan buitendien met groote nauwkeurigheid worden vastgelegd.

STELLINGEN.

I.

De verdediging van de niet-adiabatische calorimetrie voor het bepalen van verbrandingswarmten door **Verkade, Coops en Hartman** is onjuist te achten. Een Internationale standaardwaarde, geldig bij een bepaalde temperatuur, kan beter volgens de methode van **Lerner-Steinberg en v. Wartenberg** verkregen worden.

Rec. trav. chim. **41**, 241 (1922).

Z. physik. Chem. **122**, 113 (1926).

II.

Zoowel **Lange** en **Dürr** als **Henglein** nemen terecht een overgangspunt van twee enantiotrope vormen van NaCl en K Cl bij lage temperatuur aan. De kans, dat de soortelijk gewichts-bepalingen van **Henglein** hiervan eenigen invloed zouden kunnen ondervinden, is echter zeer gering.

Z. Electrochem. **32**, 85 (1926).

Z. physik. Chem. **115**, 91 (1925).

III.

Bij de macro-chemische kwalitatieve analyse der metalen vormt het oplosbaarheidsproduct der sulfiden een hechtere basis, dan de spanningsreeks der metalen.

IV.

De coagulatiewarmte van een sol geeft geen uitsluitel omtrent veranderingen in oppervlakte-energie of waterbinding der disperse phase.

V.

Het „Principe der samengesteldheid van de enkelvoudige stof” en de „Theorie der allotropie”, door Smits op den voorgrond gesteld, zijn als vermeerdering van onze kennis omtrent de bouwstenen der stof te beschouwen. Het wederom invoeren der „actieve” en „inactieve” moleculen, in den zin van Arrhenius, is echter een stap terug.

Chem. Weekblad 21, 594 (1924)
en 25, 82 (1928).

VI.

Hoewel de structuur der beide crotonzuren door v. Auwers met groote zekerheid vastgesteld is, mag men niet uit het oog verliezen, dat fysieke methoden de voorkeur verdienen boven de chemische bij het onderzoek naar de cis- en trans-isomerie.

Ber. 56, 715 (1923).
Langseth, Z. physik. Chem. 118, 49
(1925).

VII.

Een toetsing van de „Electrostatistische Gittertheorie” van Born, langs chemischen weg, is voorsnog weinig loonend.

Fajans, Verhandl. deut. physik. Ges.
21, 539 (1919) en
Born, 21, 13 (1919).
Lange, Z. physik. Chem. 116, 337
(1925).

