



Experimentele onderzoeken over de theorie van Debije en Hückel

<https://hdl.handle.net/1874/294426>

Van Veldhuizen

EXPERIMENTEELE
ONDERZOEKINGEN
OVER DE THEORIE VAN
DEBIJE EN HÜCKEL

H. VAN VELDHUIZEN

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

ht

EXPERIMENTEELLE
ONDERZOEKINGEN
OVER DE THEORIE VAN
DEBIJE EN HÜCKEL

PROEFSCHRIFT

EXPERIMENTEELLE
ONDERZOEKINGEN
OVER DE THEORIE VAN
DEBIJE EN HÜCKEL

WILHELM VON DELBÜCK

EXPERIMENTEEL
ONDERZOEK
VAN DE THEORIE
VAN DE NIEUW

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



1759 7299

EXPERIMENTEELE
ONDERZOEKINGEN
OVER DE THEORIE VAN
DEBIJE EN HÜCKEL

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
DR. H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
24 JUNI 1929, DES NAMIDDAGS 4 UUR,

DOOR

HERMAN VAN VELDHUIZEN

GEBOREN TE NIEUWERSLUIS

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN - UTRECHT - 1929

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid mijn hartelijken dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Deze dank geldt vooral U, Hooggeleerden in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde.

Met bijzondere gevoelens van dankbaarheid richt ik mij tot U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeschatte Promotor. Uw voortdurende belangstelling gedurende den tijd, dat ik als Uw assistent op het VAN 'T HOFF-Laboratorium werkzaam was, maar meer in het bijzonder nog Uw steun, in moeilijke oogenblikken bij de bewerking van dit proefschrift ondervonden, zullen voor mij onvergetelijk zijn.

Dat Gij mij reeds in den aanvang van mijn studietijd hebt weten te overtuigen van de noodzakelijkheid van blanco- en duplicaatbepalingen bij natuurwetenschappelijk onderzoek, acht ik van zeer groot belang te zijn geweest voor mijn wetenschappelijke vorming.

Hooggeleerde KRUYT, buitengewoon stel ik het op prijs Uw boeiende en overtuigende colleges te hebben gevolgd. De wijze, waarop Gij onmiddellijk hoofdzaken van bijzaken weet te onderscheiden, heeft steeds mijn bewondering gewekt.

U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, zal ik steeds erkentelijk blijven voor de wijze, waarop Gij op Uw colleges, zoowel als op Uw practica, Uw leerlingen aanspoordet tot zelfstandig onderzoek.

Hooggeleerde ORNSTEIN, U dank ik voor Uw onderricht in de beginselen der theoretische Natuurkunde.

Hooggeleerde KRAMERS, door Uw belangwekkende voordrachten zijt Gij erin geslaagd mij duidelijk te maken, dat de allernieuwste physische theorieën over den bouw van het atoom voor den chemicus niet een gesloten boek behoeven te blijven.

Aanvaardt daarvoor mijn welgemeenden dank.

Zeergeleerde MOESVELD, U ben ik wel zeer grooten dank verschuldigd. Gedurende mijn geheelen studietijd hebt Gij mij steeds met raad en daad ter zijde willen staan. Ik had het voorrecht het belangrijkste deel van het onderzoek, in dit proefschrift vervat, onder Uw directe leiding uit te voeren; Uw voortdurende belangstelling daarbij stel ik op hoogen prijs.

Dankbaar ben ik U ook voor Uw vriendschappelijken omgang, waardoor ik, mede door Uw veelomvattende kennis, zeer veel van U heb kunnen leeren, ook op gebieden der natuurwetenschappen, die met het onderwerp van mijn proefschrift niet in onmiddellijk verband staan.

Zeergeleerde KOLKMEYER, U dank ik menige theoretische opheldering. Uw bereidwilligheid mij steeds te helpen, waardeer ik ten zeerste.

Zeergeleerde TIDDENS, ook op deze plaats betuig ik U mijn welgemeende erkentelijkheid voor de warme belangstelling, die Gij mij gedurende mijn geheelen studietijd in zoo ruime mate hebt betoond.

HOOFDSTUK V.

INHOUD.

	Pag.
Inleiding	1

HOOFDSTUK I.

De oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$ en het electrisch geleidingsvermogen van gipsoplossingen bij 25.00°C .	
a. Historisch overzicht	3
b. Eigen onderzoek	10

HOOFDSTUK II.

Historisch overzicht van theorieën betreffende oplosbaarheidsbeïnvloeding van electrolyten	19
--	----

HOOFDSTUK III.

Invloed van zouten op de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$.	
a. Zouten, die met CaSO_4 niet een ion gemeen hebben	30
b. Zouten, die met CaSO_4 een ion gemeen hebben	48

HOOFDSTUK IV.

Invloed van zuren op de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$	53
--	----

HOOFDSTUK V.

	Pag.
Het electrisch geleidingsvermogen van oplossingen die $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ en HCl bevatten.	
a. Inleiding	59
b. Het electrisch geleidingsvermogen als functie van de HCl - en de CaSO_4 -concentratie	61
c. Berekening van de tweede dissociatie-konstante van H_2SO_4	68

HOOFDSTUK VI.

Metingen van waterstofionen-concentraties	89
Samenvatting	93

INLEIDING.

De theoretische beschouwingen van DEBIJE en HÜCKEL hebben een belangrijke bijdrage geleverd tot de kennis van de evenwichten in verdunde electrolyt-oplossingen. Zoo is de beteekenis van het oplosbaarheidsproduct en de rol van ongelijknamige ionen bij het oplossingsevenwicht veel duidelijker geworden en een aantal onderzoekingen hebben, althans voor verdunde oplossingen, de juistheid van bovengenoemde beschouwingen doen zien.

Ter uitbreiding van deze experimenten hebben wij ons nu ten doel gesteld den invloed na te gaan van verschillende electrolyten op de oplosbaarheid van een zout, dat zich in oplossing splitst in twee tweewaardige ionen. We kozen hiervoor het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$.

Bij het onderzoek naar den invloed van zuren traden bijzonderheden op tengevolge van het evenwicht $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$. Dit heeft ons er toe gebracht van oplossingen, die HCl en CaSO_4 bevatten, het electrisch geleidingsvermogen na te gaan. Uit deze metingen berekenen we de tweede dissociatie-konstante van H_2SO_4 .

Met behulp van de berekende waarden voor deze konstante waren we niet alleen in staat thans ook den invloed van zuren op de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ geheel in overeenstemming met dien van zouten quantitatief te beschrijven, doch tevens konden we daarmede de eigenaardigheden, die het E. G. V. van HCl — CaSO_4 -oplossingen vertoonde, verklaren.

De met behulp van deze konstante berekende waterstof-ionen concentraties van aan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verzadigde HCl - en H_2SO_4 -oplossingen kwamen bovendien zeer goed overeen met de door directe meting gevonden waarden.

HOOFDSTUK I.

DE OPLOSBAARHEID VAN $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ EN HET ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN VAN GIPSOPLOSSINGEN BIJ $25^\circ.00 \text{ C}$.

A. *Historisch Overzicht.*

In de literatuur vindt men tal van verschillende waarden voor de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$. Dit is voor een deel toe te schrijven aan de, bij vele onderzoekers, nog zeer gebrekkige experimenteele techniek, voor een deel echter ook, zooals aangetoond is door G. A. HULETT¹⁾, aan de oppervlaktewerkzaamheid van het gips.

Aan de alleroudste bepalingen van de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$, als die van CHURCH²⁾, COSSA³⁾, LECOQ DE BOISBAUDRAN⁴⁾ en POGGIALE⁵⁾ kan men weinig of geen waarde toekennen, daar deze onderzoekers nog niet bekend waren met het verschijnsel der oververzadiging of er niet voldoende aandacht aan schonken. Bovendien werd de temperatuur niet voldoende konstant gehouden.

De eersten, die eenige voorzorgen namen om zoowel over- als onderverzadiging te vermijden, schijnen MARI-GNAC⁶⁾ en HAVER DROEZE⁷⁾ te zijn geweest.

¹⁾ Z. physik. Chem. **37**, 385 (1901).

²⁾ Jahresber. 1867, p. 162.

³⁾ Jahresber. 1873, p. 253.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. (4) **9**, 173 (1866).

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. (3) **8**, 463 (1843).

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. (5) **1**, 274 (1874).

⁷⁾ B. B. **10**, 330 (1877).

MARIGNAC's oplosbaarheidscijfers, omgerekend op gr. aeq./L zijn:

$$\left. \begin{array}{l} \text{bij } 18^{\circ} \text{ C.: } 0.0301 \\ \text{bij } 24^{\circ} \text{ C.: } 0.0306 \\ \text{bij } 32^{\circ} \text{ C.: } 0.0313 \end{array} \right\} \text{ gr. aeq./L.}$$

Bij 25° C. dus ongeveer $0.0308 \text{ gr. aeq./L.} = 2.096 \text{ gr. CaSO}_4/\text{L.}$

Uit HAVER DROEZE's waarnemingen volgt bij 25° C. een oplosbaarheid van $0.0318 \text{ gr. aeq./L.} = 2.165 \text{ gr. CaSO}_4/\text{L.}$

Beide onderzoekers echter hadden met moeilijkheden te kampen om de temperatuur constant te houden, zoodat schommelingen van meer dan 0.5° C. optraden. Zoowel MARIGNAC als HAVER DROEZE overtuigden zich echter, dat het eindevenwicht bij een bepaalde temperatuur bereikt was, door na verschillende tijden analyses van de verzadigde oplossing te maken. Over de zuiverheid van de door hen gebruikte preparaten $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$ wordt niets vermeld.

GOLDAMMER ¹⁾ en RAUPENSTRAUCH ²⁾ bepaalden eveneens bij verschillende temperaturen de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$. GOLDAMMER meende daarbij tot zijn genoegen te constateeren, dat reeds na 5 minuten met de hand schudden een verzadigde gipsoplossing bij een bepaalde temperatuur te krijgen was. Dit is zeer zeker niet zoo. Zoowel GOLDAMMER als RAUPENSTRAUCH's resultaten zijn zeker te laag. Uit hun waarnemingen volgt door interpolatie bij 25° C. een oplosbaarheid van $2.07 \text{ gr. CaSO}_4/\text{L.} = 0.0304 \text{ gr. aeq./L.}$

RAUPENSTRAUCH, die $1\frac{1}{2}$ uur schudde, geeft voor de

¹⁾ Pharm. Zentralhalle **29**, 193, 375 (1888).

²⁾ Pharm. Zentralhalle **29**, 229 (1888).

oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ bij temperaturen tusschen 0° en 38° C. de formule:

$s = 0.1771 + 0.00187162(t - 0.8) - 0.0000247095(t - 0.8)^2$
 waarin s = aantal grammen CaSO_4 anhydriet, die met 100 gr. H_2O verzadigde oplossingen vormen.

HULETT¹⁾ vestigde er de aandacht op, dat het in het algemeen verschil zal maken bij oplosbaarheidsbepalingen of de te verzadigen vloeistof met een plat, dan wel met een gebogen vlak van de op te lossen stof in aanraking is. Evenals kleine druppels door hun sterker gebogen oppervlak een grootere oppervlakte-energie en daardoor een grootere dampspanning hebben dan grootere, zullen ook kristallen met ten opzichte van de vloeistof convex gebogen oppervlak een grootere oppervlakte-energie en dus een grootere oplosbaarheid bezitten, dan kristallen, die met een plat vlak met de vloeistof in aanraking zijn ²⁾.

HULETT toonde dit experimenteel aan, door grove, goed afgewasschen gipsstukken bij $25^\circ.0$ C. in een thermostaat zoodanig met water te schudden, dat de gipsstukken op den bodem van het vat stil lagen en alleen de vloeistof in voortdurende beweging was, zoodat dus niet door het botsen kleine gipsstukjes konden afbrokkelen.

Het oplossen van deze vlakke gipsplaten zal echter niet geleidelijk laagsgewijze geschieden; in de gipsplaten zullen wel degelijk holten ontstaan, zoodat de vloeistof zeker niet gedurende het geheele oplossingsproces met een plat vlak van gips in aanraking is. Met een stof van betrekkelijk geringe oplosbaarheid als gips zal dit verschijnsel

¹⁾ Z. physik, Chem. **37**, 385 (1901).

²⁾ OSTWALD Z. Anal. Chem. **34**, 502 (1895).

waarschijnlijk slechts een ondergeschikte rol spelen, zoodat we wel met HULETT mogen aannemen, dat bij zijn proeven de vloeistof, althans voor het voornaamste deel, met een plat gipsoppervlak in aanraking was.

Op deze wijze verkreeg hij, wat hij noemt een „normaal verzadigde gipsoplossing”, die $2.085 \text{ gr. CaSO}_4/\text{L.} = 0.03066 \text{ gr. aeq. CaSO}_4/\text{L.}$ bevatte. Hij benaderde dezen verzadigingstoestand zoowel van hogere als van lagere temperatuur af, en controleerde het bereiken van den evenwichtstoestand door meting van het electrisch geleidingsvermogen. Dit bedroeg voor een „normaal verzadigde oplossing” bij $25^\circ.0 \text{ C.}$: $0.002206 \text{ rec. ohms.}$

Het door hem gebruikte gips was een natuurlijk praeparaat, dat als eenigste verontreiniging een spoor Cl bevatte.

Door geslibd gips fijn te poederen in een agaten mortier en dit met een normaal verzadigde oplossing te schudden, verkreeg hij een oplossing, die na 1 minuut schudden een electrisch geleidingsvermogen had van 0.002530 en die dus, zooals door extrapolatie van de door hem gevonden waarden voor het E. G. V. van verschillend geconcentreerde CaSO_4 -oplossingen, per Liter 2.48 gr. CaSO_4 zou bevatten. Deze geëxtrapoleerde waarde is natuurlijk niet nauwkeurig daar:

1°. het opgeslibde gips storend zal werken op de bepaling van het E. G. V. van de oplossing;

2°. Zooals HULETT zelf aangeeft, de temperatuur van de oplossing stijgt bij toevoegen van fijn gipspoeder.

Deze temperatuurstijging kan zelfs 0.1° C. bedragen. Het E. G. V. van deze met gipspoeder bedeelde „normaal verzadigde oplossing” bedroeg:

Na	$\frac{1}{2}$ uur schudden	0.002360	rec. ohms.
„	6 „ „	2296	„ „
„	20 „ „	2260	„ „
„	30 „ „	2240	„ „
„	48 „ „	2233	„ „

Na langen tijd schudden bleef het E. G. V. van de oplossing konstant 0.002233. Werd echter niet meer geschud, dan was na een week het E. G. V. weer 0.002210 geworden, dus ongeveer gelijk aan het E. G. V. van de oorspronkelijke „normaal verzadigde oplossing”. Dit effect van het schudden is volgens HULETT zuiver mechanisch; de gipsdeeltjes worden nl. afgerond, waardoor grotere oplosbaarheid optreedt.

In het poeder in de „normaal verzadigde oplossing” hadden de kleinste deeltjes, die overigens vrij talrijk waren, een diameter van 1.9 μ . In de oplossing die een E. G. V. van 0.002360 vertoonde, kwamen talrijke deeltjes voor met een diameter van 0.3 μ . De invloed van de oppervlakte-energie zou dus niet meetbaar zijn zolang de deeltjes een diameter groter dan 2 μ hebben.

Deze invloed van de grootte der deeltjes op de oplosbaarheid, die bij $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ sterk op den voorgrond treedt, is misschien één van de redenen van de weinige overeenstemming in oplosbaarheidsbepalingen bij verschillende onderzoekers.

In latere onderzoeken ¹⁾ bepaalde HULETT de concentratie van de „normaal verzadigde oplossing” bij 25°.0 C. nog iets nauwkeuriger op: 2.080 gr. $\text{CaSO}_4/\text{L.} = 0.0306$ gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **24**, 667 (1902).

Hij ¹⁾ toonde tevens aan, dat de meening van RINNE ²⁾, dat de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ langs verschillende assen verschillend zou zijn, op een dwaling berustte. HULETT schudde nog een grootere overmaat fijn gepoederd gips met „geleidingsvermogenwater” en vond na 12 uur, dat de oplossing een E. G. V. had van 0.002241 rec. ohms overeenkomende met een concentratie van 2.112 gr. CaSO_4/L .

Na 168 uur was het E. G. V. 0.002230 rec. ohms overeenkomende met een concentratie van 2.103 gr. CaSO_4/L . Liet hij de oplossing staan, dan bleef ze dus vrijwel in denzelfden toestand, hoewel ze volgens HULETT op den langen duur toch wel in den „normaal verzadigten” toestand zal overgaan. Dit is echter niet door hem geconstateerd.

CAMERON en zijn medewerkers hebben bij verschillende temperaturen de oplosbaarheid van gips in water en in geconcentreerde electrolytoplossingen onderzocht.

In hun verschillende mededeelingen vindt men echter nogal uiteenlopende waarden voor de oplosbaarheid van gips in water. Hij gebruikte bij een van zijn proevenreeksen ³⁾ verschillende soorten fijngemalen gips, zooals dit in de natuur voorkomt, en een uit CaCl_2 met H_2SO_4 neergeslagen, zorgvuldig uitgewasschen en fijngewreven praeparaat.

Hij overtuigde zich op de gebruikelijke manier ervan, dat de evenwichtstoestand bereikt was en vond voor de

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **27**, 49 (1905).

²⁾ Zentr. und Geol. Palaeont. 1904, p. 116.

³⁾ F. K. CAMERON, J. Phys. Chem. **7**, 571 (1903).

oplosbaarheid van gips bij 25.°0 C. als gemiddelde van een aantal overeenstemmende bepalingen: 2.126 gr. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$ = 0.0312 gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$

In vroegere en latere publicaties van CAMERON en zijn medewerkers worden echter zonder verder commentaar cijfers, die vrij belangrijk afwijken van 2.126 gr. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$, opgegeven bv. ¹⁾ bij 26° C.: 2.126—2.121 gr./L.; bij 26° C. ²⁾ 2.082 gr./L.; bij 25° C. ²⁾ 2.056 gr./L.; bij 25° C. ³⁾ 2.084 gr./L.; bij 25° C. ⁴⁾ 2.046 gr./L.

Deze laatste cijfers kunnen we verder gevoeglijk buiten beschouwing laten, daar bovendien de proeven een indruk van niet voldoende nauwkeurigheid geven.

In geen der mededeelingen worden bv. duplicaatbepalingen beschreven.

In de nieuwere literatuur vindt men nog een onderzoek van HARKINS en PAINE ⁵⁾ over de waarschijnlijkheid van het voorkomen van ionen $\text{Ca}_2\text{SO}_4^{++}$ en $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{--}$ in CaSO_4 -oplossingen. Zij vonden voor de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ bij 25.°00 C.: 2.0835 gr./L. = 0.030604 gr. aeq./L. en voor het E. G. V. van de verzadigde oplossing: 0.002215 rec. ohms.

In deze mededeeling zijn de experimenteele gegevens schaarsch; er wordt niet vermeld of de auteurs zich hebben overtuigd, dat het eindevenwicht werkelijk bereikt was, over het HULETT-effekt wordt niet gerept, terwijl ook geen duplicaatbepalingen worden beschreven.

¹⁾ F. K. CAMERON, J. Phys. Chem. **5**, 556 (1901).

²⁾ F. K. CAMERON, J. Phys. Chem. **5**, 643 (1901).

³⁾ A. SEIDELL en J. G. SMITH, J. Phys. Chem. **8**, 493 (1904).

⁴⁾ F. K. CAMERON en J. M. BELL, J. Phys. Chem. **10**, 210 (1906).

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **41**, 1155 (1919).

KOHLRAUSCH en HOLBORN ¹⁾ hebben het E. G. V. van verzadigde gipsoplossingen bepaald bij temperaturen van 15°.0 tot 21°.0 C. met een graad opklimmend. Ze vonden, dat het geleidingsvermogen vrijwel lineair met de temperatuur toeneemt.

Door extrapolatie vindt men dan voor 25°.00 C. : 0.002237 rec. ohms. In een latere mededeeling geeft KOHLRAUSCH ²⁾ voor het E. G. V. van verzadigde gipsoplossingen bij 25°.12 C. 0.002219 rec. ohms.

Uit zijn waarnemingen bij andere temperaturen volgt na correctie voor de 0°.12 C., voor het E. G. V. bij 25°.00 C. een E. G. V. van 0.002214 ± 0.000011 rec. ohms.

Over het E. G. V. van niet verzadigde gipsoplossingen bij 25°.00 C. hebben we slechts de twee reeksen waarden, beide door HULETT ³⁾ bepaald, in de literatuur kunnen vinden. Deze worden in Tabel 1 vermeld.

B. *Eigen Onderzoek.*

Voor het onderzoek werden twee verschillende preparaten gips gebruikt. Het eene was een preparaat Merck „zur Analyse”, het andere een „pro analyse” handelspreparaat.

Reeds hier kan er de aandacht op gevestigd worden, dat beide preparaten een zelfde E. G. V. en een zelfde oplosbaarheid hadden. Verontreinigingen konden er niet in worden aangetoond; beide preparaten reageerden neutraal op methylooranje en phenolphthaleïne. Het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$

¹⁾ Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1898.

²⁾ Z. Physik. Chem. **44**, 229 (1903).

³⁾ Z. Physik. Chem. **37**, 385 (1901); **42**, 577 (1903).

werd voor de definitieve proeven 10 minuten gekookt met „geleidingsvermogenwater”, afgezogen op een gehard filter, nogmaals met „geleidingsvermogenwater” opgekookt, weer op een gehard filter afgezogen en daarna in een droogstoof bij 70° C. gedroogd.

Na ongeveer 5 uur drogen bleek het kristalwatergehalte zeer nauwkeurig $2aq$ te zijn.

Bij een der bepalingen gaven bv.:

1.4501 gr. $CaSO_4 \cdot 2aq$ na gloeien 1.1466 gr. $CaSO_4$ anhydrisch; kristalwatergehalte dus 2.000 Mol.

1.9515 gr. $CaSO_4 \cdot 2aq$ na gloeien 1.5432 gr. $CaSO_4$ anhydrisch; kristalwatergehalte dus 1.999 Mol.

Het aldus bereide $CaSO_4 \cdot 2aq$ werd onder een glazen klok bewaard en voor de verdere bepalingen gebruikt.

Bij het bewaren bleek het kristalwatergehalte langzaam af te nemen.

Alle metingen werden uitgevoerd in een thermostaat bij 25.00 ± 0.01 C.

De temperatuur werd afgelezen op een BECKMANN-thermometer, met verdeling in honderdsten graden. Vooraf was door vergelijking met een door de P. T. R. geijkten thermometer bepaald welke kwikstand in den BECKMANN-thermometer overeenkwam met 25.00 C.

Deze vergelijking werd van tijd tot tijd herhaald; veranderingen werden niet geconstateerd.

De gebruikte gewichten waren gecontroleerd volgens de methode van RICHARDS ¹⁾.

Alle wegingen werden op het luchtledig gereduceerd.

Maatkolven, pipetten en buretten waren bij 15° C. geijkt.

¹⁾ Z. Physik. Chem. **33**, 605 (1900).

De moleculairgewichten van de door ons gebruikte zouten werden berekend met behulp van de Internationale Atoomgewichtstabel van 1927.

Voor de oplosbaarheidsbepalingen werd het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in een agaten mortier gepoederd.

Wij brachten wisselende hoeveelheden van dit gips-poeder (0.2—1 gram) in uitgestoomde fleschjes (inhoud 55—60 cc.) van pyrex glas en schudden deze in den thermostaat met 50 cc. „geleidingsvermogenwater” met behulp van een acatène-schudapparaat, zooals beschreven is door ERNST COHEN en BRUINS¹⁾. De fleschjes waren afgesloten met gummistoppen, die gereinigd waren, door ze herhaaldelijk met alcohol af te wrijven en met „geleidingsvermogenwater” af te spoelen. Nadat het gips op deze wijze ongeveer 18 uur met het water geschud was, werden door een wattenprop 10 cc.²⁾ afgepipeteerd en op een ringbrander in een platina kroes drooggedampt tot konstant gewicht. Daar de oplosbaarheid van gips een kleinen temperatuur-coëfficiënt heeft en uit oververzadigde gipsoplossingen bovendien niet dan na langen tijd gips uitkristalliseert, bleek het niet noodig de verzadigde oplossing in den thermostaat onder water in de pipet over te persen. Een op deze wijze uitgevoerde oplosbaarheidsbepaling gaf dezelfde uitkomst als de andere op boven beschreven wijze uitgevoerde bepalingen.

Steeds werden duplicaatbepalingen gedaan van ver-

¹⁾ Z. Physik. Chem. **93**, 55 (1919).

²⁾ Bij een afzonderlijke proef bleek ons, dat de fout die gemaakt werd door de pipet, die bij 15°C. was geijkt, te gebruiken om oplossingen van 25°C. af te pipeteeren, ver binnen de proeffouten viel.

schillende oplossingen, die met verschillende hoeveelheden gips geschud waren. We schudden de fleschjes met de rest van de oplossing nogeens 6 uur en pipeteerden daarna van de verschillende oplossingen op dezelfde wijze 10 cc. af. Bij analyse gaven zij steeds eenzelfde resultaat.

Op deze wijze vonden wij voor de oplosbaarheid van het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ bij $25^\circ.00$ C. in mgr./10 cc. voor:

Preparaat MERCK:		Preparaat II:	
Na 18 uur	na 24 uur	na 18 uur	na 24 uur
20.9	21.1	21.1	21.1
21.1	21.2	21.1	21.1
21.2	21.1		
21.1	21.1		

De oplosbaarheid van het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ volgens deze bepalingen is dus $2.110 \text{ gr. CaSO}_4/\text{L.} = 0.0310^0 \text{ gr. aeq./L.}$

Evenals zoovele onderzoekers, die zich met oplosbaarheidsbepalingen van gips hebben bezig gehouden, hebben we dus voor die oplosbaarheid een waarde, die van de andere afwijkt, gevonden; een waarde, die uitstekend reproduceerbaar bleek en welke tusschen die van HULETT's „normaal verzadigde oplossing” (2.080 gr./L.), HARKINS en PAINE's waarde (2.084 gr./L.) eenerzijds en die van CAMERON (2.126 gr./L.) anderzijds ligt.

Met CAMERON zouden wij echter willen opmerken, dat de oplossing van gips, waarmee men gewoonlijk te maken heeft en die daarom van het meeste belang is, niet die is, welke verkregen wordt door water òf in contact te brengen met vlakke, onbeweeglijk liggende platen gips, vrij van poeder, òf met gipsdeeltjes met diameter, kleiner dan 0.2μ .

Bovendien is niet duidelijk in HULETT's onderzoek, hoe uit een bij $25^{\circ}.00$ C. oververzadigde gipsoplossing (bv. bereid door water bij 35° C. met gips te verzadigen) de overmaat gips zal uitkristalliseeren.

Het is niet waarschijnlijk, dat de uitkristalliseerende gipsdeeltjes allen een diameter $> 2 \mu$ zullen hebben en zich direct op de vlakke platen onbewegelijk zullen vastzetten, zoodat de vloeistof in aanraking blijft met vlakke gipsdeeltjes.

Voortaan wordt dus met een bij $25^{\circ}.00$ C. verzadigde gipsoplossing bedoeld een oplossing, die per Liter 2.110 gr. CaSO_4 of 0.03100 gr. aeq. CaSO_4 bevat.

We gaan thans over tot het bespreken van de metingen van het E. G. V.

We bepaalden het E. G. V. volgens de methode van KOHLRAUSCH ¹⁾. Als meetdraad werd gebruikt een platina-iridiumdraad, die op een in mM. verdeelde meterlat was gespannen. Deze draad was op de gebruikelijke wijze 10 maal verlengd, nl. door aan de uiteinden klosjes manganiendraad te soldeeren, die nauwkeurig $4\frac{1}{2}$ maal den weerstand van den platina-iridiumdraad hadden.

Het bleek noodig bij de metingen een correctie aan te brengen op de aflezing daar het „weerstandsmiddelpunt” van den draad bij 504 mM. in plaats van bij 500 mM. lag.

Gelijke gedeelten van den platina-iridiumdraad tusschen 400 en 600 mM. op de lat bleken nauwkeurig denzelfden weerstand te hebben.

Overigens werden bij de metingen de weerstanden zóó

¹⁾ KOHLRAUSCH en HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1898.

gekozen, dat in bijna alle gevallen tusschen 490 en 510 mM. kon worden afgelezen.

We controleerden de gebruikte weerstandsbank met een door de P. T. R. geijkte.

Als weerstandsvaatje gebruikten we een vat van 75 cc. inhoud van Jenaglas. Dit was, eer het in gebruik genomen werd, zorgvuldig uitgestoomd. We plaatsten in dit vat een buis B van Jenaglas. Deze buis, die onderaan en op zijde een opening had, kon door middel van een slijpstuk F worden afgesloten met buis C van Jenaglas. Platina blikjes van $\pm 1 \text{ cm.}^2$ oppervlakte om deze buis dienden als electroden. Zij waren volgens het voorschrift van KOHLRAUSCH en HOLBORN geplatineerd. Hun onderlinge afstand bedroeg 4 cm.

De electroden werden, als ze niet in gebruik waren, onder gedompeld in „geleidingsvermogenwater,” bewaard.

Om te zorgen, dat C steeds op dezelfde wijze in B geplaatst werd (gebleken was, dat het buisje C niet volkomen centrisch was, zoodat bij een verschuiving van C in B een kleine capaciteitsverandering optrad) etsten we op den buitenkant van het slijpstuk van B en op het bovenstuk van C een streep. C werd nu steeds zoodanig in B geplaatst, dat de beide strepen in elkaars verlengde vielen.

De primaire stroom van een accumulator werd door een klein inductorium in wisselstroom omgezet. Het gebruik van de 10 maal verlengde meetlat maakte het noodzakelijk de capaciteiten van het weerstandsvaatje en van de weerstandsbank nauwkeurig aan elkaar gelijk te maken. Dit geschiedde door een regelbare capaciteit naast het weerstandsvaatje event. naast de weerstandsbank te schakelen.

Op deze wijze kon tot op $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ mM. nauwkeurig worden afgelezen.

Het gebruikte „geleidingsvermogenwater” werd bereid door gedestilleerd water door een zilveren koeler uit een 12 L. pyrexkolf in uitgestoomde Jenakolven over te destilleeren. Het geleidingsvermogen van dit water bedroeg $1.5-2 \times 10^{-6}$ rec. ohms. Waar dit noodig was, is dit eigen geleidingsvermogen van het water in rekening gebracht.

De weerstandscapaciteit van het weerstandsvaatje werd bepaald met 0.1, 0.02 en 0.01 norm. KCl-oplossingen.

Het gebruikte KCl (M.G. 74.56) was een preparaat KAHLBAUM „zur Analyse”, dat uit „geleidingsvermogenwater” was omgekristalliseerd. Het specifiek geleidingsvermogen van de verschillende KCl-oplossingen bedraagt volgens KOHLRAUSCH—HOLBORN¹⁾ bij 25°.00 C:

0.1 n. KCl	0.01288 rec. ohms.
0.02 n. KCl	0.002765 „ „
0.01 n. KCl	0.001413 „ „

De capaciteitsbepalingen met de verschillende KCl-oplossingen verschilden gewoonlijk minder dan $\frac{1}{2}$ ‰: bv. werden gevonden onder gebruikmaking van

0.1 n. KCl : cap. = 2.1115

0.02 n. KCl : cap. = 2.1123

0.01 n. KCl : cap. = 2.1120 gem. cap. = 2.1119

We controleerden de weerstandscapaciteit gedurende het onderzoek van tijd tot tijd; afwijkingen van meer dan

¹⁾ Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1898.

$\frac{1}{2} \text{ ‰}$ van de na het platineeren bepaalde waarden kwamen niet voor.

Na opnieuw platineeren bepaalden we natuurlijk opnieuw de weerstandscapaciteit. Het specifiek geleidingsvermogen van een verzadigde gipsoplossing ($t = 25.00 \text{ C.}$) bleek te zijn:

0.002236	0.002236	} gemiddeld
0.002236	0.002237	
0.002237	0.002232	
		0.002236 rec. ohms.

Deze cijfers werden gedurende het onderzoek herhaaldelijk gevonden met verzadigde oplossingen van beide gipspreparaten. Die waarde stemt volkomen overeen zoowel met die, welke verkregen wordt door extrapolatie uit KOHLRAUSCH en HOLBORN's cijfers (0.002237) als met die van HULETT, welke hij vond door gepoederd gips gedurende langen tijd met water te schudden (0.002241—0.002230) en met die, verkregen door zijn „normaal verzadigde oplossing” met gepoederd gips te schudden (0.002233). Het eenige verschil tusschen HULETT's bepalingen en de onze is dus, dat HULETT een overigens volkomen reproduceerbare gipsoplossing, die 2.110 gr. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$ bevat en een specifiek geleidingsvermogen van 0.002235 ± 0.000005 rec. ohms heeft, nog oververzadigd noemt, terwijl wij op het standpunt staan, dat die oplossing, juist wegens haar gemakkelijke reproduceerbaarheid en bereiding verzadigd is.

De door ons gevonden waarden voor het aequivalent geleidingsvermogen van niet verzadigde gipsoplossingen zijn in Tabel 1 kolom 6 vermeld. Steeds werden van een

concentratie ten minste drie verschillende oplossingen gemaakt door $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in te wegen. Zij gaven tot op 1‰ overeenstemmende waarden voor het geleidingsvermogen.

Tabel 1.

AEQUIVALENT GELEIDINGSVERMOGEN VAN GIPSOPLOSSINGEN bij 25.00 C.

HULETT ¹⁾		HULETT ²⁾		VAN VELDHUIZEN	
Conc. CaSO_4 in gr.- aeq./L.	Aequiva- lent gel. vermogen	Conc. CaSO_4	Aequiva- lent gel. vermogen	Conc. CaSO_4	Aequiva- lent gel. vermogen
0.001	121.5	0.00191	112.5	0.0070	96.0
0.002	114.4	0.00381	104.0	0.0130	86.4
0.003	108.0	0.00763	93.5	0.0190	79.5
0.005	99.8	0.0153	82.5	0.0250	75.5
0.01	89.65			0.0310	72.1
0.02	79.0				
0.03	72.5				

¹⁾ Z. Physik. Chem. **37**, 385 (1901).

²⁾ Z. Physik. Chem. **42**, 577 (1903).

HOOFDSTUK II.

HISTORISCH OVERZICHT VAN THEORIEËN BETREFFENDE OPLOSBAARHEIDS-BEÏNVLOEDING VAN ELECTROLYTEN.

De evenwichten, die optreden in oplossingen van mengsels van sterke electrolyten, heeft men sedert het begin van de ontwikkeling der Physische Chemie getracht te beschrijven met behulp van de Wet der Massawerking. Hierbij traden dezelfde moeilijkheden op als bij de behandeling van het E. G. V. en van de osmotische eigenschappen van oplossingen: dikwijls kon men met behulp van de klassieke wet der massawerking heel goed kwalitatief de verschijnselen beschrijven, zoodra het er echter om ging ook quantitatief die evenwichten te behandelen, bleek men op onoverkomelijke moeilijkheden te stuiten.

De quantitatieve beschrijving van deze evenwichten is eerst gelukt met behulp van de moderne theorie der sterke electrolyten, zooals die voornamelijk door DEBIJE en HÜCKEL ¹⁾ is ontwikkeld. Hoewel deze theorie nog bij lange na niet volledig afgesloten is, zijn de resultaten, die door

¹⁾ DEBIJE en HÜCKEL, *Physik. Z.* **24**, 185, 305 (1923).

DEBIJE, *Rec. trav. chim.* **42**, 597 (1923).

DEBIJE, *Physik. Z.* **24**, 354 (1923).

HÜCKEL, *Physik. Z.* **26**, 93 (1925).

DEBIJE en PAULING, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2129 (1925).

ONSAGER, *Physik. Z.* **27**, 388 (1926), **28**, 277 (1927).

HÜCKEL, *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* **3**, 199 (1924).

ORTHMANN, *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* **6**, 155 (1927).

MÜLLER, *Physik. Z.* **29**, 78 (1928).

toepassing van deze beschouwingen verkregen zijn, zoo verbluffend, dat men, bij een onderzoek over het gedrag van sterke electrolyten in oplossing, er niet meer aan ontkomen kan, te trachten de waargenomen verschijnselen te beschrijven met behulp van deze theorie.

Wanneer we het voordeel van de moderne theorie boven de klassieke van NERNST over de oplosbaarheidsbeïnvloeding van moeilijk oplosbare zouten willen aantonen, zullen we dit het best kunnen doen door eenige van de vele gevallen te bespreken, waarbij de klassieke theorie de experimenten niet kan verklaren, terwijl de moderne de verschijnselen volkomen quantitatief beschrijft. Wij kiezen daarvoor een onderzoek van NOYES en BRAY¹⁾ en HARKINS²⁾ over den invloed van sterke electrolyten op de oplosbaarheid van PbCl_2 , Ag_2SO_4 en TlCl .

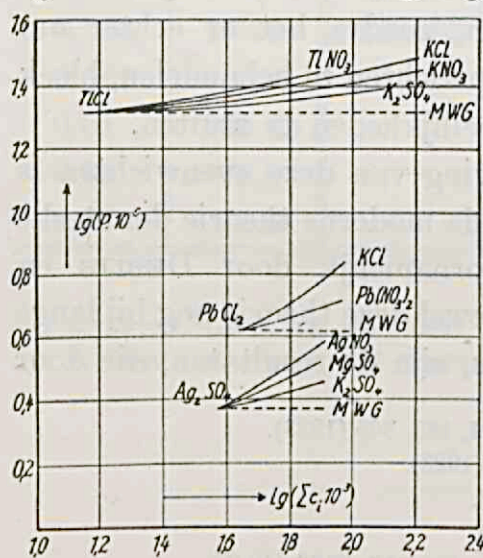


Fig. 1. Overgenomen uit EGGERT. Lehrb. der Physik. Chem. 2e Aufl. Leipzig 1929.

Als we de logarithme van het oplosbaarheidsproduct van deze zouten uitzetten tegen de logarithme der totale concentratie van de ionen in de oplossing (waarbij we aannemen, dat alle aanwezige electrolyten bij alle beschreven concentraties volledig in ionen gesplitst zijn) zooals in figuur 1 is geschied, dan zouden volgens de klassieke theorie

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **33**, 1643 (1911).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **33**, 1836 (1911).

alle krommen, onafhankelijk van de soort of van de hoeveelheden van de toegevoegde electrolyten samenvallen tot een rechte lijn, evenwijdig aan de abscis. Immers, volgens de klassieke theorie is het oplosbaarheidsproduct een konstante grootheid, die onafhankelijk is van den aard of van de hoeveelheden van toegevoegde electrolyten.

Zooals uit de figuur blijkt, is dit volstrekt niet het geval. Het oplosbaarheidsproduct van TiCl_3 , dat in zuiver water bij $18^\circ.0 \text{ C.}$ 2.1×10^{-4} bedraagt stijgt bv. bij toevoegen van $0.0335 \text{ gr. aeq. KCl/L.}$ tot 2.8×10^{-4} . Deze vermeerdering treedt heel algemeen op ook bij toevoegen van vreemde electrolyten, die niet een ion met het moeilijk oplosbare electrolyt gemeen hebben.

Willen we niet tornen aan de wet van de massawerking, dan moeten we ons afvragen of werkelijk de actieve massa gelijk is aan de concentratie, daar we juist door het invoeren van de concentratie in de wet van de massawerking komen tot veranderlijke waarden van het oplosbaarheidsproduct.

Als we er rekening mee houden, dat in een oneindig verdunde oplossing de storingen verdwijnen en dat in dat geval dus zeker de actieve massa gelijk is aan de concentratie, komen we er toe de actieve massa voor te stellen door $f \times c$, waarin f de *activiteitscoëfficiënt* wordt genoemd.

Deze activiteitscoëfficiënt is dan een echte breuk, die steeds meer tot 1 nadert naarmate de oplossing verdunder wordt en die bovendien afhankelijk is van de temperatuur.

De wet van de massawerking neemt dan voor binaire electrolyten de volgende gedaante aan:

$$(1) \quad (c'_1 \times f'_1) \cdot (c'_2 \times f'_2) = P^1),$$

waarin c'_1 en c'_2 de ionen-concentraties voorstellen, die een volgens de klassieke theorie te groot oplosbaarheids-product P' zouden geven:

$$c'_1 \times c'_2 = P' > P.$$

Nu geldt dus:

$$(2) \quad P = f'_1 \times f'_2 \times P'.$$

De grootheden f_1 en f_2 zijn reeds lang voor DEBIJE en HÜCKEL door BJERRUM²⁾, LEWIS en RANDALL³⁾ e. a. ingevoerd. Voor de bestudeering van het probleem der oplosbaarheidsbeïnvloeding zijn deze beschouwingen, zooals men onmiddellijk inziet, van groot belang. Nemen we aan, dat de activiteitscoëfficiënten voor beide ionen gelijk zijn:

$$(3) \quad f_1 = f_2 = f,$$

dan gaat (2) over in:

$$(4) \quad P = f'^2 P'.$$

Bij proeven met andere concentratie van het toegevoegde electrolyt krijgt men op overeenkomstige wijze:

$$(5) \quad P = f''^2 P''.$$

¹⁾ De grootheden, die betrekking hebben op oplossingen, aan welke andere electrolyten zijn toegevoegd, zijn van een accent voorzien.

²⁾ Z. Elektrochem. **24**, 321 (1918).

Z. anorg. Chem. **109**, 275 (1920).

Z. physik. Chem. **104**, 406 (1923).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. **43**, 1112 (1921).

Uit (4) en (5) volgt onmiddellijk:

$$(6) \quad \frac{P'}{P''} = \left(\frac{f''}{f'} \right)^2$$

De oplosbaarheidsproducten van binaire electrolyten zijn omgekeerd evenredig met de kwadraten van de bijbehorende activiteitscoëfficiënten der reagerende ionen.

Hebben we te doen met een electrolyt, dat in $\nu = \sum_i \nu_i$ ionen uiteenvalt, dan gelden soortgelijke beschouwingen. Is f_i de activiteitscoëfficiënt van de ionensoort i en definiëren we f — den activiteitscoëfficiënt van het electrolyt, dat den „Bodenkörper” vormt — door:

$$(3a) \quad \nu \log f = \sum_i \nu_i \log f_i \quad \text{of}$$

$$f = \prod_i f_i^{\nu_i} = f_1^{\nu_1} \dots f_i^{\nu_i} \dots f_k^{\nu_k}$$

dan vinden we op geheel dezelfde wijze:

$$(6a) \quad \left(\frac{f''}{f'} \right)^\nu = \frac{P'}{P''}$$

DEBIJE en HÜCKEL¹⁾ zijn er nu in geslaagd deze activiteitscoëfficiënten quantitatief te berekenen.

¹⁾ Physik. Z. **24**, 185, 305 (1923).

DEBIJE, Rec. trav. chim. **42**, 597 (1923), Physik. Z. **24**, 334 (1923).

HÜCKEL, Ergebnisse der exakten Naturwiss. **3**, 199 (1924); Physik. Z. **26**, 93 (1925).

DEBIJE en PAULING, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2129 (1925).

ONSAGER, Physik. Z. **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927).

ORTHMANN, Ergebnisse der exakten Naturwiss. **6**, 155 (1927).

MÜLLER, Physik. Z. **29**, 78 (1928).

Zij gaan uit van de veronderstelling, dat een sterk electrolyt in oplossing practisch volledig is gedissocieerd en wijzen er op, dat er een belangrijk verschil bestaat tusschen evenwichten, waarbij alleen niet geladen deeltjes betrokken zijn en die, aan welke ook ionen deelnemen. De waarschijnlijkheid van het samentreffen, die in het eerste geval het verschijnsel volkomen beheerscht, wordt in het tweede gestoord door de electriche krachten, die tusschen de deeltjes bestaan en die bovendien geheel verschillend zijn tusschen gelijk geladen deeltjes (afstooting) en tusschen tegengesteld geladen deeltjes (aantrekking.)

Door toepassing van het principe van MAXWELL—BOLTZMANN op de verdeeling van positieve en negatieve ionen rondom een ion van bepaald teeken van lading, zijn DEBIJE en HÜCKEL erin geslaagd de volgende uitdrukking af te leiden voor den activiteitscoëfficiënt:

$$(7) \quad \ln f = \frac{-e^2}{2 DkT} z^2 \cdot \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{T}$$

Bij de afleiding van deze uitdrukking zijn de ionen als puntvormige, geladen deeltjes gedacht. Werkt men met eindige ionen-afmetingen, dan gaat (7) in den meer ingewikkelden vorm (8) over:

$$(8) \quad \ln f = \frac{-e^2}{2 DkT} z^2 \cdot \frac{\sqrt{\frac{4\pi N e^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{T}}{1 + \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{DkT \cdot 1000}} \sqrt{T} a}$$

In deze uitdrukkingen hebben de letters de volgende beteekenis:

- e = lading van het electron,
 D = diëlektrische konstante van de oplossing,
 T = absolute temperatuur,
 z = lading van het beschouwde ion,
 k = konstante van BOLTZMANN,
 N = getal van AVOGADRO,
 a = diameter van het ion,
 Γ = ionale concentratie.

Onder de ionale concentratie verstaat men de som der producten van de concentratie van elk ion met het kwadraat van zijn waardigheid, terwijl de concentratie γ uitgedrukt wordt in Molen per Liter. Voor een binair electrolyt dus:

$$(9) \quad \Gamma = \gamma_1 z_1^2 + \gamma_2 z_2^2 \text{ waarin } z_1 = z_2 \text{ en } \gamma_1 = \gamma_2.$$

In het algemeen:

$$(9a) \quad \Gamma = \sum_i \gamma_i z_i^2.$$

In deze uitdrukkingen springt direct het verschil met de klassieke theorie in het oog: er wordt zeer sterk rekening gehouden met de ladingen der ionen, daar de waardigheid der ionen in de tweede macht in (9) voorkomt.

Als men in (7) en (8) de waarden substitueert, die bij 25°C. gelden, kan men alle konstanten samenvatten tot 0.354 (waarbij men voor D de waarde, geldend voor zuiver water, invoert), zoodat (7) de gedaante aanneemt:

$$(10) \quad {}^{10}\log f = - 0.354 z^2 \sqrt{\Gamma}$$

en (8) overgaat in:

$$(11) \quad {}^{10}\log f = - 0.354 z^2 \frac{\sqrt{\Gamma}}{1 + 0.232 \cdot 10^8 a \sqrt{\Gamma}}$$

Wat nu de oplosbaarheid betreft, gemeten als oplosbaarheidsproduct P , kunnen we de volgende gevolgtrekkingen maken:

De in de oplossing heersche krachten hebben een verschillenden invloed al naar er aan de ionen van den „Bodenkörper” gelijknamige ionen of vreemde ionen worden toegevoegd.

In het tweede geval is de arbeid, dien de ionen bij het in oplossing gaan uit den „Bodenkörper” in de ionenrijke oplossing (waaraan dus het andere electrolyt is toegevoegd) verrichten moeten, kleiner dan de arbeid, dien ze moeten verrichten bij het in oplossing gaan in de ionenarme oplossing (waaraan geen electrolyt is toegevoegd). Dientengevolge wordt de oplosbaarheid van dezen „Bodenkörper” door toevoegen van andere electrolyten steeds verhoogd, want volgens (7) en (8) nemen de f 's met toenemende ionenconcentratie (eigenlijk ionale concentratie) af en dus neemt volgens (6) het oplosbaarheidsproduct toe.

In het eerste geval ligt de zaak anders: het zooeven beschreven effect treedt weliswaar ook hier op, maar nu is de waarschijnlijkheid, dat twee ionen van den „Bodenkörper” zich vereenigen grooter dan bij niet toevoegen van gelijknamige ionen. De mogelijkheid bestaat dus, dat er door dit tweede effect meer „Bodenkörper” neerslaat, dan er door het eerste effect in oplossing gaat. Overweegt het eerste effect, dan treedt een oplosbaarheidsverhooging op; dit is eerder te verwachten naarmate de waardigheid van het gemeenschappelijk ion hooger is. Voor een zoodanig verschijnsel, dat geconstateerd is bv. aan het $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, waarvan de oplosbaarheid toeneemt door toevoegen van

$\text{Ba}(\text{OH})_2$, kon met behulp van de klassieke theorie geen verklaring gegeven worden. Deze kende als eenige mogelijkheid bij het toevoegen van gelijknamige ionen een vermindering van de oplosbaarheid van den „Bodenkörper.“

Willen we deze beschouwingen een meer quantitatieven vorm geven, dan moeten we bedenken, dat volgens (6a) geldt $\left(\frac{f}{f'}\right)^{\nu} = \frac{P'}{P}$, waarin we onder P verstaan het oplosbaarheidsproduct van een moeilijk oplosbaar electrolyt, dat in ν ionen uiteenvalt, onder P' het oplosbaarheidsproduct van hetzelfde electrolyt na toevoegen van een ander, dat geen ionen met het eerste gemeen heeft.

Onder f en f' verstaan we dan den activiteitscoëfficiënt van het moeilijk oplosbare electrolyt onder beide omstandigheden. Uit (3a) en (10) volgt verder, dat bij 25°C . in eerste benadering geldt:

$$(12a) \quad {}^{10}\log f = -0.354 \sqrt{\Gamma} \text{ voor een 1-1 waardig zout;}$$

$$(12b) \quad {}^{10}\log f = -2 \times 0.354 \sqrt{\Gamma} \text{ voor een 1-2 waardig zout;}$$

$$(12c) \quad {}^{10}\log f = -3 \times 0.354 \sqrt{\Gamma} \text{ voor een 1-3 waardig zout.}$$

Hierin is $\Gamma = \sum_i \gamma_i z_i^2$, de ionale concentratie der oplossing van het moeilijk oplosbare zout.

Noemen we verder nog Γ' de ionale concentratie der oplossing na de toevoeging van het andere electrolyt en bedenken we, dat in ons geval (het toegevoegde electrolyt geeft niet dezelfde ionen als het moeilijk oplosbare electrolyt) uit (6a) volgt:

$$(13) \quad \frac{f'}{f} = \frac{\gamma}{\gamma'} \text{ of } -\log \frac{f'}{f} = \log \frac{\gamma'}{\gamma}$$

dan zal theoretisch in eerste benadering (d.w.z. in de grens voor kleine concentraties, waarbij de ionen als puntvormige geladen deeltjes worden gedacht) moeten gelden bij 25° C.:

$$(14a) \quad {}^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma} = - {}^{10}\log \frac{f'}{f} = 0.354 (\sqrt{\Gamma'} - \sqrt{\Gamma})$$

voor een 1-1 waardig zout,

$$(14b) \quad {}^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma} = - {}^{10}\log \frac{f'}{f} = 2 \times 0.354 (\sqrt{\Gamma'} - \sqrt{\Gamma})$$

voor een 1-2 waardig zout,

$$(14c) \quad {}^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma} = - {}^{10}\log \frac{f'}{f} = 3 \times 0.354 (\sqrt{\Gamma'} - \sqrt{\Gamma})$$

voor een 1-3 waardig zout.

In woorden: Het verschil der logarithmen van de oplosbaarheden van het beschouwde zout met en zonder toegevoegd electrolyt zal lineair veranderen met den wortel uit de totale ionale concentratie. Zet men grafisch deze grootheden tegen elkaar uit, dan zullen rechte lijnen met hellingen van resp. 0.354, 2×0.354 en 3×0.354 moeten worden gevonden.

Een onderzoek van BRÖNSTED en LA MER¹⁾ bevestigde deze theoretische beschouwingen op fraaie wijze aan drie resp. 1-1, 1-2 en 1-3 waardige moeilijk oplosbare complexe cobaltzouten. Niet alleen werd door hen een lineair verband tusschen beide boven beschouwde grootheden gevonden, doch ook de hellingen van de experimenteel gevonden rechte lijnen kwamen goed overeen met de theoretisch voorspelde.

BAXTER²⁾ toetste de vergelijking (14a) aan AgJO_3 en vond

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 555 (1924).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **48**, 615 (1926).

eveneens een bevredigende overeenstemming tusschen experiment en theorie.

De afhankelijkheid van den activiteitscoëfficiënt van de D.K. van het oplosmiddel werd nagegaan door NOYES en BAXTER ¹⁾. Volgens (7) zou $\ln f$ omgekeerd evenredig moeten zijn met $D^{3/2}$. De in hun onderzoek bepaalde $\ln f$ -waarden vertoonden echter afwijkingen van 25—33 % van de theoretische.

Daar de vergelijkingen (14) nog niet aan een 2-2-waardig moeilijk oplosbaar electrolyt getoetst waren, leek het ons gewenscht na te gaan, hoe de oplosbaarheid van een 2-2-waardig zout veranderde onder invloed van electrolyten met verschillende waardigheden. We kozen daarvoor het $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$.

Uit het voorgaande zal zonder meer duidelijk zijn, dat voor een 2-2-waardig electrolyt theoretisch zal moeten gelden:

$$(14d) \quad {}^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma} = 4 \times 0.354 (\sqrt{\Gamma'} - \sqrt{\Gamma}) = -{}^{10}\log \frac{f'}{f}.$$

We stelden ons dus tot taak na te gaan of voor het $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$ dit verband tusschen Γ' en ${}^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$ bestaat en of de daarbij optredende evenredigheidsfaktor 4×0.354 bedraagt.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **47**, 2122 (1925).

HOOFDSTUK III.

DE INVLOED VAN ZOUTEN OP DE OPLOSBAARHEID VAN $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ IN WATER.

We willen hierbij twee mogelijkheden van elkaar onderscheiden:

- a. het toegevoegde zout heeft met het CaSO_4 niet een ion gemeen.
- b. het toegevoegde zout heeft met het CaSO_4 een ion gemeen.

- a. *Zouten, die met CaSO_4 niet een ion gemeen hebben.*

De door ons toegevoegde zouten waren aan verschillende klassen ontleend, wat betreft de waardigheid der samenstellende ionen.

Zoo hebben we genomen als:

- 1-1 waardig zout het KCl ,
- 1-2 waardig zout het $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
- 2-1 waardig zout het MgCl_2 ,
- 3-1 waardig zout het $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\} \text{Cl}_3$,
- 1-3 waardig zout het $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$,
- 1-4 waardig zout het $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

KCl.

Eenige waarden over den invloed van zeer geconcentreerde KCl -oplossingen op de oplosbaarheid van

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ bij 8°C . zijn door HAVER DROEZE ¹⁾ gegeven. Ook DITTE ²⁾ heeft de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in zeer geconcentreerde KCl-oplossingen nagegaan. Deze waarden komen voor ons doel echter niet in aanmerking, daar in beide onderzoeken de KCl-concentratie zeer hoog was. De invloed van KCl in kleine concentraties schijnt nooit onderzocht te zijn.

We gebruikten een KCl-preparaat „zur Analyse” van KAHLBAUM, dat we uit „geleidingsvermogenwater” omkristalliseerden en gedurende een dag bij 130°C . droogden.

Een door inwegen bereide, nauwkeurig 0.100 normaal oplossing van dit KCl werd als standaard-oplossing voor het maken der verschillende verdunningen gebruikt. Deze verdunningen waren, met uitzondering van de 0.120 n. KCl-oplossing, die door afzonderlijk inwegen werd verkregen, bereid door in schudfleschjes met behulp van buretten a cc. van de 0.100 n. KCl-oplossing en 50 — a cc. gedestilleerd water te brengen. Hierbij verwaarloosden we dus twee dingen:

1°. de fout, die gemaakt werd doordat geen rekening werd gehouden met een eventueele contractie der oplossingen. Deze bleek echter bij deze verdunde oplossingen geen rol te spelen; we constateerden nl., dat een op deze wijze bereide 0.02 n. KCl-oplossing een E. G. V. had van 0.002762 rec. ohms, terwijl het E. G. V. van een door inwegen bereide 0.02 n. KCl-oplossing 0.002765 rec. ohms bedroeg.

2°. de volumeverandering, die optreedt als een derge-

¹⁾ B. B. 10, 330 (1877).

²⁾ Compt. rend. 126, 694 (1898).

lijke verdunde KCl-oplossing verzadigd wordt met $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$. Door een afzonderlijke proef overtuigden we ons echter, dat de hierdoor gemaakte fout ver binnen de proeffouten viel.

Op deze wijze werden voor elke onderzochte KCl-concentratie vier verschillende oplossingen gemaakt en met overmaat (250—300 mgr.) gipspoeder geschud, op de in Hoofdstuk I (pag. 12) beschreven wijze. Na 18 uur werden van twee der oplossingen met een pipet door een wattenprop 10 cc. afgezogen en geanalyseerd. De beide andere oplossingen werden nogmaals 4 uur geschud en daarna eveneens geanalyseerd.

In alle onderzochte gevallen waren de analysecijfers van de beide, na verschillende schudtijden geanalyseerde, oplossingen volkomen gelijk, waaruit blijkt, dat het evenwicht na 18 uur schudden reeds volledig is bereikt. Van twee gedurende 18 uur met overmaat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ geschudde 0.04 n. KCl-oplossingen gaven bv. 10 cc. een residu van resp. 56.7 en 56.5 mgr. Na 22 uur schudden bedroeg dit resp. 56.6 en 56.6 mgr.

De analyse geschiedde door de afgepipeteerde vloeistof op een ringbrander in een platina kroes droog te dampen en het residu, bestaande uit CaSO_4 en KCl, zacht te gloeien tot konstant gewicht. Het gehalte aan KCl van dit residu was bekend, zoodat uit het gewicht van het residu onmiddellijk de gezochte oplosbaarheid van het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ volgde.

Van te voren hadden we ons door een blancoproef ervan overtuigd, dat deze analysemethode tot het gewenschte resultaat voerde. In verschillende schudfleschjes werd nl. een bepaalde hoeveelheid $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ (zoodanig gekozen,

dat dit geheel oploste) ingewogen en daarna met een door verdunning gemaakte KCl-oplossing van bepaalde sterkte geschud tot het geheel was opgelost. Daarna werd op boven beschreven wijze 10 cc. van de oplossing afgepipe-teerd en drooggedampt. Het residu had, zooals uit onderstaande analysecijfers blijkt, nauwkeurig een gewicht, dat overeenkwam met het ingewogene.

Ingewogen per 50 cc. 0.02 n. KCl-oplossing (d. i. 74.5 mgr. KCl per 50 cc.) een hoeveelheid $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ overeenkomen-de met 100 mgr. CaSO_4 .

10 cc. van de oplossing drooggedampt gaven:

34.9 mgr. (opl. I) resp. 35.0 mgr. (opl. II) residu.

Door berekening wordt voor het gewicht van het residu 34.9¹⁾ mgr. gevonden.

Een dergelijke controlebepaling werd ook met een 0.08 n. KCl-oplossing uitgevoerd. Ook hier vonden wij volmaakte overeenstemming tusschen het experimenteel bepaalde gewicht van het residu en het berekende.

Het bleek ons, dat de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in zijn afhankelijkheid van de KCl-concentratie van de oplossing door de volgende lineaire betrekking kan worden weergegeven:

$$(15) \quad C_{\text{CaSO}_4} = 0.2017 C_{\text{KCl}} + 0.0310.$$

waarin de concentraties uitgedrukt zijn in gr. aeq. per Liter. Zooals uit Tabel 2 blijkt, is deze betrekking geldig voor KCl-concentraties van 0.01 tot 0.12 gr. aeq. per Liter.

In deze tabel zijn in kolom 1 de concentraties der ge-bruikte KCl-oplossingen gegeven, in kolom 2 de gevonden

¹⁾ $\frac{1}{5} \times 74.5 + \frac{1}{5} \times 100 = 34.9$

waarden voor de oplosbaarheid van het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ (uitgedrukt in gr.aeq. CaSO_4 per Liter). Deze waarden zijn de gemiddelden uit de analysecijfers van vier verschillende oplossingen. Onderling verschilden deze cijfers ten hoogste 0.2 mgr./10 cc. overeenkomende met 0.0003 gr.aeq./L.

Kolom 3 geeft die oplosbaarheden met behulp van vergelijking (15) berekend (y). In kolom 4 geven wij waarden voor $\sqrt{\Gamma}$, d. i. de wortel uit de ionale concentratie en in kolom 5 de waarden voor het verschil der logaritmen van de oplosbaarheid van CaSO_4 in de beschouwde KCl-oplossingen en de oplosbaarheid van CaSO_4 in water.

Inderdaad blijkt de $\sqrt{\Gamma}$ lineair met $^{10}\log \frac{y}{b}$ te veranderen, in overeenstemming met hetgeen we zouden verwachten, als we op het standpunt staan van de theorie van DEBIJE en HÜCKEL.

Gezien het feit, dat de oplosbaarheid lineair verandert met de concentraties van het KCl, rijst de vraag of hieruit niet zonder meer kan worden afgeleid, dat ook $\sqrt{\Gamma}$ lineair moet veranderen met $^{10}\log \frac{y}{b}$.

Om dit na te gaan, kunnen we als volgt te werk gaan:

Als we ter vereenvoudiging $C_{\text{KCl}} = x$ en $C_{\text{CaSO}_4} = y$ noemen, kunnen we (15) in de volgende gedaante schrijven:

$$(15a) \quad y = ax + b.$$

waarin dus $a = 0.2017$ en $b = 0.0310$.

Verder stellen we:

$$(16) \quad \sqrt{\Gamma} = \sqrt{4y + 2x} = v.$$

$$(17) \quad {}^{10}\log \frac{y}{b} = u.$$

Met behulp van (16) en (17) vinden we dan:

$$(18) \quad \frac{du}{dv} = \frac{\frac{du}{dy}}{\frac{dv}{dy}} = \frac{0.4343}{2a+1} \sqrt{4a^2 + 2a} \cdot \frac{\sqrt{y - \frac{b}{2a+1}}}{y}$$

Na substitutie van de numerieke waarden voor a en b gaat (18) over in:

$$(18a) \quad \frac{du}{dv} = \frac{0.23285 \sqrt{y - 0.02209}}{y}$$

Daar de uitdrukking $\frac{du}{dv}$ de variabele y bevat, kan van

Tabel 2.

Oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in KCl-oplossingen.					
$C_{\text{KCl}} (x)$	C_{CaSO_4} gev.	C_{CaSO_4} ber. (y)	$\sqrt{\Gamma} (v)$	${}^{10}\log \frac{y}{b} (u)$	$\frac{du}{dv}$
1	2	3	4	5	6
0.01	0.0330 ⁵	0.0330 ²	0.390	0.027 ⁸	0.737
0.02	0.0350	0.0350 ³	0.425	0.052 ⁷	0.756
0.03	0.0370	0.0370 ⁵	0.456	0.076 ⁸	0.769
0.04	0.0393 ⁵	0.0390 ⁷	0.487	0.104	0.776
0.06	—	0.0431 ⁰	—	—	0.783
0.07	—	0.0451 ²	—	—	0.783
0.08	0.0469 ⁴	0.0471 ⁴	0.590	0.180	0.781
0.12	0.0551	0.0552 ⁰	0.679	0.250	0.767

een ten naaste bij konstant zijn van deze uitdrukking slechts sprake zijn in de nabijheid van een buigpunt van de (u,v) kromme. De plaats van dit buigpunt kunnen we berekenen als we bedenken, dat in dit buigpunt $\frac{du}{dv}$ in zijn afhankelijkheid van y een maximum moet vertoonen.

Als we (18) in den vorm schrijven:

$$(19) \quad f = \frac{du}{dv} = s \frac{\sqrt{y - t}}{y},$$

dan moet voor het buigpunt gelden:

$$(20) \quad \frac{df}{dy} = 0.$$

Door oplossen van (20) blijken de voorwaarden voor een buigpunt in de (u, v) kromme te worden vervuld door de volgende y-waarde:

$$y = 2t = 0.04418.$$

Deze y waarde ligt in het door ons beschouwde concentratiegebied.

In het door ons beschouwde deel van de (u, v) kromme treedt dus een buigpunt op bij een concentratie van 0.0442 gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$ overeenkomende, zooals uit (15) blijkt, met een KCl-concentratie van 0.065 gr. aeq./L. (dus ongeveer in het midden van het door ons onderzochte gebied).

De waarde van $\frac{du}{dv}$, dus de helling van de (u, v) kromme, blijkt daar uit (17) 0.784 te zijn.

In Tabel 2 zijn in kolom 6 de waarden voor $\frac{du}{dv}$ bij verschillende KCl-concentraties gegeven. Inderdaad blijkt de

helling van de (u, v) kromme ongeveer konstant te zijn, zooals ook verwacht kon worden ter weerszijde van een buigpunt.

In oplossingen van KCl met een concentratie van 0.01—0.12 gr. aeq./L. blijkt dus de wortel uit de ionale concentraties ongeveer lineair te veranderen met het verschil der logarithmen van de oplosbaarheden van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in de KCl-oplossingen en in zuiver water.

Nu we dus bewezen hebben, dat $\sqrt{I}$ vrijwel lineair met $^{10}\log \frac{y}{b}$ verandert, als C_{CaSO_4} scherp lineair met C_{KCl} verandert, kunnen we omgekeerd ook uitgaan van een lineaire betrekking tusschen $^{10}\log \frac{y}{b}$ en $\sqrt{I}$ en daaruit afleiden, hoe nauw dan in het door ons beschouwde concentratiegebied, de C_{CaSO_4} en de C_{KCl} aansluiten aan een lineair verband. Een vergelijking van de gedaante (21) blijkt het best de experimenteel gevonden waarden weer te geven.

$$(21) \quad \sqrt{I} = \frac{1}{0.7557} {}^{10}\log \frac{y}{b} + 0.352.$$

De helling van de (u, v) kromme blijkt dan 0.756 te zijn, wat natuurlijk overeenkomt met de in Tabel 2 kolom 6 gegeven waarden voor $\frac{du}{dv}$.

Geheel op dezelfde wijze als boven beschreven, leidt men dan af, dat er tusschen de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ en de KCl-concentraties een betrekking bestaat, die ten naastebij lineair is. Ongeveer in het midden van het traject treedt ook hier een buigpunt op.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

We hebben in de literatuur geen metingen over de oplosbaarheid van gips in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossingen kunnen

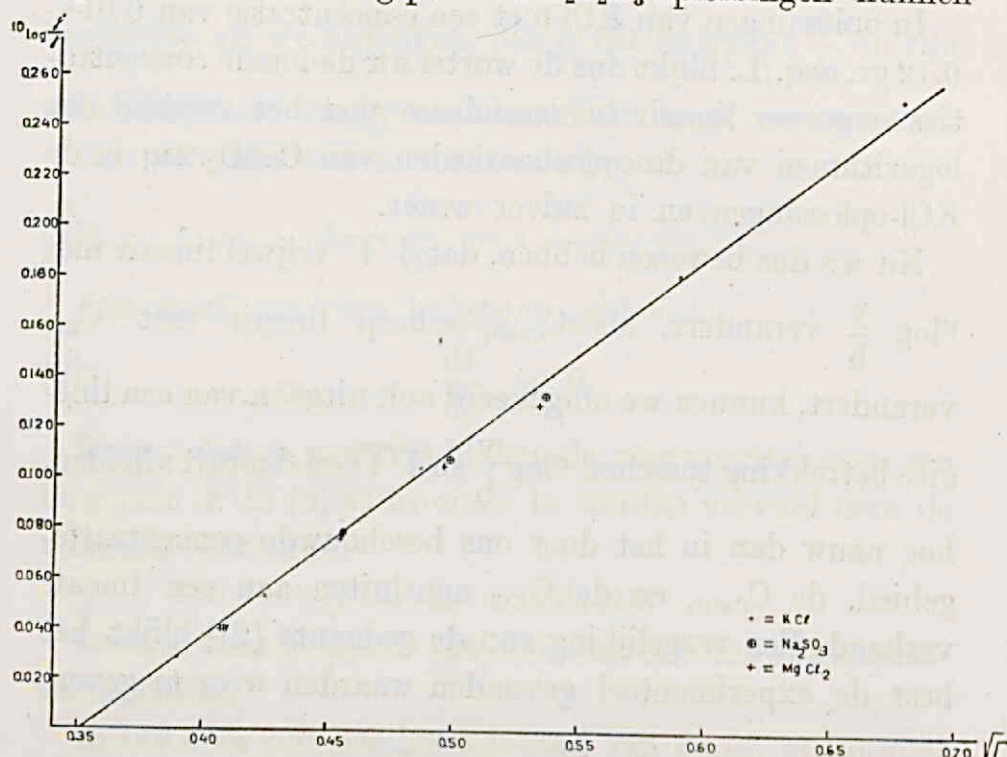


Fig. 2.

vinden. FIELD ¹⁾ heeft naar aanleiding van een analytisch onderzoek opgemerkt, dat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossingen meer oplost dan in water.

Voor ons onderzoek gebruikten we een handelspreparaat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ p. a., dat we uit gedestilleerd water omkristalliseerden.

Hiervan maakten we door inwegen een standaard-oplossing, die per L. $\frac{1}{20}$ Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bevatte.

¹⁾ J. Chem. Soc. **16**, 28 (1863).

We controleerden de samenstelling van de oplossing zoowel door titratie met jodium (normaliteit: 0.04990 resp. 0.04998), als door droogdampen van 10 cc. ervan met eenige druppels H_2SO_4 en wegen van het residu als Na_2SO_4 (gewicht resp. 70.9 en 71.0 mgr.; berekend 71.0 mgr.).

Geheel op dezelfde wijze, als bij het KCl beschreven, maakten we van deze standaard-oplossingen verdunningen en schudden deze met overmaat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ gedurende 18—22 uur.

We analyseerden de verzadigde oplossing door op de bekende wijze 25 cc. af te pipeteeren en deze na verdunning met NH_4Cl -oplossing met ammoniumoxalaat te behandelen volgens het voorschrift van TREADWELL ¹⁾.

Het na het gloeien van het calciumoxalaat ontstane CaO werd met eenige druppels sterk H_2SO_4 afgerookt en het residu als CaSO_4 gewogen. Vooraf overtuigden we ons door een blanco proef, dat volgens deze analysemethode de juiste cijfers voor het CaSO_4 -gehalte van de oplossing werden gevonden. Ingewogen werd een hoeveelheid $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ overeenkomende met 97.6 resp. 97.6 mgr. CaSO_4 in 50 cc. 0.04 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing.

Bij analyse werd gevonden 48.8 resp. 48.9 mgr. CaSO_4 per 25 cc.

In Tabel 3 kolom 1 vindt men de concentratie van de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing gegeven in Mol/L., in kolom 2 de oplosbaarheden van CaSO_4 , uitgedrukt in Mol/L. in die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossingen. Deze cijfers zijn weer de gemiddelden van 4 waarden, die onderling ten hoogste 0.00008 Mol/L.

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II. 11e Aufl. pag. 61, Leipzig 1923.

verschilden, verkregen door analyse van vier verschillende oplossingen, waarvan er twee gedurende 18 uur en twee gedurende 22 uur met overmaat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ geschud waren. In alle gevallen bleken de oplossingen na 18 uur verzadigd te zijn.

Geheel overeenkomstig met Tabel 2 geven de kolommen 3 en 4 resp. de $\sqrt{\Gamma}$ en de $10 \log \frac{\gamma'}{\gamma}$ waarden.

Tabel 3.

Oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossingen.			
Mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{L.}$	Mol. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$	$\sqrt{\Gamma}$	$10 \log \frac{\gamma'}{\gamma}$
0.005	0.0170 ¹	0.408	0.040 ⁴
0.010	0.0185 ⁴	0.456	0.077 ⁸
0.015	0.0198 ⁶	0.499	0.107 ⁵
0.020	0.0210 ²	0.537	0.132

Dat de normaliteit van de 0.05 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing niet veranderd was gedurende den korten tijd, waarin wij met die oplossing werkten en dat er bij het oplossen van het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ geen reactie tusschen de ionen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en SO_4^{2-} plaats had, werd geconstateerd door 25 cc. van de met $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verzadigde 0.02 mol. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oplossing te titreeren met jodium. Deze verdunning werd het laatst gebruikt; een eventueele verandering met den tijd van de normaliteit van de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -standaard-oplossing zou dus hier het duidelijkst te voorschijn zijn gekomen.

Voor de normaliteit ten opzichte van jodium werd 0.01998 gevonden.

Zooals uit Fig. 2 blijkt, bestaat ook bij het gebruik van $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hetzelfde lineaire verband tusschen $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$, als we bij KCl vonden.

De eerste drie punten liggen binnen de proeffouten op de KCl-lijn. Het laatste punt vertoont neiging om verder af te wijken. De KCl-lijn is in Fig. 2 getrokken.

MgCl_2 .

De invloed van MgCl_2 op de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ bij 13°C . werd door HAVER DROEZE ¹⁾ bij een enkele hoge concentratie bepaald.

CAMERON ²⁾ onderzocht bij 25°C . de oplosbaarheid van gips in geconcentreerde MgCl_2 -oplossing (van 0.09—4.67 Mol/L.). Deze metingen zijn voor het door ons onderzochte effect niet van belang, daar de door ons bestudeerde regelmatigheden slechts bij kleine concentratie's zuiver te voorschijn kunnen treden (zie pag. 24).

Voor ons onderzoek gebruikten we een handelspreparaat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ p. a., dat uit gedestilleerd water was omgekristalliseerd. Van dit MgCl_2 bereidden we een oplossing die, zooals bleek uit eenige gravimetrische chloride-bepalingen, per Liter 0.0498 Mol MgCl_2 bevatte en die als standaard-oplossing dienst deed.

De oplosbaarheid van het $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in de verschillende MgCl_2 -oplossingen werd op geheel dezelfde wijze bepaald,

¹⁾ B. B. **10**, 330 (1877).

²⁾ J. Phys. Chem. **5**, 643 (1901).

als hierboven bij $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ beschreven is. Daar het calciumoxalaat echter belangrijke hoeveelheden magnesiumoxalaat kan occludeeren, werd het CaO , verkregen door het gloeien van het afgefiltreerde calciumoxalaat, opgelost in HCl , de oplossing ammoniakaal gemaakt en opnieuw met ammoniumoxalaat behandeld. Het calciumoxalaat zetten wij op de bekende wijze in CaSO_4 om en wogen het als zoodanig.

Vooraf overtuigden we ons weer door een blanco proef ervan, dat de gevolgde analyse-methode tot juiste resultaten voerde. Tabel 4 geeft analoog Tabel 3 de gevonden waarden.

Tabel 4.

Oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in MgCl_2 -oplossingen.			
Mol $\text{MgCl}_2/\text{L.}$	Mol $\text{CaSO}_4/\text{L.}$	$\sqrt{\Gamma}$	$^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$
0.00498	0.0170 ⁰	0.407	0.040 ⁰
0.00996	0.0184 ⁴	0.455	0.075 ⁴
0.01494	0.0197 ¹	0.497	0.104
0.01992	0.0208 ³	0.535	0.128

De waarden in kolom 2 zijn weer de gemiddelden uit de cijfers van vier verschillende oplossingen, die twee aan twee gedurende verschillende tijden met overmaat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ geschud waren. De grootste onderlinge afwijking bedroeg 0.00011 Mol/L.

Ook hier vinden we dezelfde lineaire betrekking tusschen $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$ en ook hier treden in de hoogste concentratie afwijkingen op (Fig. 2).

$K_3Fe(CN)_6$.

We gebruikten een handelspreparaat $K_3Fe(CN)_6$ p. a., dat uit gedestilleerd water werd omgekristalliseerd. Door inwegen werd hiervan een standaard-oplossing bereid, die per Liter $\frac{1}{60}$ Mol $K_3Fe(CN)_6$ bevatte. De concentratie van deze oplossing werd bovendien nog bepaald door titratie met 0.05 molair $Na_2S_2O_3$ volgens MOHR¹⁾. Op deze wijze vonden we, dat de oplossing 0.01665 molair was.

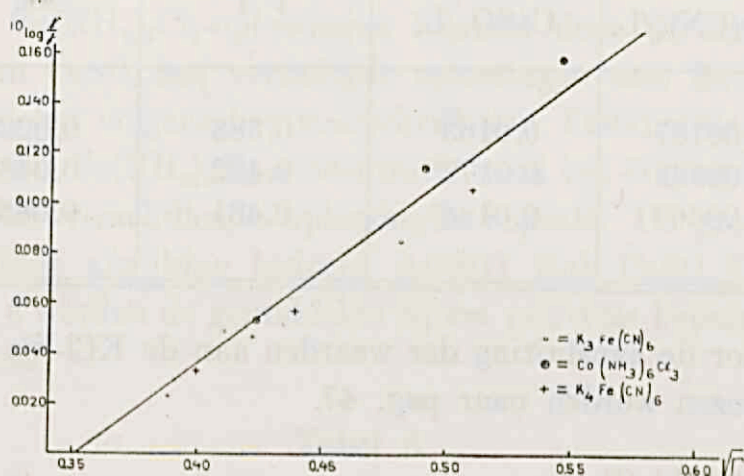


Fig. 3.

Bij een blanco proef bleek ons, dat ook in verdunde $K_3Fe(CN)_6$ -oplossingen het $CaSO_4$ uitstekend bepaald kon worden door het Ca^{++} neer te slaan als calciumoxalaat en dit op de bekende wijze na gloeien om te zetten in $CaSO_4$.

De waarden voor de oplosbaarheid van het $CaSO_4 \cdot 2aq$ in oplossingen met verschillend $K_3Fe(CN)_6$ -gehalte vindt

¹⁾ TREADWELL. Kurzes Lehrbuch der Anal. Chemie II. 11e Aufl. pag. 598, Leipzig 1923.

men vereenigd in Tabel 5. De grootste onderlinge afwijking in de vier, voor elke $K_3Fe(CN)_6$ -concentratie bepaalde waarden, bedroeg 0.00003 Mol $CaSO_4/L$.

Tabel 5.

Oplosbaarheid van $CaSO_4 \cdot 2aq$ in $K_3Fe(CN)_6$ -oplossingen.

Mol $K_3Fe(CN)_6/L$.	Mol $CaSO_4/L$.	$\sqrt{\Gamma}$	$^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$
0.00167	0.0163 ⁷	0.388	0.023 ⁶
0.00333	0.0172 ⁵	0.422	0.046 ⁴
0.00667	0.0188 ⁷	0.481	0.085 ³

Voor de aansluiting der waarden aan de KCl-lijn moge verwezen worden naar pag. 47.



Van een preparaat hexammincobaltichloride „KAHL-BAUM”¹⁾ maakten we een standaard-oplossing, die per L. $\frac{1}{30}$ Mol bevatte.

Daar ook verdunde oplossingen van het $Co(NH_3)_6Cl_3$ met ammoniumoxalaat een neerslag van het overeenkomstige oxalaat geven, kon in deze oplossingen de oplosbaarheid van $CaSO_4 \cdot 2aq$ niet worden bepaald door het Ca^{++} neer te slaan als calciumoxalaat. Bij een blanco proef

¹⁾ Wat de zuiverheid van dit zout betreft zij verwezen naar H. J. HARDON, Dissertatie Utrecht 1928.

bleek ons, dat een SO_4^{--} -bepaling in deze oplossingen door het complexe ion niet gestoord werd.

Ingewogen werd in twee oplossingen, die 15 cc. $\frac{1}{30}$ mol. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ per 50 cc. bevatten, een hoeveelheid $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ overeenkomende met 98.6 mgr. CaSO_4 .

25 cc. van deze oplossing gaven resp. 84.5 en 84.1 mgr. BaSO_4 , overeenkomende met 49.3 resp. 49.1 mgr. CaSO_4 .

De hoeveelheid opgelost CaSO_4 werd dus in de verschillende $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ -oplossingen bepaald door 25 cc. van die aan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verzadigde oplossingen met BaCl_2 te behandelen volgens het voorschrift van TREADWELL ¹⁾.

Bij elke $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ -concentratie werd het SO_4^{--} -gehalte van vier verschillende oplossingen bepaald. De grootste onderlinge afwijking bedroeg 0.00011 Mol. CaSO_4/L . In Tabel 6 worden de gemiddelde cijfers van deze bepalingen gegeven.

Tabel 6.

Oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ -oplossingen.			
Mol $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3/\text{L}$.	Mol CaSO_4/L .	$\sqrt{I}$	$^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$
0.00333	0.0175 ⁰	0.424	0.052 ⁸
0.00667	0.0201 ⁵	0.491	0.114
0.01000	0.0222 ⁴	0.546	0.157

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der Anal. Chem., 11e Auflage. pag. 397, Leipzig 1923.

$K_4Fe(CN)_6$.

Van een uit gedestilleerd water omgekristalliseerd preparaat $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3aq$ „zur Analyse” van KAHLBAUM werd een standaard-oplossing gemaakt, die per L. 0.01269 Mol $K_4Fe(CN)_6$ bevatte. De concentratie van deze oplossing bepaalden wij door titratie met een 0.05 normaal $KMnO_4$ -oplossing volgens DE HAEN ¹⁾.

De hoeveelheid opgelost $CaSO_4$ in $K_4Fe(CN)_6$ -oplossingen van verschillende concentraties werd bepaald door in de ammoniakaal gemaakte oplossing het Ca^{++} neer te slaan met ammoniumoxalaat en dit calciumoxalaat verder te behandelen als bij $MgCl_2$ beschreven is. Door een blanco proef overtuigden we er ons eerst weer van, dat deze methode juiste resultaten gaf.

In Tabel 7 kolom 2 zijn weer de gemiddelden uit 4 waarden, die onderling ten hoogste 0.00011 Mol $CaSO_4/L$. verschilden, gegeven.

Tabel 7.

Oplosbaarheid van $CaSO_4 \cdot 2aq$ in $K_4Fe(CN)_6$ -oplossingen.

Mol $K_4Fe(CN)_6/L$.	Mol $CaSO_4/L$.	$\sqrt{\Gamma}$	$^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$
0.001269	0.0167 ²	0.399	0.033 ⁰
0.002538	0.0176 ³	0.439	0.057 ³
0.005075	0.0197 ⁵	0.510	0.105

¹⁾ TREADWELL. Kurzes Lehrbuch des Anal. Chemie. 11e Auflage, pag. 541, Leipzig 1923.

Zooals uit Fig. 3 blijkt, bestaat er ten naaste bij ook bij de onderzochte 3-1, 1-3 en 1-4 waardige electrolyten hetzelfde lineaire verband tusschen $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$, als we bij KCl gevonden hebben. De afwijkingen bij deze hooger-waardige electrolyten zijn echter groter dan bij de 1-1 resp. 1-2 waardige.

Uit de door BRÖNSTED en LA MER ¹⁾ gegeven cijfers over den invloed van $K_3Co(NO_2)_6$ op de oplosbaarheid van complexe Co-verbindingen blijkt, dat dit zout ook veel grotere afwijkingen geeft, dan de onderzochte 2-1 en 1-1 waardige zouten. Waarschijnlijk mogen we op de complexe drie- en vierwaardige ionen niet meer de eenvoudige formule (7) toepassen; de ionendiameter begint hier blijkbaar reeds in zeer kleine concentraties een groote rol te spelen, zoodat we om het verschijnsel juist te beschrijven formule (8) zouden moeten gebruiken.

Opmerkelijk is ook, dat de door ons gevonden richtingscoëfficiënt ± 0.75 bedraagt, terwijl hij volgens de theorie ± 1.4 zou zijn.

Zooals op pag. 29 reeds is opgemerkt, vonden ook NOYES en BAXTER ²⁾ afwijkingen van $\pm 30\%$ tusschen het experiment en de theorie.

Voor zoover ons bekend, is een theoretische verklaring van deze afwijkingen nog niet gevonden.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 555 (1924); **49**, 410 (1927).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **47**, 2122 (1925).

b. Zouten, die met CaSO_4 een ion gemeen hebben.

Voor zoover we hebben kunnen nagaan, is de invloed van zouten met een gemeenschappelijk ion op de oplosbaarheid van een moeilijk oplosbaar sterk electrolyt van het standpunt der theorie van DEBIJE en HÜCKEL nog niet onderzocht.

Volgens (6a) zal ook in dit geval moeten gelden:

$$\left(\frac{f'}{f}\right)^{\nu} = \frac{P}{P'}$$

waarin de met een accent voorziene grootheden betrekking hebben op een verzadigde oplossing van het moeilijk oplosbare zout, die bovendien nog een hoeveelheid van een ander zout, dat met het eerste een ion gemeen heeft, bevat.

De grootheden zonder accent hebben betrekking op een verzadigde oplossing van het eerste zout in water.

In ons geval zal dus gelden:

$$(22) \quad \frac{f'}{f} = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4}}{\gamma'_{\text{Ca}} \cdot \gamma'_{\text{SO}_4}}}$$

Hieruit volgt onmiddellijk in verband met (12) geheel analoog aan (14d):

$$(23) \quad {}^{10}\log \sqrt{\frac{\gamma'_{\text{Ca}} \cdot \gamma'_{\text{SO}_4}}{\gamma_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4}}} = - {}^{10}\log \frac{f'}{f} = 4 \times 0.354 (\sqrt{\Gamma'} - \sqrt{\Gamma})$$

Het verschil der logarithmen van de wortels uit de oplosbaarheidsproducten is evenredig met den wortel uit de ionale concentratie.

Wij hebben den invloed nagegaan van verdunde CaCl_2 - en K_2SO_4 -oplossingen op de oplosbaarheid van gips.

CAMERON en BRAZEALE¹⁾ hebben den invloed van geconcentreerde K_2SO_4 -oplossingen (0.025 — 0.20 Mol/L.) onderzocht. Deze oplossingen zijn voor het door ons onderzochte effect te geconcentreerd. Bovendien zijn deze metingen vrij onnauwkeurig; in een enkel geval geven de genoemde onderzoekers twee bepalingen op bij éénzelfde K_2SO_4 -concentratie. Deze verschilden onderling 4 %.

CAMERON²⁾ onderzocht den invloed van CaCl_2 -oplossingen, eveneens bij, voor ons doel, te hooge concentraties.

Beide zouten waren preparaten „zur Analyse mit Garantieschein” van KAHLBAUM. Verontreinigingen konden er niet in worden aangetoond.

Van beide zouten maakten we standaard-oplossingen, die per Liter $\frac{1}{20}$ Mol bevatten.

De 0.05 mol. K_2SO_4 -oplossing werd door inwegen gemaakt, de CaCl_2 -oplossing door verdunning van een iets meer geconcentreerde oplossing, tot ze bij analyse nauwkeurig 0.0500 molair bleek te zijn.

Bij het onderzoek met CaCl_2 werd het opgeloste CaSO_4 bepaald door 10 cc. van de verzadigde oplossing in een platina kroes met eenige druppels H_2SO_4 droog te dampen en het residu te wegen. Uit het gewicht van het residu volgde, door aftrekking van het gewicht van het uit de bekende hoeveelheid CaCl_2 ontstane CaSO_4 , direct de oplosbaarheid van het gips in de beschouwde CaCl_2 -oplossing.

¹⁾ J. phys. Chem. **8**, 335 (1904).

²⁾ J. phys. Chem. **5**, 643 (1901).

Uit 25 cc. van de aan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verzadigde K_2SO_4 -oplossing sloegen wij het calcium neer als calciumoxalaat en zetten het op de bekende manier om in CaSO_4 ; daarna werd dit als zoodanig gewogen.

Tabellen 9 en 10 geven de verschillende waarden; de gegeven oplosbaarheden zijn weer de gemiddelde cijfers, betrekking hebbende op oplossingen, die gedurende verschillende tijden met gips geschud waren.

Deze cijfers vertoonden onderling afwijkingen van ten hoogste 0.0001 Mol CaSO_4/L . Wanneer alleen CaSO_4 in de oplossing aanwezig is, bedraagt de waarde van den wortel uit het oplosbaarheidsproduct 0.0155°.

Tabel 8.

Oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in CaCl_2 -oplossingen.						
Mol CaCl_2/L .	Mol CaSO_4/L .	$\gamma'_{\text{Ca}}^{1)}$	$\gamma'_{\text{SO}_4}^{1)}$	$\sqrt{P'}$	$10 \log \sqrt{\frac{P'}{P}}$	$\sqrt{T}$
0.005	0.0137 ⁸	0.0188	0.0138	0.0161	0.016 ⁵	0.375
0.010	0.0126 ⁰	0.0226	0.0126	0.0169	0.037 ⁶	0.401
0.015	0.0118 ³	0.0268	0.0118	0.0178	0.060 ¹	0.430
0.020	0.0112 ⁰	0.0312	0.0112	0.0187	0.081 ⁵	0.458
0.025	0.0108 ¹	0.0358	0.0108	0.0197	0.104	0.486
0.030	0.0104 ⁰	0.0404	0.0104	0.0205	0.121	0.513
0.035	0.0100 ⁶	0.0451	0.0101	0.0213	0.138	0.539
0.040	0.0097 ⁴	0.0497	0.0097	0.0220	0.152	0.564
0.045	0.0095 ⁵	0.0545 ⁵	0.0095 ⁵	0.0228	0.168	0.589
0.050	0.0093 ³	0.0593	0.0093	0.0235	0.181	0.612

¹⁾ Molen per L.

Tabel 9.

Oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in K_2SO_4 -oplossingen.

Mol $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{L}$	Mol CaSO_4/L	$\gamma'_{\text{Ca}}^{1)}$	$\gamma'_{\text{SO}_4}^{1)}$	$\sqrt{P'}$	$10 \log \sqrt{\frac{P'}{P}}$	$\sqrt{T'}$
0.005	0.0139 ⁰	0.0139	0.0189	0.0162	0.0194	0.377
0.010	0.0128 ⁴	0.0128	0.0228	0.0171	0.043 ³	0.403
0.015	0.0122 ²	0.0122	0.0272	0.0182	0.070 ²	0.433
0.020	0.0117 ⁷	0.0118	0.0318	0.0194	0.096 ²	0.463
0.025	0.0115 ²	0.0115	0.0365	0.0205	0.122	0.492

Ook voor het CaCl_2 bestaat, zooals uit Fig. 4²⁾ blijkt, dezelfde lineaire betrekking tusschen de beide beschouwde

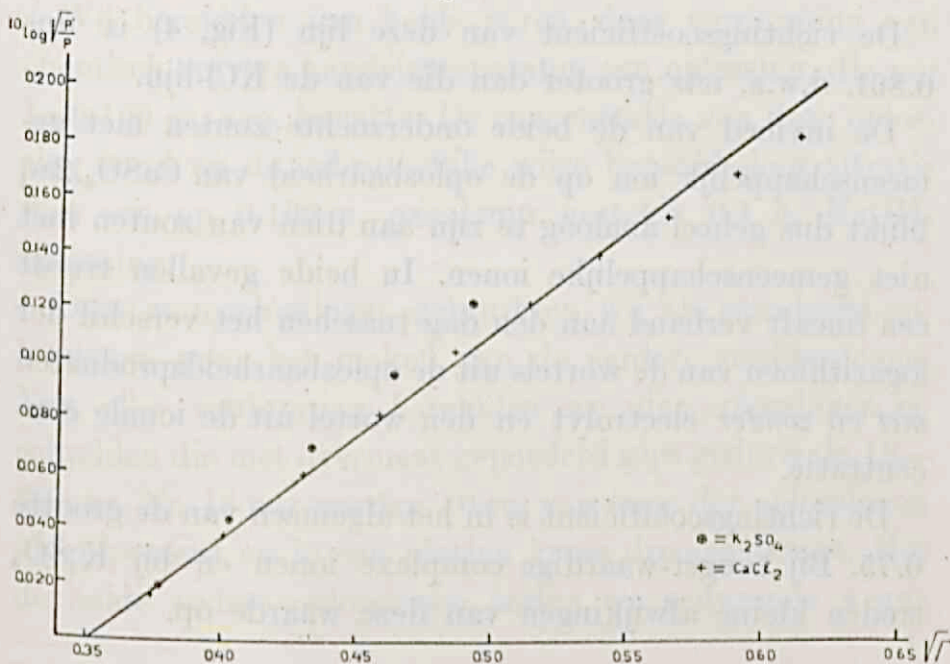


Fig. 4.

1) Molen per L.

2) In deze figuur is de KCl -lijn weer getrokken.

grootheden, als we bij KCl vonden. Afwijkingen, die grooter zijn dan de proeffout, treden in het geval van het CaCl_2 niet op bij concentraties tusschen 0.005—0.040 Mol/L.

Bij K_2SO_4 vinden we eveneens een lineair verband tusschen $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$. Zooals echter uit Fig. 4 blijkt,

bestaat er een klein verschil in richting met de KCl-lijn.

Uit de in Tabel 9 gegeven waarden voor $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ en $\sqrt{\Gamma}$ kunnen we afleiden, dat tusschen deze grootheden de volgende lineaire betrekking bestaat:

$$(24) \quad \sqrt{\Gamma} = \frac{1}{0.8605} ^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}} + 0.352$$

De richtingscoëfficiënt van deze lijn (Fig. 4) is dus 0.861, d.w.z. iets grooter dan die van de KCl-lijn.

De invloed van de beide onderzochte zouten met gemeenschappelijk ion op de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ blijkt dus geheel analoog te zijn aan dien van zouten met niet gemeenschappelijke ionen. In beide gevallen treedt een lineair verband aan den dag tusschen het verschil der logarithmen van de wortels uit de oplosbaarheidsproducten *met en zonder* electrolyt en den wortel uit de ionale concentratie.

De richtingscoëfficiënt is in het algemeen van de grootte 0.75. Bij hooger-waardige complexe ionen en bij K_2SO_4 treden kleine afwijkingen van deze waarde op.

HOOFDSTUK IV.

DE INVLOED VAN ZUREN OP DE OPLOSBAARHEID VAN $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$.

We bepaalden de oplosbaarheid van gips in oplossingen van HCl en van H_2SO_4 van verschillende concentratie.

De oplosbaarheid van gips bij $25.^\circ\text{C}$. in HCl is nagegaan door LUNGE ¹⁾, die in H_2SO_4 door CAMERON ²⁾.

De zuurconcentraties, die beide onderzoekers gebruikten, zijn echter zoo hoog, dat hun waarden voor het door ons onderzochte effect niet van belang zijn.

Wij bereidden van beide zuren, door verdunning van chemisch zuivere handelspreparaten een oplossing, die per L. 0.100 gr. aeq. bevatte. De concentratie van deze oplossing werd op de gebruikelijke wijze bepaald door titratie met een op 0.100 n. oxaalzuur gestelde 0.1 n. NaOH -oplossing.

Deze zuuroplossingen gebruikten wij als standaardoplossingen voor het maken van de verdere verdunningen. Van elke verdunning bereidden we vier oplossingen en schudden die met overmaat gepoederd gips gedurende 18—22 uur. Na 18 uur werden 10 cc. van twee der oplossingen afgepipeteerd en in een platina kroes drooggedampt. Met de beide andere oplossingen zetten we gedurende 4 uur

¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. **4**, 32 (1885).

²⁾ J. Phys. Chem. **7**, 571 (1903).

het schudden voort en bepaalden daarna op dezelfde wijze haar CaSO_4 -gehalte.

Weer bleek, dat in alle onderzochte gevallen de oplossingen na 18 uur verzadigd waren.

De oplosbaarheid van gips in H_2SO_4 van verschillende concentraties bleek zeer weinig van die in water te verschillen. In een oplossing, die 0.04 gr. aeq. H_2SO_4 per L. bevatte, is die oplosbaarheid het kleinst; het verschil bedroeg daar evenwel nog maar 3 % met die in water.

De oplosbaarheid in HCl bleek vrijwel lineair met de HCl -concentratie toe te nemen.

Indien we, zooals we dat bij KCl resp. K_2SO_4 gedaan hebben, de $\sqrt{I}$ en $^{10}\log \frac{\gamma'}{\gamma}$ resp. $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ -waarden bepalen, blijkt van een betrekking, tusschen die grootheden overeenkomende met die, welke we bij de zouten hebben gevonden, geen sprake te zijn. Dit behoeft ons echter niet te verwonderen: we zien dan een factor, die van zeer groot belang zal blijken te zijn, over het hoofd, nl. het evenwicht $\text{H}^+ + \text{SO}_4'' \rightleftharpoons \text{HSO}_4'$.

Door dit evenwicht zullen SO_4'' -ionen uit de oplossing verdwijnen, het oplosbaarheidsproduct van het CaSO_4 zal dus een geheel andere waarde krijgen, terwijl bovendien ook de $\sqrt{I}$, zij het ook in mindere mate, zal veranderen.

Indien we dus in staat zijn de evenwichtskonstante K_{II} , die we definiëren door:

$$(25) \quad K_{II} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{SO}_4'']}{[\text{HSO}_4']}$$

te bepalen, kunnen we zonder meer de concentratie van elk

Tabel 10.

Oplosbaarheid van CaSO_4 2aq in H_2SO_4 -oplossingen.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
gr. aeq. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L.}$	gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$	K_{II}	$[\text{H}^+]$	$[\text{Ca}^{++}]$	$[\text{SO}_4^{--}]$	$[\text{HSO}_4^-]$	$\sqrt{\Gamma'}$	$10 \log \sqrt{\frac{P'}{P}}$
0.01	0.0308 ⁵	0.034	0.0066	0.0308 ⁵	0.0341	0.0034	0.374	0.019 ⁷
0.02	0.0305	0.034	0.0130	0.0305	0.0365	0.0070	0.393	0.031 ⁹
0.03	0.0303	0.034	0.0192	0.0303	0.0387	0.0108	0.410	0.043 ²
0.04	0.0301	0.035	0.0253	0.0301	0.0407	0.0147	0.426	0.052 ⁷
0.05	0.0303	0.035	0.0311	0.0303	0.0425	0.0189	0.442	0.063 ⁶
0.06	0.0303	0.036	0.0371	0.0303	0.0445	0.0229	0.458	0.073 ⁶
0.07	0.0303 ³	0.036	0.0428	0.0303 ⁵	0.0460	0.0272	0.472	0.081 ¹
0.08	0.0303 ⁵	0.036	0.0484	0.0303 ⁵	0.0472	0.0316	0.485	0.086 ⁷

Tabel II.
Oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in HCl -oplossingen.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
gr. aeq. HCl/L.	gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$	K_{II}	$[\text{H}^+]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Ca}^{++}]$	$[\text{SO}_4^{--}]$	$[\text{HSO}_4^-]$	$\sqrt{\Gamma}$	$10 \log \sqrt{\frac{P'}{P}}$
0.01	0.0360	0.036	0.0070 ⁵	0.0100	0.0360	0.0301	0.0029 ⁵	0.390	0.026 ¹
0.02	0.0407	0.038	0.0144	0.0200	0.0407	0.0295	0.0056	0.425	0.048 ³
0.03	0.0453	0.041 ⁵	0.0221	0.0300	0.0453	0.0296	0.0079	0.458	0.072 ³
0.04	0.0494	0.044	0.0300	0.0400	0.0494	0.0294	0.0100	0.487	0.089 ⁶
0.05	0.0531	0.045	0.0378 ⁵	0.0500	0.0531	0.0288	0.0121 ⁵	0.514	0.101
0.06	0.0565	0.046	0.0459	0.0600	0.0565	0.0283	0.0141	0.538	0.111
0.07	0.0602	0.047	0.0539	0.0700	0.0602	0.0280	0.0161	0.562	0.122
0.08	0.0634 ⁵	0.048	0.0621	0.0800	0.0634 ⁵	0.0276	0.0179	0.585	0.130

der in de oplossing aanwezige ionen berekenen en daaruit zoowel $\sqrt{I}$ als $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$.

Nu is het ons, zooals in de volgende hoofdstukken zal blijken, gelukt een waarde voor deze K_{II} af te leiden. Deze „konstante” bleek echter volstrekt niet onafhankelijk te zijn van de concentraties der verschillende ionen.

Vooruitlopende op wat we in de volgende hoofdstukken over deze konstante zullen bespreken, hebben we in de Tabellen 10 en 11 hare waarden, in de verschillende aan CaSO_4 verzadigde HCl - resp. H_2SO_4 -oplossingen, in de kolommen 3 gegeven. Met behulp van deze konstante zijn de concentraties der verschillende ionen berekend. Deze zijn in de volgende kolommen opgegeven, uitgedrukt in gr.aeq./L.

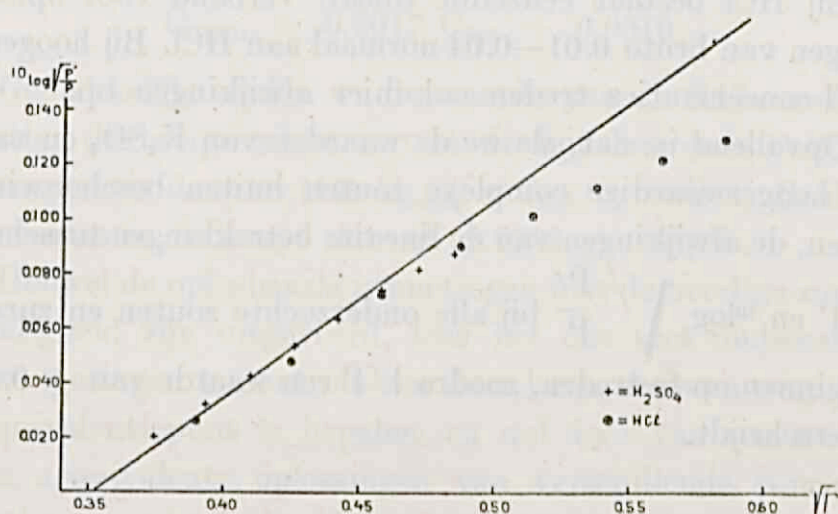


Fig. 5.

De kolommen 1 geven de bruto concentraties H_2SO_4 resp. HCl , de kolommen 2 de in de oplossing door analyse

bepaalde hoeveelheden CaSO_4 , terwijl in de laatste twee kolommen in beide tabellen de $\sqrt{\Gamma}$ en de $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ waarden gegeven worden.

In deze laatste uitdrukking verstaan we onder P' weer het product van de concentraties der ionen Ca^{++} en SO_4^{--} .

Zooals uit Fig. 5 blijkt, bestaat er voor de aan CaSO_4 verzadigde H_2SO_4 -oplossingen weer eenzelfde lineair verband tusschen $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$, als we reeds zoodikwijls hebben gevonden.

De richtingscoëfficiënt van de lijn verschilt slechts zeer weinig van dien van de KCl -lijn. (Dit is de in Fig. 5 getrokken lijn). Bij oplossingen, die bruto 0.06 normaal aan H_2SO_4 zijn, beginnen de waarden echter af te wijken.

Bij HCl bestaat eenzelfde lineair verband voor oplossingen van bruto 0.01—0.04 normaal aan HCl . Bij hogere HCl -concentraties treden ook hier afwijkingen op.

Opvallend is, dat, als we de waarden van K_2SO_4 en van de hoogerwaardige complexe zouten buiten beschouwing laten, de afwijkingen van de lineaire betrekkingen tusschen

$\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ bij alle onderzochte zouten en zuren beginnen op te treden, zoodra $\sqrt{\Gamma}$ een waarde van ± 0.50 overschrijdt.

HOOFDSTUK V.

HET ELECTRISCH GELEIDINGSVERMOGEN VAN MENGSELS VAN OPLOSSINGEN VAN $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ en HCl .

a. *Inleiding.*

In Hoofdstuk III is de invloed van verschillende electrolyten en speciaal de invloed van KCl op de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ uitvoerig besproken. Uit de experimenten volgt, dat de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in KCl -oplossingen, die 0.01—0.12 gr. aeq. KCl/L . bevatten, voorgesteld kan worden door de lineaire betrekking (15):

$$C_{\text{CaSO}_4} = 0.2017 C_{\text{KCl}} + 0.0310$$

Gemakkelijk vinden we de waarde van de KCl -concentratie, die aequivalent is met de bijbehorende CaSO_4 -concentratie door in (15) $C_{\text{CaSO}_4} = C_{\text{KCl}}$ te stellen. Beider concentratie bedraagt dan nl. 0.0389 gr. aeq./L.

Hoewel de oplosbaarheidsmetingen met de noodige zorgvuldigheid zijn uitgevoerd, leek het ons niet ondienstig deze metingen te controleeren door langs anderen weg dit aequivalentiepunt te bepalen, en wel door van een reeks van aequivalente oplossingen van verschillende concentraties een physische eigenschap te meten.

Voor de verzadigde aequivalente oplossing moet deze physische eigenschap dan dezelfde waarde hebben onverschillig of ze al dan niet met overmaat gips geschud is.

Als een voor directe, nauwkeurige meting toegankelijke eigenschap kozen we het *electrisch geleidingsvermogen*. We bereidden nu door inwegen een 0.100 n. (in „geleidingsvermogenwater”) K_2SO_4 -oplossing en een iets sterker geconcentreerde $CaCl_2$ -oplossing, die we zoolang verdunden, tot ze bij analyse 0.100 n. bleek te zijn.

In de eerste plaats bereidden wij een zestal oplossingen, die per 50 cc. bevatten: 19.50 cc. 0.100 n. K_2SO_4 -oplossing, 19.50 cc. 0.100 n. $CaCl_2$ -oplossing en 11.00 cc. „geleidingsvermogenwater” en die dus in sterkte overeenkwamen met de langs anderen weg gevonden verzadigingsconcentratie.

Van een drietal van deze oplossingen werd het E. G. V. gemeten op de in Hoofdstuk I (pag. 16) beschreven wijze. Het onderlinge verschil in de E. G. V. waarden van deze drie oplossingen (dit geldt ook voor de oplossingen van andere aequivalentconcentratie) bedroeg minder dan 1.5‰.

De gemiddelde waarde van het E. G. V. was 0.007684 rec. ohms.

De drie andere oplossingen, op dezelfde wijze bereid, werden gedurende 16 uur in den thermostaat met ± 0.3 gram $CaSO_4 \cdot 2aq$ geschud.

Het E. G. V. van deze oplossingen bedroeg gemiddeld 0.007689 rec. ohms.

De overeenstemming van deze beide waarden is dus zeer fraai. Namen we nu een oplossing, die evenzoo aequivalent aan $CaCl_2$ en K_2SO_4 was, doch slechts 0.0380 gr. aeq./L. aan elk dezer zouten bevatte, dan bedroeg het E. G. V. 0.007506 rec. ohms, terwijl na schudden met overmaat gips het E. G. V. 0.007533 rec. ohms, dus 3.5‰ meer, bedroeg.

Tenslotte bleek een oplossing, die 0.044 normaal aan CaCl_2 en K_2SO_4 (deze oplossing was dus oververzadigd aan CaSO_4) een E. G. V. van 0.008577 rec. ohms te bezitten, terwijl dit na schudden met $\text{CaSO}_4.2\text{aq}$ afnam tot 0.008467 rec. ohms.

Ook voor de combinatie $\text{HCl}-\text{CaSO}_4$ was een dergelijke controle mogelijk. Wij beschikten nl. reeds over een aantal waarden van het geleidingsvermogen van oplossingen, die CaSO_4 en HCl bevatten, zoowel met als zonder overmaat gips. Voor een aequivalente concentratie van 0.042 à 0.043 gr. aeq./L. aan CaSO_4 en HCl bleek toevoeging van gips niet van invloed te zijn op het E. G. V. Maar uit Tabel 11 leidt men gemakkelijk af, dat aequivalentie optreedt bij een concentratie van 0.055, terwijl in dat geval geen twijfel aan den verzadigingstoestand van de oplossing aan CaSO_4 kan bestaan. Deze tegenstrijdigheid zou wellicht kunnen gezocht worden in de omstandigheid, dat met eenzelfde waarde van het E. G. V. twee mogelijkheden voor de concentratie kunnen corresponderen m.a.w., dat in dit concentratiegebied het E. G. V. door een minimum gaat. Teneinde dit te verifieeren, hebben wij een uitvoerig onderzoek ingesteld naar het verloop van het E. G. V. als functie van de concentraties.

b. *Het E. G. V. als functie van de HCl - en de CaSO_4 -concentratie.*

Een oplossing, die per L. bevatte ¹⁾ 0.0430 gr. aeq. CaSO_4 en 0.0430 gr. aeq. HCl bleek een E. G. V. te bezitten van

¹⁾ Synthetisch bereid en ter controle geanalyseerd.

0.016470 rec. ohms; nadat een dergelijke oplossing met overmaat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ geschud was, was het E. G. V. praktisch niet veranderd (0.016468 rec. ohms).

Dat er, zooals uit Tabel 11 volgt, wel degelijk CaSO_4 in oplossing gegaan was, constateerden we door op de in Hoofdstuk IV aangegeven wijze, eenige CaSO_4 -bepalingen in de met $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ geschudde oplossing uit te voeren.

Uit deze bepalingen volgde, dat de oplossing nu per Liter 0.0502 gr. aeq. CaSO_4 bevatte. (Voor drie verschillende oplossingen werd gevonden 34.2; 34.2; 34.1 mgr. $\text{CaSO}_4/10$ cc.). Dat thans de oplossing werkelijk verzadigd was, bleek op de bekende wijze door analyse van oplossingen, die gedurende langeren tijd geschud waren. (In deze oplossingen vonden we resp. 34.2 en 34.1 mgr. $\text{CaSO}_4/10$ cc.).

Inderdaad heeft dus een toeneming in de CaSO_4 -concentraties van de oplossingen met 16 % niet den minsten invloed op het E. G. V.

Hetzelfde verschijnsel vonden we bij oplossingen, die resp. 0.0420 en 0.0390 normaal aan HCl waren.

We gingen nu systematisch na hoe het E. G. V. van HCl -oplossingen van verschillende concentratie veranderde, als het CaSO_4 -gehalte van de oplossing varieerde.

In Tabel 12 zijn de verschillende gevonden waarden opgenomen. In kolom 1 worden de HCl -concentraties in gr. aeq./L. gegeven, in kolom 2 de CaSO_4 -concentraties in gr. aeq./L., in kolom 3 het E. G. V. in 10^{-6} rec. ohms. Deze laatste cijfers zijn de gemiddelden van die van een aantal oplossingen (van welke het E. G. V. niet meer uiteen liep dan 1.5 ‰). Dit aantal is in de laatste kolom vermeld.

Soms zijn deze oplossingen op verschillende wijzen gemaakt ¹⁾. Een oplossing, die per L. 0.0300 gr. aeq. HCl en 0.0180 gr. aeq. CaSO₄ bevatte, werd bv. bereid zoowel door 9.00 cc. 0.100 n. H₂SO₄, 9.00 cc. 0.100 n. CaCl₂, 6.00 cc. 0.100 n. HCl en 26.00 cc. „geleidingsvermogenwater” te mengen, als door een hoeveelheid CaSO₄.2aq, overeenkomende met een concentratie van 0.0180 gr. aeq./L., te voegen bij een oplossing, die verkregen was door 15.00 cc.

Tabel 12.

Electrisch Geleidingsvermogen van HCl—CaSO₄-oplossingen bij 25°.00 C.

Concentratie HCl 0.0100 gr. aeq./L.			Concentratie HCl 0.0200 gr. aeq./L.		
gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V.	Aant. Bep.	gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V.	Aant. Bep.
0.0000	4134	3	0.0000	8149	4
0.0050	4265	4*	0.0050	8115	6*
0.0100	4426	3	0.0100	8139	4
0.0150	4621	4	0.0150	8200	3
0.0200	4818	4	0.0200	8278	4
0.0250	5019	4*	0.0250	8386	4
0.0300	5221	4	0.0300	8492	5*
0.0360	5442	3	0.0350	8608	3
			0.0407	8756	7

¹⁾ Dit is in Tabel 12 aangegeven door een sterretje achter het cijfer in de laatste kolom te plaatsen.

Concentratie HCl 0.0300 gr. aeq./L.			Concentratie HCl 0.0390 gr. aeq./L.		
gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V.	Aant. Bep.	gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V.	Aant. Bep.
0.0000	12130	3	0.0000	15644	3
0.0060	11989	4*	0.0070	15383	3
0.0120	11920	4	0.0150	15212	3
0.0180	11890	9*	0.0230	15143	3
0.0240	11893	3	0.0310	15102	4*
0.0300	11942	3	0.0390	15100	4*
0.0400	12047	4	0.0440	15103	3
0.0453	12124	4	0.0488	15110	6

Concentratie HCl 0.0420 gr. aeq./L.				
gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V. gevonden	E. G. V. berekend	Afwijking in ‰	Aant. Bep.
0.0000	16823	16823	± 0.0	6
0.0080	16483	16480	— 0.2	6*
0.0150	16286	16293	+ 0.4	4
0.0220	16182	16185	+ 0.2	4
0.0300	16137	16131	— 0.4	4
0.0340	16123	16121	— 0.1	3
0.0420	16128	16118	— 0.6	6*
0.0499	16140	16140	± 0.0	4

Concentratie HCl 0.0430 gr. aeq./L.

gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V. gevonden	E. G. V. berekend	Afwijking in ‰	Aant. Bep.
0.0000	17220	17216	— 0.25	3
0.0150	16717	16721	+ 0.25	4
0.0300	16521	16517	— 0.25	7*
0.0360	16482	16486	+ 0.25	6*
0.0400	16473	16475	+ 0.1	3
0.0430	16470	16469	+ 0.05	3
0.0502	16468	16469	— 0.05	3

Concentratie
HCl 0.0600 gr. aeq./L.Concentratie
HCl 0.1000 gr. aeq./L.

gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V.	Aant. Bep.	gr. aeq. CaSO ₄ /L.	E. G. V.	Aant. Bep.
0.0000	23742	7	0.0000	38931	3
0.0100	23169	4	0.0100	38259	7*
0.0200	22840	4*	0.0200	37608	4
0.0300	22576	4	0.0300	37106	4
0.0400	22389	4*	0.0400	36601	4
0.0565	22170	7	0.0500	36185	5

0.100 n. HCl te verdunnen op 50 cc. Alle verdunningen werden natuurlijk gemaakt met behulp van „geleidingsvermogenwater.”

De afhankelijkheid van het E. G. V. van de CaSO_4 -concentratie in mengsels, die 0.042 normaal aan HCl waren, bleek te kunnen worden weergegeven door de met behulp van de methode der kleinste quadraten berekende formule:

$$(26) \quad \lambda - 16115 = 8.583 \left| c - 3.90 \right| + 11.364 \left| c - 3.90 \right|^3,$$

waarin λ het E. G. V. der oplossing aangeeft in 10^{-6} rec. ohms en c de concentratie van het CaSO_4 in gr. aeq./100 L.

Voor $c - 3.90$ neme men de absolute waarde, d.w.z. de afwijking van de waarde in het minimum. Voor het E. G. V. van CaSO_4 -oplossingen in 0.043 n. HCl vonden we een dergelijke formule:

$$(27) \quad \lambda - 16464 = 13.60 \left| c - 4.65 \right| + 6.863 \left| c - 4.65 \right|^3.$$

De met behulp van (26) en (27) berekende waarden voor het E. G. V. van oplossingen, die 0.042 resp. 0.043 n. aan HCl zijn, worden in Tabel 12 in kolom 3 vermeld.

De afhankelijkheid van het E.G.V. van de CaSO_4 -concentraties in mengsels met constant HCl-gehalte is weergegeven in Fig. 6. Bij de kleinste HCl-concentratie (0.01 n.) neemt het E. G. V. toe als de CaSO_4 -concentratie stijgt, bij de hoogste HCl-concentraties (0.06—0.10 n.) neemt het daarentegen af met toenemende CaSO_4 -concentratie. Bij de tussenliggende HCl-concentraties blijkt de E. G. V.-kromme door een minimum te gaan; dit minimum is in sommige gevallen zoo vlak, dat het E. G. V. over een groot traject praktisch onafhankelijk van de CaSO_4 -concentratie

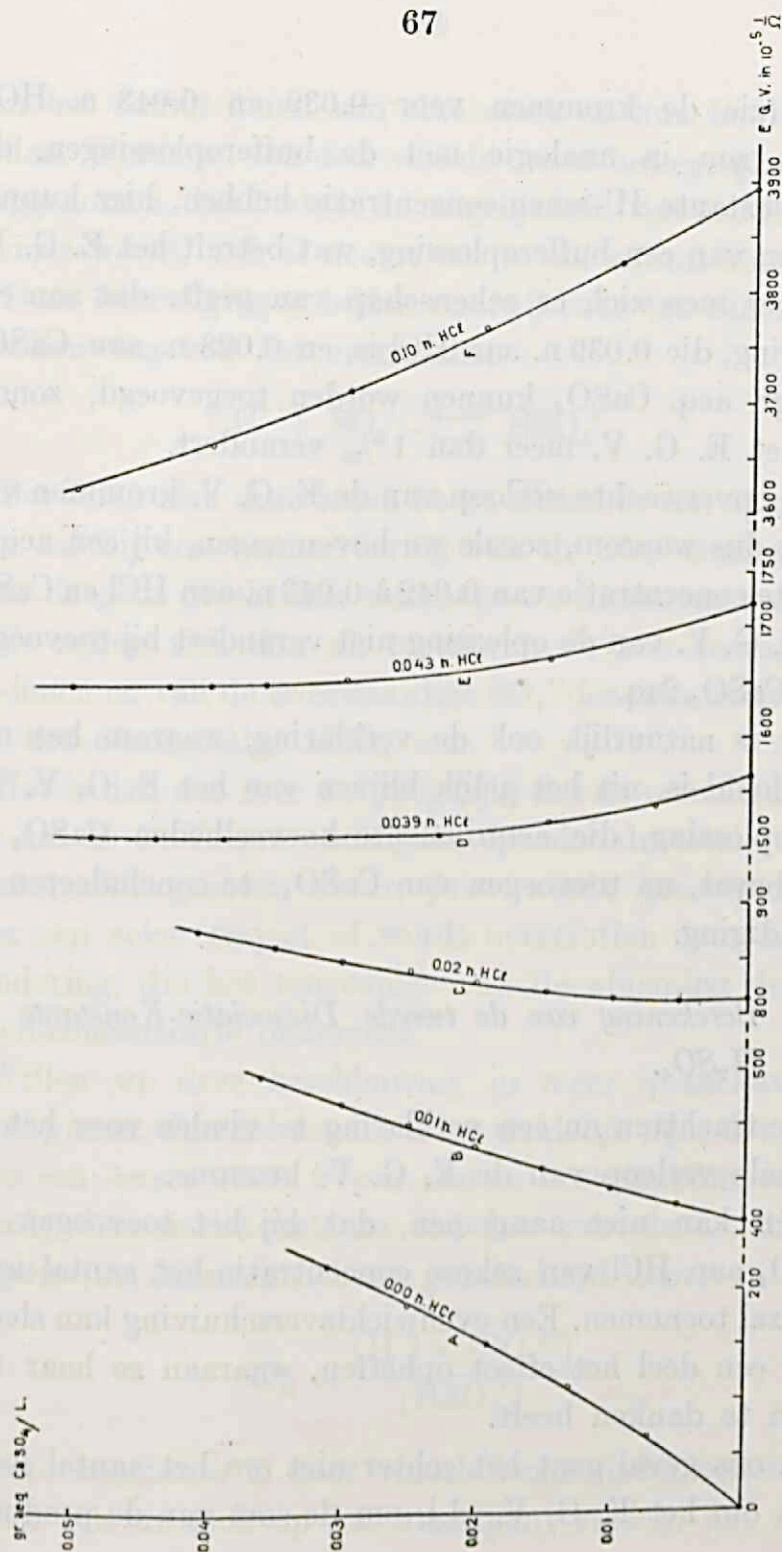


Fig. 6.

blijft (zie de krommen voor 0.039 en 0.043 n. HCl).

Men zou in analogie met de bufferoplossingen, die een constante H^+ -ionen-concentratie hebben, hier kunnen spreken van een bufferoplossing, wat betreft het E. G. V., wanneer men zich er rekenschap van geeft, dat aan een oplossing, die 0.039 n. aan HCl is, en 0.028 n. aan $CaSO_4$, 0.02 gr. aeq. $CaSO_4$ kunnen worden toegevoegd, zonder dat het E. G. V. meer dan 1‰ verandert.

Dit onverwachte verloop van de E. G. V. krommen verklaart dus waarom, zooals we boven zagen, bij een aequivalente concentratie van 0.042 à 0.043 n. aan HCl en $CaSO_4$ het E. G. V. van de oplossing niet verandert bij toevoegen van $CaSO_4 \cdot 2aq$.

Dit is natuurlijk ook de verklaring, waarom het niet geoorloofd is, uit het gelijk blijven van het E. G. V. van een oplossing, die aequivalente hoeveelheden $CaSO_4$ en HCl bevat, na toevoegen van $CaSO_4$, te concludeeren tot verzadiging.

c. *Berekening van de tweede Dissociatie-Konstante van H_2SO_4 .*

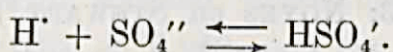
We trachtten nu een verklaring te vinden voor het abnormale verloop van de E. G. V. kromme.

Men kan niet aannemen, dat bij het toevoegen van $CaSO_4$ aan HCl van zekere concentratie het aantal ionen niet zal toenemen. Een evenwichtsverschuiving kan slechts voor een deel het effect opheffen, waaraan ze haar ontstaan te danken heeft.

In ons geval gaat het echter niet om het aantal ionen, doch om het E. G. V., d.i. om de som van de producten

van het aantal ionen van elke soort en hun bewegelijkheden. Wordt nu een deel van de meest bewegelijke ionen weggenomen, dan bestaat de mogelijkheid, dat het E. G. V. kleiner wordt, ook al neemt het totaal aantal ionen toe.

Deze overwegingen leiden onafwijksbaar tot een nadere beschouwing van het evenwicht:



Bevinden zich deze ionen naast elkaar in een oplossing, dan zal bij een vermeerdering van de SO_4'' -concentratie juist datgene geschieden waarover we hierboven spraken.

Er zullen zich dan nl. meer van de zeer bewegelijke H^+ -ionen en van de tweewaardige SO_4'' -ionen samenvoegen tot het éénwaardige HSO_4' -ion.

Het is dan dus zeer wel mogelijk, dat de vermeerdering, die het E. G. V. zou ondergaan doordat de totale ionenconcentratie grooter wordt, juist wordt gecompenseerd over een zeker traject of wordt overtroffen door de vermindering, die het tengevolge van de afnemings der H^+ -ionenconcentratie ondergaat.

Willen we deze beschouwing in meer quantitatieven vorm gieten, dan zal zonder meer duidelijk zijn, dat daarvoor een eerste eisch is een nadere bestudeering van de tweede dissociatiekonstante van het zwavelzuur, die we volgens (25) klassiek hebben gedefinieerd door:

$$K_{II} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{SO}_4'']}{[\text{HSO}_4']}.$$

Deze konstante is door verschillende onderzoekers bepaald. Als ze zich op het standpunt stellen, dat in de

uitdrukking voor het massawerkingsevenwicht de concentraties zonder meer kunnen worden gebruikt, vinden zij steeds, dat K_{II} aanzienlijk toeneemt bij stijgende concentratie.

JELLINEK ¹⁾ vond bij kamertemperatuur voor H_2SO_4 -concentraties van 0.0014—0.016 normaal een konstante van 0.016—0.023; NOYES en STEWART ²⁾ langs verschillende wegen voor K_{II} bij 25°C. een waarde van 0.031—0.034 voor zuurconcentraties van 0.05—0.2 n.

Door ENKLAAR ³⁾ en DRUCKER ⁴⁾ zijn eenige sterk afwijkende waarden voor K_{II} gevonden, zij maakten echter een niet geheel juiste onderstelling.

KOLTHOFF ⁵⁾ vond voor K_{II} , waarden, die tusschen de grenzen 0.026 en 0.039 lagen voor concentraties van 0.1—0.5 n. NOYES en SHERRILL ⁶⁾ schijnen de eenigen geweest te zijn, die het evenwicht $H^+ + SO_4^{--} \rightleftharpoons HSO_4^-$ van een meer modern standpunt hebben onderzocht.

Berekenen ze de K_{II} langs klassieken weg, dan vonden ze waarden van 0.017 tot 0.035 voor zuurconcentraties van 0.01—0.10 n. Brachten ze echter ook de activiteiten in rekening, dan werd de K_{II} weliswaar nog niet een volkomen konstante, de afhankelijkheid van de concentraties werd dan echter veel minder sterk. De grenzen, waartusschen de waarde van de konstante zich in bovengenoemd concentratiegebied bewoog, waren dan 0.011 en 0.015.

¹⁾ Z. physik. Chem. **77**, 331 (1911).

²⁾ J. Am. Chem. Soc. **32**, 1133 (1910).

³⁾ Chem. Weekblad **8**, 824 (1911); **9**, 28 (1912).

⁴⁾ Z. Elektrochem. **17**, 398 (1911).

⁵⁾ Rec. trav. chim. **43**, 207 (1924).

⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. **48**, 1869 (1926).

Wanneer we dus in ons geval het abnormale verloop van het E. G. V. in mengsels van HCl- en CaSO_4 -oplossingen willen verklaren en ons daarbij voorloopig op het klassieke standpunt stellen, zullen we in de eerste plaats — ter berekening van de concentraties der verschillende ionen — voor de konstante, die het evenwicht $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--} \rightleftharpoons \text{HSO}_4'$ beschrijft, waarden moeten gebruiken, die variëren tusschen 0.020 en 0.040.

In de tweede plaats zullen we de bewegelijkheden van de verschillende ionen, wanneer ze zich bevinden te midden van andere ionen, moeten kennen.

Tabel 13.

Aequivalent Geleidingsvermogen van HCl-oplossingen bij $25^\circ.00$ C.

gr. aeq. HCl/L.	Λ_{Bray}	$\Lambda_{\text{Brownson}}$	$\Lambda_{\text{Van V.}}$	B_{H}	B_{Cl}
1.	2.	3.	4.	5.	6.
0.01	411.6	411.0	413.4	344.0	69.4
0.02	406.7	406.4	407.5	339.0	68.5
0.03			404.0	336.1	67.9
0.04		401.0	400.8	333.5	67.3
0.05	398.4		398.4	331.5	66.9
0.06			396.0	329.5	66.5
0.07			394.1	327.9	66.2
0.08			391.5	325.7	65.8
0.10	390.4	389.9	389.3	323.9	65.4

De bewegelijkheden van het H^+ - en het Cl^- -ion in HCl-oplossingen van verschillende concentratie kunnen we berekenen uit de door ons gevonden waarden van het equivalent geleidingsvermogen van HCl-oplossingen, die in Tabel 13 kolom 4 gegeven zijn.

In kolom 2 zijn de door BRAY en HUNT ¹⁾ en in kolom 3 de door BROWNSON en CRAY ²⁾ gevonden waarden gegeven.

De afwijking tusschen onze cijfers en die van de andere onderzoekers is zeer klein, behalve bij het 0.01 n. HCl. Hier bedraagt het verschil $\pm 0.5 \%$.

Indien onze waarde onjuist was, zou deze afwijking veroorzaakt moeten worden òf doordat ons HCl niet geheel zuiver, òf doordat onze oplossing niet nauwkeurig 0.01 n. was. Teneinde ons te overtuigen van de zuiverheid van het HCl zoowel als van de nauwkeurigheid van onze concentratiebepaling, gingen we als volgt te werk:

Van 1 L. 20 % HCl-oplossing werd een kleine hoeveelheid van het konstant kokende HCl-H₂O mengsel overgedestilleerd; deze werd opnieuw aan destillatie onderworpen en van het tweede destillaat maakten we door verdunning met „geleidingsvermogenwater” een oplossing, die, zooals bleek door titratie met 0.05 n. NaOH, 0.0400 normaal was.

We verdunden deze oplossing op de bekende wijze tot ze resp. 0.01, 0.02 en 0.03 normaal was.

Het E. G. V. van deze oplossingen verschilde minder dan 1.5% met het E. G. V. van de oplossingen, die we vroeger door verdunning van 0.100 n. HCl bereid hadden.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **33**, 781 (1911).

²⁾ J. Chem. Soc. **127**, 1923 (1925).

Bij het maken van die 0.100 n. HCl-oplossing was het zoutzuur vooraf niet verder gezuiverd.

Voor de berekening van de bewegelijkheden van het H^+ -ion in de verschillende HCl-oplossingen gebruikten we de waarde voor het transportgetal zooals die door Mc. INNES en SMITH ¹⁾ is bepaald nl. $n_H = 0.832$ voor 0.1 n. HCl-oplossingen.

Deze waarde is ongeveer het gemiddelde van de vroeger door andere onderzoekers gevonden waarden.

(DENISON en STEELE ²⁾ vonden $n_H = 0.835$, DRUCKER en RIETHOF ³⁾ $n_H = 0.830$).

De met behulp van dit transportgetal berekende bewegelijkheden van het H^+ - en het Cl^- -ion zijn in de laatste kolommen van Tabel 13 vermeld. Daar DENISON en STEELE ⁴⁾ gevonden hebben, dat het transportgetal van het Cl^- -ion in HCl-oplossingen van 0.02—0.10 n. praktisch onafhankelijk van de concentratie is, konden we eenzelfde waarde voor n_H over het geheele concentratiegebied in rekening brengen.

De bewegelijkheden van het Ca^{++} - en het SO_4^{--} -ion berekenden we uit de in Tabel 1 gegeven waarden voor het aequivalent geleidingsvermogen. De aequivalente bewegelijkheid bij oneindige verdunning van het Ca^{++} -ion bij 25° C. bedraagt volgens NOYES en FALK ⁵⁾ 60.0, die van het SO_4^{--} -ion 80.0. Deze cijfers stemmen goed overeen met de waarde voor het aequivalent geleidingsvermogen

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **47**, 1009 (1925).

²⁾ Phil. Trans. **205**, 449 (1906); Z. physik. Chem. **57**, 110 (1907).

³⁾ Z. physik. Chem. **111**, 1 (1924).

⁴⁾ Phil. Trans. **205**, 449 (1906); Z. physik. Chem. **57**, 110 (1907).

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **34**, 479 (1912).

van CaSO_4 in oneindige verdunning zooals ze door HULETT ¹⁾ uit zijn metingen kon worden geëxtrapoleerd (139—140). De transportgetallen van het Ca^{++} - en het SO_4^{--} -ion bedragen dus 0.43 resp. 0.57 bij oneindige verdunning.

Volgens STEELE en DENISON ²⁾ heeft het transportgetal van het SO_4^{--} -ion in een oplossing, die 0.0045 gr. aeq. CaSO_4/L . bevat, een waarde van 0.56.

Bij onze berekeningen gebruikten we voor het transportgetal van het Ca^{++} -ion de waarde 0.43, voor het SO_4^{--} -ion 0.57. We namen verder aan, dat het HSO_4' -ion eenzelfde aequivalente bewegelijkheid heeft als het SO_4^{--} -ion.

Dit is volgens NOYES en SHERRILL ³⁾ niet geheel juist, doch daar bij alle door ons beschouwde gevallen de HSO_4' -concentratie, zooals blijken zal, klein is, kan men de fout, die we maken door de bewegelijkheid van het HSO_4' -ion iets te groot te nemen, veilig verwaarloozen.

Als nu maar het E. G. V. van een oplossing, die eenige electrolyten bevat, gelijk was aan de som der geleidingsvermogens van elk dier electrolyten afzonderlijk in hetzelfde volume oplossing, dan zouden we zonder meer, nu we de aequivalente bewegelijkheden van alle aanwezige ionen kennen, uit de waarde van het E. G. V. van de verschillende HCl-CaSO_4 -mengsels de concentratie der verschillende ionen kunnen berekenen en daaruit de evenwichtskonstante K_{II} , of omgekeerd zouden we kunnen trachten een zoodanige waarde voor K_{II} , tusschen de boven-

¹⁾ Z. physik. Chem. **42**, 577 (1903).

²⁾ J. Chem. Soc. **81**, 456 (1902).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. **48**, 1869 (1926).

genoemde grenzen, te vinden, dat het daarmee berekende E. G. V. van de oplossing overeenstemt met het experimenteel gevonden E. G. V.

Zooals echter bekend is, kan men het E. G. V. van een oplossing van eenige electrolyten niet zonder meer additief berekenen uit het E. G. V. van de oplossing van elk der electrolyten afzonderlijk.

Teneinde tenminste een enigszins quantitatieven indruk te krijgen van den invloed, dien de ionen van verschillende electrolyten op elkaars bewegelijkheden uitoefenen, onderzochten we het E. G. V. van een systeem van opgeloste electrolyten, dat zooveel mogelijk overeenkwam met het systeem HCl-CaSO_4 , zonder dat daarin een storing door het HSO_4' -evenwicht kon optreden.

We kozen daartoe het systeem KCl-CaSO_4 . Van oplossingen, die verschillende hoeveelheden KCl en CaSO_4 bevatten, bepaalden we het E. G. V. en we gingen nu na of we ook het E. G. V. van deze oplossingen op een of andere wijze konden berekenen. Daartoe was natuurlijk noodig een vrij nauwkeurige kennis van de aequivalente bewegelijkheden van de verschillende ionen. De bewegelijkheden van de Ca^{++} - en SO_4^{--} -ionen kunnen we bij elke concentratie door interpolatie resp. extrapolatie vinden uit de waarden voor het aequivalent geleidingsvermogen, die in Tabel 1 zijn gegeven.

De bewegelijkheden van het K' - en het Cl' -ion in KCl -oplossingen van verschillende concentraties zijn vrij nauwkeurig bepaald door LORENZ, MICHAEL en NEU¹⁾.

¹⁾ Z. anorg. Chem. **116**, 45, 161 (1921).

De door hen gevonden waarden worden in Tabel 14 gegeven.

Tabel 14.
Aequivalente Bewegelikheden van het K^+ - en het Cl^- -ion
in KCl-oplossingen bij $25^\circ C$.

gr. aeq. KCl/L.	B_{K^+}	B_{Cl^-}
0.000	74.7	75.8
0.0039	70.8	74.1
0.0078	69.5	73.2
0.0156	67.9	72.0
0.0312 ⁵	65.6	70.7
0.0625	63.1	69.2
0.1250	60.4	67.8

In de kolommen 1 en 2 van Tabel 15 zijn de concentraties aan KCl resp. $CaSO_4$ gegeven van de oplossingen, waarvan we het E. G. V. bepaalden. In kolom 3 vindt men de waarde van het E. G. V., berekend door additie van het E. G. V. van de KCl-oplossingen en het E. G. V. van de $CaSO_4$ -oplossingen.

De cijfers in kolom 4 vermeld, zijn berekend door voor KCl resp. $CaSO_4$ de bewegelikheden te nemen, die deze electrolyten zouden vertoonen, indien ze elk voor zich tot een concentratie aanwezig waren, gelijk aan de totale electrolytconcentratie.

In kolom 5 hebben we voor de bewegelikheden waarden genomen, die juist midden tusschen de bewegelikheden,

die in kolom 3 en 4 voor de berekening hebben dienst gedaan, in liggen.

De waarden voor de bewegelijkheden bij de verschillende concentraties zijn berekend door grafische interpolatie resp. extrapolatie van de in Tabel 1 en Tabel 14 gegeven cijfers. Van elke KCl-CaSO₄-concentratie werden 3 verschillende oplossingen gemaakt. De waarden van het E. G. V. van deze oplossingen verschilden onderling ten hoogste 1.5‰. In kolom 6 zijn de gemiddelden van deze experimenteele waarden gegeven.

Tabel 15.

Electrisch Geleidingsvermogen van KCl—CaSO₄-oplossingen bij 25°.00 C.

gr. aeq. KCl/L.	gr. aeq. CaSO ₄ /L.	Berekend E. G. V.			Ge- vonden E.G.V.
1.	2.	3.	4.	5.	6.
0.01	0.01	2319	2176	2248	2260
0.02	0.02	4346	4076	4211	4219
0.03	0.03	6275	5905	6080	6072
0.01	0.03	3596	3414	3505	3531
0.05	0.01	7581	7261	7421	7397
0.03	0.01	4998	4738	4868	4871

Zooals uit de kolommen 5 en 6 blijkt, stemmen de waarden voor het E. G. V., berekend door middel van de „gemiddelde bewegelijkheden” zeer goed overeen met de experi-

menteel gevonden waarden. De verschillen zijn op een enkel geval na veel kleiner dan 0.5 %.

Deze goede overeenstemming leidde ons er toe, te trachten op soortgelijke wijze uit het E. G. V. van de verschillende HCl-CaSO₄-oplossingen de waarde van K_{II} voor elk van die oplossingen te berekenen. Daartoe gingen we als volgt te werk:

Voor een oplossing, die een bepaalde concentratie aan HCl en CaSO₄ had, namen we een waarde van K_{II} aan (tusschen 0.02 en 0.05). Met behulp van deze K_{II} berekenden we de concentraties der verschillende ionen in de oplossing, dat zijn de ionen: H⁺; Cl⁻; SO₄²⁻; Ca²⁺; HSO₄⁻.

Daarna werd de som der aequivalent-concentraties der ionen (c) bepaald.

Uit de waarden van Tabel 1 en 13 berekenden we door grafische interpolatie — resp. extrapolatie — de aequivalente bewegelijkheden, die de verschillende ionen zouden hebben als ze alleen ¹⁾ in de oplossing aanwezig waren (A_1 ; B_1 enz.). Op dezelfde wijze werden de aequivalente bewegelijkheden berekend, die de verschillende ionen zouden hebben als ze elk voor zich — met hun tegengesteld geladen ion — in een concentratie $\frac{1}{2} c$ in de oplossing aanwezig waren (A_2 ; B_2 enz.). Uit deze waarden berekenden we de „gemiddelde bewegelijkheden” voor elk ion, dus $\frac{A_1 + A_2}{2}$, $\frac{B_1 + B_2}{2}$ enz.

Door deze waarde met de concentratie van het beschouwde ion te vermenigvuldigen, vonden we dus het deel van het E. G. V., dat op rekening van dat ion komt.

¹⁾ D.w.z. te zamen met het ion waarmee ze, afgezien van de electrolytische dissociatie, vereenigd zijn.

Door sommatie van deze E. G. V.-waarden van alle ionen werd dan het E. G. V. van de oplossing gevonden.

K_{II} werd nu zoodanig gekozen, dat de berekende en de gevonden waarden van het E. G. V. zoo goed mogelijk overeenstemden. Ter verduidelijking geven we hieronder de uitgewerkte berekening voor een willekeurig geval (Tabel 17, no. 14).

We veronderstellen, dat in een oplossing, die per L. 0.042 gr. aeq. HCl en 0.01 gr. aeq. CaSO_4 bevat, het HSO_4' -ion tot een concentratie van x gr. aeq./L. aanwezig is; dan geldt volgens (25):

$$(28) \quad K_{II} = \frac{(0.042 - x)(0.005 - x)}{x}$$

Nemen we nu voor K_{II} de waarde 0.020 aan, dan kunnen we met behulp van (28) de concentraties der verschillende ionen in de oplossing berekenen. Deze zijn in kolom 2a van Tabel 16 gegeven. In kolom 2b zijn voor elk ion de „gemiddelde bewegelijkheden” gegeven. De waarden van kolom 2c geven het E. G. V. (in 10^{-6} rec. ohms.), dat onder deze omstandigheden op rekening van elk ion komt.

Zooals op pag. 88 nader wordt besproken, heeft een niet te groote verschuiving in de waarden der bewegelijkheden slechts zeer geringen invloed op de berekende waarde van het E. G. V. In de kolommen 3a, 3b en 3c worden de overeenkomstige waarden gegeven, berekend met een K_{II} -waarde van 0.025, terwijl in de kolommen 4a, 4b en 4c die waarden, berekend met een K_{II} -waarde van 0.023, vermeld worden.

Door de verschillende cijfers van de kolommen 2c, resp. 3c, resp. 4c op te tellen, vinden we het E. G. V. van de op-

Tabel 16.

Berekening van het Electriscb Geleidingsvermogen van een Oplossing, die per Liter 0.042 gr. aeq. HCl en 0.010 gr. aeq. CaSO_4 bevat.

Concentraties.			
Ionen 1	$K_{II} = 0.020$ 2a	$K_{II} = 0.025$ 3a	$K_{II} = 0.023$ 4a
H'	0.0387	0.0390	0.0389
Cl'	0.0420	0.0420	0.0420
Ca ^{..}	0.0100	0.0100	0.0100
SO ₄ "	0.0034	0.0040	0.0038
HSO ₄ '	0.0033	0.0030	0.0031
	$\frac{1}{2} c = 0.0487$	$\frac{1}{2} c = 0.0490$	$\frac{1}{2} c = 0.0489$
Gemiddelde Bewegeljkheden			
Ionen	$K_{II} = 0.020$ 2b	$K_{II} = 0.025$ 3b	$K_{II} = 0.023$ 4b
H'	332.8	332.7	332.7
Cl'	67.0	67.0	67.0
Ca ^{..}	33.5	33.5	33.5
SO ₄ "	49.3	48.6	48.9
HSO ₄ '	49.4	49.7	49.5
E. G. V.			
Ionen	$K_{II} = 0.020$ 2c	$K_{II} = 0.025$ 3c	$K_{II} = 0.023$ 4c
H'	12879	12972	12942
Cl'	2814	2814	2814
Ca ^{..}	335	335	335
SO ₄ "	165	194	186
HSO ₄ '	163	149	154
	16356	16464	16431

Tabel 17.

Waarden voor K_{II} .

Concentratie HCl: 0.010 gr. aeq./L.					
gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$	K_{II}	E.G.V. ber.	E.G.V. gev.	Γ	$X = \frac{K_{II}}{10^{\sqrt{\Gamma}}}$
1	2	3	4	5	6
0.010	0.022	4436	4426	0.0544	0.013
0.020	0.028	4820	4818	0.0912	0.014
0.030	0.034	5220	5221	0.1294	0.015
0.036	0.036	5470	5442	0.1522	0.015

Concentratie HCl: 0.020 gr. aeq./L.

gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$	K_{II}	E.G.V. ber.	E.G.V. gev.	Γ	$X = \frac{K_{II}}{10^{\sqrt{\Gamma}}}$
0.010	0.022	8154	8139	0.0714	0.012
0.020	0.029	8285	8278	0.1056	0.014
0.030	0.034	8506	8492	0.1414	0.014
0.040	0.037	8732	8732*	0.1779	0.014

Concentratie HCl: 0.030 gr. aeq./L.

gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$	K_{II}	E.G.V. ber.	E.G.V. gev.	Γ	$X = \frac{K_{II}}{10^{\sqrt{\Gamma}}}$
0.010	0.023	11900	11929*	0.0892	0.012
0.020	0.029	11846	11872*	0.1212	0.013
0.030	0.035	11916	11942	0.1556	0.014
0.040	0.040	12073	12047	0.1910	0.014 ⁵
0.045	0.041 ⁵	12129	12119	0.2088	0.014 ⁵

Concentratie HCl: 0.042 gr. aeq./L.

gr. aeq. CaSO ₄ /L.	K _{II}	E.G.V. ber.	E.G.V. gev.	Γ	$X = \frac{K_{II}}{10^{\sqrt{\Gamma}}}$
0.010	0.023	16431	16417*	0.1116	0.011
0.020	0.029	16213	16209*	0.1420	0.012
0.030	0.035	16096	16137	0.1740	0.013
0.040	0.040	16125	16116*	0.2080	0.014
0.050	0.044	16162	16140	0.2422	0.014

Concentratie HCl: 0.06 gr. aeq./L.

gr. aeq. CaSO ₄ /L.	K _{II}	E.G.V. ber.	E.G.V. gev.	Γ	$X = \frac{K_{II}}{10^{\sqrt{\Gamma}}}$
0.010	0.023	23208	23169	0.1458	0.010
0.020	0.029	22804	22840	0.1740	0.011
0.030	0.035	22568	22576	0.2044	0.012
0.040	0.041	22390	22389	0.2364	0.013
0.050	0.044	22232	22240*	0.2684	0.013

Concentratie HCl: 0.10 gr. aeq./L.

gr. aeq. CaSO ₄ /L.	K _{II}	E.G.V. ber.	E.G.V. gev.	Γ	$X = \frac{K_{II}}{10^{\sqrt{\Gamma}}}$
0.010	0.023	38223	38259	0.2240	0.008
0.020	0.029	37572	37608	0.2496	0.009
0.030	0.037	37096	37106	0.2776	0.011
0.040	0.041	36615	36601	0.3058	0.011 ⁵
0.050	0.045	36204	36185	0.3350	0.012

lossing indien K_{II} resp. de waarden 0.020, 0.025 en 0.023 had.

Door interpolatie met behulp van (26) van de experimenteel gevonden waarden van Tabel 13 blijkt het E. G. V. van de oplossing 0.016417 rec. ohms. te zijn. Dit cijfer sluit dus verreweg het best aan bij de E. G. V.-waarde, berekend met behulp van een K_{II} -waarde van 0.023. Op deze wijze hebben we voor een aantal oplossingen met verschillend CaSO_4 - en HCl -gehalte de waarden voor K_{II} berekend. Deze worden in Tabel 17 kolom 2 vermeld. In de eerste kolom van deze tabel geven we de concentratie van de oplossingen aan CaSO_4 in gr. aeq./L.; kolom 3 geeft de waarden voor het E. G. V. van de oplossing in 10^{-6} rec. ohms, berekend met behulp van de in kolom 2 gegeven waarden voor K_{II} .

In kolom 4 worden de experimenteel bepaalde waarden van het E. G. V. der oplossingen vermeld (zie Tabel 12). Voor zoover bij de beschouwde CaSO_4 -concentraties geen directe metingen zijn uitgevoerd, werd het E. G. V. door interpolatie van de in Tabel 12 gegeven waarden berekend. Dit is in Tabel 17 aangegeven door achter het E. G. V.-cijfer van kolom 4 een sterretje te plaatsen.

Tenslotte geven we in kolom 5 de waarden voor de ionale concentratie Γ (gedefinieerd op pag. 25).

Door voor de verschillende oplossingen verschillende waarden van K_{II} — die overigens vrijwel allen in het gebied van de door andere onderzoekers gevonden K_{II} -waarden liggen — aan te nemen, zijn we dus, zooals uit Tabel 17 blijkt, in staat het E. G. V. van CaSO_4 - HCl -oplossingen te berekenen met een nauwkeurigheid van $\pm 2\%$.

Zoowel de toeneming van het E. G. V. met de CaSO_4 -concentratie bij geringe HCl-concentratie, als het afnemen ervan met toenemende CaSO_4 -concentratie bij het hoogste HCl-gehalte kunnen we op deze wijze volkomen quantitatief berekenen. Ook het optreden van een betrekkelijk scherp minimum in de kromme, die de afhankelijkheid van het E. G. V. van de CaSO_4 -concentratie geeft in oplossingen, die 0.03 n. aan HCl zijn, komt evenals het voorkomen van het zeer vlakke minimum in de kurve voor 0.042 n. HCl zeer duidelijk te voorschijn.

In Tabel 18 vindt men de verschillende K_{II} -waarden meer overzichtelijk naar hun afhankelijkheid van de HCl- en de CaSO_4 -concentratie gerangschikt.

Bij een nadere beschouwing van deze tabel valt onmiddellijk een merkwaardige bijzonderheid op:

Tabel 18.

Waarden voor K_{II} .

Gr. aeq. HCl/L.	Gr. aeq. CaSO_4 /L.				
	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
0.01	0.022	0.028	0.034	—	—
0.02	0.022 ⁵	0.029	0.034	0.037	—
0.03	0.023	0.029	0.035	0.040	—
0.042	0.023	0.029	0.035	0.040	0.044
0.06	0.023	0.029	0.035	0.041	0.044
0.10	0.023	0.029	0.037	0.041	0.045

Tot vrij hoge HCl-concentratie is K_{II} praktisch onafhankelijk van deze. K_{II} neemt daarentegen vrij regelmatig toe met stijgende CaSO_4 -concentratie.

Volgens de moderne theorie over sterke electrolyten zou voor het evenwicht $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ de volgende betrekking moeten gelden:

$$(29) \quad K'_{II} = \frac{f_{\text{H}}[\text{H}^+] \cdot f_{\text{SO}_4}[\text{SO}_4^{--}]}{f_{\text{HSO}_4} \cdot [\text{HSO}_4^-]} = \frac{f_{\text{H}} \cdot f_{\text{SO}_4}}{f_{\text{HSO}_4}} \cdot K_{II}$$

waarin de f 's de activiteitscoëfficiënten van de verschillende ionen voorstellen.

K'_{II} zou dan een van de concentratie onafhankelijke konstante moeten zijn.

Uit (29) volgt:

$$(30) \quad K_{II} = K'_{II} \cdot \frac{f_{\text{HSO}_4}}{f_{\text{H}} \cdot f_{\text{SO}_4}}$$

Zooals we reeds in Hoofdstuk II opmerkten, is $-\log f$ evenredig met $\sqrt{I}$ (7). Als we dus aannemen, dat de andere grootheden van welke de f 's afhankelijk zijn, geen functies van de concentraties zijn, gaat (30) over in:

$$(31) \quad K_{II} = K'_{II} \cdot 10^{\sqrt{I}} \times \text{konstante}$$

of

$$(32) \quad \frac{K_{II}}{10^{\sqrt{I}}} = X = \text{konstant.}$$

In kolom 7 van Tabel 17 zijn nu de verschillende waarden voor X gegeven. Inderdaad blijken de waarden van deze X over het geheele onderzochte concentratiegebied

(van $\Gamma = 0.05$ tot $\Gamma = 0.33$) slechts te varieeren tusschen 0.011 en 0.015 — met drie uitzonderingen voor de hoogste HCl-concentratie en het geringste gehalte aan CaSO_4 — hoewel de K_{II} -waarden een gebied van 0.022 tot 0.045 bestrijken. Evenals NOYES en SHERRILL¹⁾ (zie pag. 70) vinden we dus, door het evenwicht $\text{H}^+ + \text{SO}_4'' \rightleftharpoons \text{HSO}_4'$ van het standpunt van de theorie van DEBIJE en HÜCKEL te beschouwen een veel kleinere afhankelijkheid van de tweede dissociatie-konstante van H_2SO_4 van de concentraties, terwijl bovendien de door ons berekende waarde (0.011—0.015) zeer goed overeenstemt met de door hen langs anderen weg en voor een deel bij andere concentraties gevonden waarde (0.011—0.015). Dat X niet een geheel van de concentraties onafhankelijke konstante is, wordt natuurlijk veroorzaakt door het feit, dat in de hoogere concentraties de logaritmen der aktiviteitscoëfficiënten niet meer lineair evenredig zijn met $\sqrt{\Gamma}$ (zie formule (8) pag. 24). Inderdaad blijkt de X voor de lagere Γ -waarden en speciaal voor de lagere zuurconcentraties vrijwel konstant (0.014) te zijn. In Tabel 11 pag. 57 zijn met behulp van deze K_{II} -waarden de $\sqrt{\Gamma}$ - en de $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ -waarden voor verschillende aan CaSO_4 verzadigde HCl-oplossingen berekend. Een aantal van deze K_{II} -waarden zijn, zooals blijkt uit Tabel 17, direct uit de waarden voor het E. G. V. afgeleid. Voor de verzadigde oplossingen, waarvan de E. G. V. waarden niet bepaald zijn, is de K_{II} , door een eenvoudige extrapolatie van de K_{II} -waarden van Tabel 18 berekend; dit is zeker geoor-

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **48**, 1869 (1926).

loofd daar, zooals we boven reeds opmerkten, de K_{II} slechts zeer langzaam met de zuurconcentraties en vrij regelmatig met de CaSO_4 -concentratie toeneemt.

Daar de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in H_2SO_4 -oplossingen praktisch onafhankelijk is van de H_2SO_4 -concentratie (steeds ± 0.03 gr. aeq. $\text{CaSO}_4/\text{L.}$) behoeven we voor de

berekening van Γ en $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ in deze oplossing slechts te letten op de geringe verandering van K_{II} met de zuurconcentratie.

Zooals een beschouwing van Tabel 10 leert, hebben we in dit geval voor K_{II} waarden aangenomen, die overeenkomen met de K_{II} -cijfers van de vierde kolom van Tabel 18 (conc. $\text{CaSO}_4 = 0.03$ gr. aeq./L.).

We zijn dus in staat geweest uit de waarden van het E. G. V. van $\text{CaSO}_4\text{-HCl}$ -mengsels de tweede dissociatiekonstante van H_2SO_4 te berekenen. Werden deze K_{II} -waar-

den gebruikt om de $\sqrt{\Gamma}$ resp. de $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ van aan

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verzadigde HCl - resp. H_2SO_4 -oplossingen te berekenen, dan bleek tusschen deze beide grootheden eenzelfde lineaire betrekking te bestaan, als we gevonden hebben bij het onderzoek van de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in zoutoplossingen. Met behulp van de door ons afgeleide K_{II} -waarden, kunnen we dus niet alleen het E. G. V. van $\text{CaSO}_4\text{-HCl}$ -oplossingen berekenen, maar ook kunnen we met behulp daarvan een te verwachten lineaire

betrekking tusschen $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ in aan CaSO_4 ver-

zadigde H_2SO_4 - en HCl -oplossingen weergeven. Bovendien bleek K_{II} vrijwel lineair evenredig te zijn met $10^{\sqrt{T}}$, zooals uit de theorie zou volgen.

In het volgende hoofdstuk wordt nog een derde controle op onze K_{II} -waarden besproken.

We kunnen hierbij nog opmerken, dat, als voor de bewegelijkheden van de verschillende ionen een iets andere waarde aangenomen wordt, de absolute waarden van K_{II} met een zeer klein bedrag kunnen toe- of afnemen; de onderlinge verhouding van die waarden blijft echter dezelfde.

HOOFDSTUK VI.

METINGEN VAN WATERSTOFIONENCONCENTRATIES.

In verband met de in het vorige hoofdstuk gegeven beschouwingen over het evenwicht $H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^-$ kwam het ons noodzakelijk voor, na te gaan of de H^+ -ionenconcentratie in de aan gips verzadigde HCl- en H_2SO_4 -oplossingen werkelijk die waarde heeft, welke we met behulp van de door ons afgeleide K_H -waarden berekend hebben.

Daartoe moesten de p_H -waarden van die oplossingen gemeten worden. Deze p_H -metingen werden verricht met de chinhydron-electrode ¹⁾. We bereidden het chinhydron door aequivalente hoeveelheden omgekristalliseerd chinon en hydrochinon in alcohol op te lossen, deze oplossingen te mengen en het mengsel in gedestilleerd water uit te gieten.

Het afgescheiden chinhydron werd afgezogen, uitgewassen met gedestilleerd water en aan de lucht gedroogd.

Als standaard-electrode gebruikten we een met chinhydron verzadigd mengsel van SÖRENSEN ²⁾ (0.09 n. KCl + 0.01 n. HCl). Dit werd dagelijks versch bereid door 25 cc. van een 0.18 n. KCl-oplossing met 25 cc. van een 0.02 n. HCl-oplossing te mengen en dit te schudden in den thermostaat met overmaat chinhydron. Door uit te gaan van verschillende 0.18 n. KCl-oplossingen en 0.02 n. HCl-oplossingen en de daaruit gemaakte standaardmengsels tegen

¹⁾ Voor literatuur over het gebruik van de chinhydron-electrode zie KOLTHOFF, Chem. Weekblad **22**, 337 (1925).

²⁾ Z. physik. Chem. **53**, 429 (1905).

Z. Elektrochem. **58**, 389 (1911).

elkaar te meten, werd geconstateerd, dat dit standaardmengsel een volkomen reproduceerbaren p_H had.

Bij de metingen werden de oplossingen gebracht in uitgestoomde groote reageerbuisen van Jena-glas, die gesloten werden met een driemaal doorboorde gummistop. In de boringen werden resp. een kwikbuisje met platina netje volgens KOLTHOFF, een verwisselbare agar-agar-KCl-hevel en een glazen buisje, dat door een gummislangetje met klemkraan kon worden afgesloten, geplaatst.

Als verbindingselectrolyten werden gebruikt oplossingen, die 3.5 n. resp. 1.75 n. aan KCl waren en die bovendien 2% agar-agar bevatten.

De diffusiepotentiaal werd geëlimineerd volgens de door BJERRUM¹⁾ aanbevolen methode.

Als p_H van het standaardmengsel namen we de waarde aan van SÖRENSEN nl. 2.038.

De metingen werden verricht met een potentiometer type K van LEEDS en NORTHRUP, die aflezingen tot in 0.01 millivolt toestond; als nulinstrument gebruikten we een galvanometer volgens MOLL.

De E. M. K. werd vergeleken met eenige door ons samengestelde Weston-normaalelementen.

Het Cd-gehalte van het amalgaam van deze elementen bedroeg 8 gewichtsprocenten. De E. M. K. van deze elementen bedraagt bij 25.°00 C. 1.0181 Volt.

Van deze elementen werden er drie in den thermostaat gebracht en ter onderlinge controle bij iedere p_H -bepaling tegen elkaar gemeten. De grootste afwijking in E. M. K.,

¹⁾ Z. physik. Chem. **53**, 429 (1905).

Z. Elektrochem. **58**, 389 (1911).

die de gebruikte elementen onderling vertoonden bedroeg 0.10 millivolt, terwijl het onderlinge verschil in E. M. K. gedurende het geheele onderzoek slechts enkele honderdsten millivolts wisselde.

Het maken van de aan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verzadigde oplossingen is in Hoofdstuk IV beschreven. De verzadigde oplossing werd van de overmaat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ afgeschonken en met overmaat chinhydron geschud. We constateerden, dat door dit oplossen van chinhydron in de verzadigde oplossing van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$, de oplosbaarheid van het gips niet noemenswaard werd veranderd. Op de bovenbeschreven wijze werd nu de p_{H} van de oplossing bepaald, eerst met den 3.5 n. KCl-agar, daarna met den 1.75 n. KCl-agar hevel. Van een bepaalde HCl-, resp. H_2SO_4 -concentratie werden steeds ten minste drie verschillende oplossingen gemeten.

Het onderling verschil in E. M. K. van deze oplossingen, gemeten tegen het standaardmengsel van SÖRENSEN, bedroeg ten hoogste 0.15 millivolt.

De uitkomsten van deze H^+ -ionenconcentratie-metingen zijn in de kolommen 3 en 6 van Tabel 19 vermeld. In de kolommen 2 en 5 worden de concentraties der H^+ -ionen gegeven, zooals we ze op de in Hoofdstuk V aangegeven wijze hebben berekend.

Deze waarden komen overigens ook in de Tabellen 10 en 11 van pag. 55 en 56 voor.

De overeenstemming tusschen de berekende en de gevonden waarden der H^+ -ionenconcentraties kan zeer goed genoemd worden. We moeten wel in aanmerking nemen, dat een quantitative overeenstemming niet verwacht mag worden, daar eenerzijds de waarden voor de bewegelijk-

Tabel 19.

H ⁺ -Ionenconcentraties van aan CaSO ₄ .2aq verzadigde HCl-oplossingen			H ⁺ -Ionenconcentraties van aan CaSO ₄ .2aq verzadigde H ₂ SO ₄ -oplossingen		
gr. aeq. HCl/L.	gr. aeq. H ⁺ /L. ber.	gr. aeq. H ⁺ /L. gev.	gr. aeq. H ₂ SO ₄ /L.	gr. aeq. H ⁺ /L. ber.	gr. aeq. H ⁺ /L. gev.
0.01	0.0070 ⁵	0.0068	0.01	0.0066	0.0066 ⁵
0.02	0.014 ⁴	0.014 ⁰	0.02	0.013 ⁰	0.013 ⁰
0.03	0.022 ¹	0.021 ³	0.03	0.019 ²	0.019 ²
0.04	0.030 ⁰	0.028 ⁴	0.04	0.025 ³	0.025 ⁴
0.05	0.037 ⁸	0.036 ¹	0.05	0.031 ¹	0.031 ⁶
0.06	0.045 ⁹	0.043 ³	0.06	0.037 ¹	0.037 ⁹
0.07	0.053 ⁹	0.051 ²	0.07	0.042 ⁸	0.043 ⁵
0.08	0.062 ¹	0.058 ²	0.08	0.048 ⁴	0.048 ⁰

heden, die we bij de berekening van K_H gebruikt hebben, niet geheel vaststaan, terwijl anderzijds den methoden ter bepaling van de p_H -waarden betrekkelijk groote onzekerheden aankleven, o.a. tengevolge van de onnauwkeurige eliminatie van den diffusiepotentiaal.

Met dezelfde K_H -waarden kunnen we dus het E. G. V. zoowel als de H⁺-ionenconcentraties van HCl-CaSO₄- resp. H₂SO₄-CaSO₄-oplossingen berekenen. Deze berekende waarden blijken dan binnen de proeffouten met de experimenteel gevonden waarden overeen te stemmen, terwijl tevens blijkt, dat bij gebruikmaking van die K_H -waarden de invloed van HCl en H₂SO₄ op de oplosbaarheid van gips volkomen analoog is aan den invloed van zouten op die oplosbaarheid.

SAMENVATTING.

We hebben den invloed van zouten en zuren in kleine concentraties op de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ nagegaan. (pag. 30—59) Geheel in overeenstemming met hetgeen de theorie van DEBIJE en HÜCKEL doet verwachten, hebben we een lineaire betrekking tusschen $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$ gevonden.

De hierbij optredende evenredigheidsfactor bedroeg ± 0.75 , terwijl hij volgens de theorie 1.41 zou zijn. (pag. 47)

Bij het onderzoek van de oplosbaarheid van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ in verdunde zuuroplossingen trad een complicatie op, doordat de SO_4'' -ionen van het gips met de H' -ionen van het zuur reageerden onder vorming van HSO_4' -ionen.

Uit waarden van het E. G. V. werd de tweede dissociatie-konstante (K_{II}) van H_2SO_4 berekend. Deze liet zich in aansluiting met de theorie van DEBIJE en HÜCKEL, goed voorstellen als product van een konstante en een functie van $\sqrt{\Gamma}$ (pag. 86). Werde dus K_{II} gebruikt bij de berekening

van $\sqrt{\Gamma}$ en $^{10}\log \sqrt{\frac{P'}{P}}$, dan bleek ook bij zuren eenzelfde lineaire betrekking tusschen deze grootheden te bestaan, als we bij zouten gevonden hadden (pag. 56).

Met behulp van deze K_{II} -waarden konden we tevens het verloop van het E. G. V. van oplossingen van HCl en CaSO_4

als functie van de CaSO_4 -concentratie quantitatief beschrijven (pag. 80—82). Deze E. G. V.-krommen vertoonden bij bepaalde HCl-concentraties een zeer vlak minimum (pag. 68).

Tenslotte werden deze K_{H} -waarden gecontroleerd door p_{H} -metingen aan met $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ verzadigde zuuroplossingen.

Hierbij werd een zeer bevredigende overeenstemming tusschen berekende en gevonden H^+ -ionen concentraties gevonden. (pag. 92).

STELLINGEN.

I.

Katalyse treedt op bij elke chemische reactie.

II.

Het is zeer onwaarschijnlijk, dat ons gehoororgaan in staat is ons tijdverschillen van de orde van 10^{-6} sec. te doen waarnemen.

Van SOEST en GROOT, *Physica* **9**, 111 (1929).

III.

De verklaring van het verschijnsel van MAJORANA, door MOESVELD gegeven, verdient de voorkeur boven die van SCHIRMANN.

Z. physik. Chem. A **140**, 423 (1929).

Physik. Z. **29**, 676 (1928).

IV.

De wijze, waarop TRAUBE en SIAR-HONG WANG gebruik maken van de theorie van LANGMUIR en HARKINS ter verklaring van het door hen waargenomen verschijnsel, is onjuist.

Z. physik. Chem. A **138**, 161 (1928).

V.

De theorie van INGOLD over de stabiliteit van ring-complexen berust op onjuiste veronderstellingen.

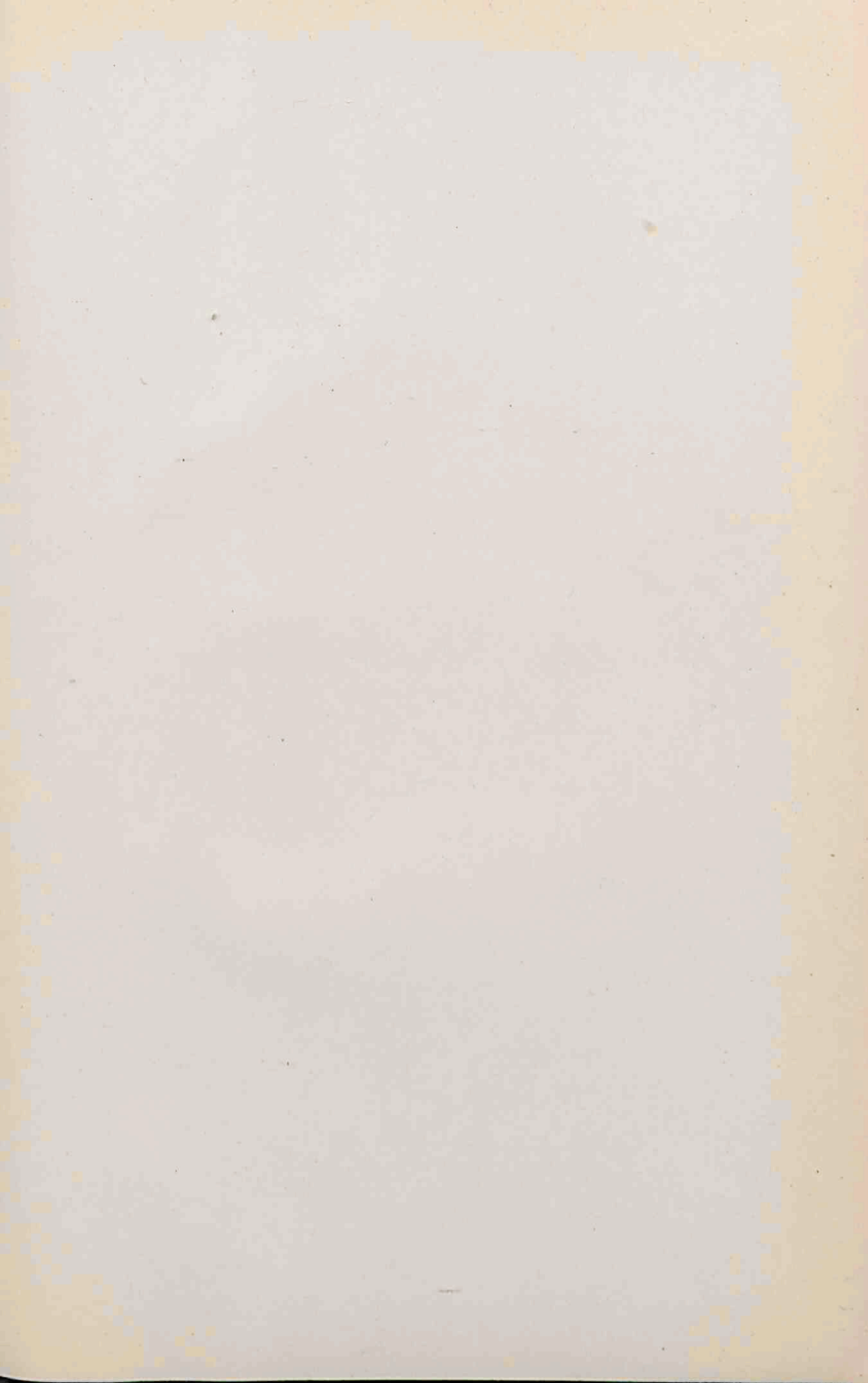
VI.

De verklaring van het tot stilstand komen van de photo-chemische reactie tusschen ferrichloride en oxaalzuur, door KORNFIELD gegeven, is zeer onwaarschijnlijk.

Z. Elektrochem. **34**, 598 (1928).

VII.

Het is in hooge mate wenschelijk, dat aanstaande physico-chemici kennis nemen van de moderne physische beschouwingen over den bouw van het atoom.



U
79