



De metastabiliteit der stof : praecipitatiereacties

<https://hdl.handle.net/1874/300060>

A. qu. 192. 1931

DE METASTABILITEIT
DER STOF
PRAECIPITATIEREACTIES

J. W. A. VAN HENGEL

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

DE METASTABILITEIT DER STOF PRAECIPITATIEREACTIES

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION
100 N. 4TH ST. NEW YORK 17, N.Y.

DATE
LIBRARY
BIBLIOTHECA

DE METASTABILITEIT DER STOF PRAECIPITATIEREACTIES

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
JHR. DR. B. C. DE SAVORNIN LOHMAN,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
RECHTSGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT
VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FA-
CULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP MAANDAG 8 JUNI 1931,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JAN WILLEM ARNOLD VAN HENGEL
GEBOREN TE ZUTPHEN

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN - UTRECHT - 1931

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

Het verschijnen van dit proefschrift schenkt mij de welkome gelegenheid een woord van dank te richten tot allen, die mij de voltooiing ervan hebben mogelijk gemaakt.

In het bijzonder U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, ben ik grooten dank verschuldigd voor hetgeen ik van U heb mogen leeren en ondervinden. De wijze, waarop Gij promovendi met raad en daad bijstaat, terwijl Gij hun daarnaast steeds een groote mate van persoonlijke vrijheid veroorlooft, maakt het werken onder Uw leiding tot een groot wetenschappelijk genoegen.

De jaren, als Uw assistent aan het VAN 'T HOFF-Laboratorium doorgebracht, hebben mij een sfeer van vriendschap en vrijheid doen kennen, waardoor deze tijd voor mij onvergetelijk zal zijn.

Dat ik Uw boeiende colleges heb mogen volgen, Hooggeleerde KRUYT, beschouw ik als een zeer groot voorrecht. Hiernaast zal ik mij steeds herinneren de buitengewoon heldere wijze, waarop Gij uit een betoog de zwakke en de belangrijke punten naar voren wist te brengen.

Weest Gij, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, overtuigd van mijn hartelijken dank voor hetgeen ik van U op college en practicum heb mogen leeren.

Hooggeleerde RUZICKA, de korte duur van Uw verblijf te Utrecht heeft niet belet, dat Uw inzichten op het gebied der organische chemie op mij grooten indruk hebben gemaakt. Wil daarvoor mijn oprechten dank aanvaarden.

Tot U, Hooggeleerde SCHOORL, wensch ik een woord van erkentelijkheid te richten voor de onder Uw leiding verworven kennis en voor de vriendelijke medewerking, welke ik steeds van U heb ondervonden.

Aan U, Hooggeleerde DE GRAAFF, heb ik groote verplichtingen voor de wijze, waarop Gij mij hebt ingeleid in een onderdeel mijner studie, waarvan de kennis mij tot zeer veel nut kan strekken.

Zeergeleerde STRENGERS, voor hetgeen ik van U op college en practicum geleerd heb, ben ik U zeer dankbaar.

Zeergeleerde MOESVELD, het is mij een groote voldoening hier een woord van dank tot U te mogen richten voor de onafgebroken medewerking, welke ik van U heb ondervonden.

Uw raadgevingen en opmerkingen hielpen mij steeds gevaarlijke klippen omzeilen, en hebben er aldus veel toe bijgedragen mijn onderzoek te doen slagen.

Wil ook Gij, Zeergeleerde KOLKMEIJER, overtuigd zijn van mijn groote erkentelijkheid. Indien niet Gij Uw bizonderen steun had toegezegd, zou ik er niet in geslaagd zijn dit onderzoek tot een goed einde te brengen.

De vriendschappelijke wijze, waarop Gij beiden mij van het eerste oogenblik af zijt tegemoet gekomen, zal ik nooit vergeten.

Tenslotte wil ik een woord van dank richten tot het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium voor de medewerking, welke ik steeds heb ondervonden.

INHOUD

Blz.

Inleiding en Doel van het Onderzoek	1
---	---

HOOFDSTUK I

De gebezigde Toestellen, Meetinstrumenten, Natuurconstanten en Preparaten.

a. Inleiding	8
b. De Calorimeter	9
c. Electriscbe Meetinstrumenten	13
d. Gebruikte Natuurconstanten	17
e. Gebruikte Preparaten	18

HOOFDSTUK II

Voorloopige Bepalingen.

a. Algemeene Opmerkingen	19
b. De nieuwe Roerder	21
c. Verdere Voorzorgsmaatregelen	23
d. Schema voor de Praecipitaties	25

HOOFDSTUK III

Gang en Berekening van een Proef.

I. Inleiding	27
--------------------	----

II.	Bepaling van de Praecipitatiewarmte van AgJ bij 20°.00 C. AgNO ₃ -oplossing wordt bij KJ- oplossing gevoegd.	Blz.
a.	Temperatuurstijging bij de Reactie	31
b.	Bepaling der Waterwaarde van het Mengsel in den calorimeter na afloop der reactie, langs electrischen weg.....	34
c.	Bepaling der Waterwaarde van het Mengsel in den calorimeter na afloop der reactie, door berekening	38
d.	Berekening der Praecipitatiewarmte	39
III.	Bepaling van de Verdunningswarmte van een 50 % AgNO ₃ -oplossing tot een 1 % AgNO ₃ - oplossing bij 20°.00 C.	40

HOOFDSTUK IV

Definitieve Bepalingen	44
------------------------------	----

HOOFDSTUK V

Praecipitaties onder toevoeging van geringe hoevee- heden Verontreiniging	52
--	----

HOOFDSTUK VI

Dilatometrisch onderzoek van AgJ-Neerslagen.	
a. Inleiding	58
b. Mètingen	62

HOOFDSTUK VII

Blz.

De Praecipitatie van BaCO_3 .

a. Inleiding	70
b. Eigen Metingen	75

HOOFDSTUK VIII

Dilatometrisch onderzoek van BaCO_3 -Neerslagen.

a. Inleiding	82
b. Metingen	84
c. Microscopisch onderzoek	86

HOOFDSTUK IX

Röntgenografisch onderzoek van BaCO_3 -Neerslagen. 90

Samenvatting.....	97
-------------------	----

INLEIDING EN DOEL VAN HET ONDERZOEK.

BERTHELOT constateerde bij zijn calorimetrische onderzoekingen een merkwaardig verschijnsel, dat door hem „Changements d'agrégation dans un corps amorphe” genoemd werd.

Dit verschijnsel deed zich voor bij verschillende praecipitatie-reacties en BERTHELOT beschrijft ¹⁾ het als volgt:

„Les changements successifs dans la constitution des corps sont bien plus marqués dans l'étude des précipités, question où le thermomètre fournit un moyen d'investigation qu'il serait difficile de remplacer.

La précipitation de l'iodure d'argent, par double décomposition opérée entre l'azotate d'argent et l'iodure de potassium, ne fournit pas tout d'abord la totalité de la chaleur dégagée pendant la formation du corps solide sous son état définitif.

Les changements successifs dans l'état du précipité sont très nettement manifestés par le thermomètre, quoiqu'ils se succèdent parfois si rapidement qu'on ne puisse guère en assigner de mesure individuelle.

Dans une expérience récente, exécutée à 13 degrés, et où les phases du phénomène ont été mieux marquées que dans mes précédents essais, KJ (1 éq. = 8 lit.) + AzO_6Ag (1 éq. = 2 lit.), j'ai observé que la chaleur dégagée pendant la première minute (intervalle de temps plus que suffisant pour établir l'équilibre de température entre la liqueur et le thermomètre convenablement agités)

¹⁾ Ann. chim.phys. (5) 4, 181 (1875).

BERTHELOT, Essai de Mécanique chimique, Paris, 1879, t. 2, pag. 185.

s'élevait seulement à + 23.1 Cal. Il a fallu trois ou quatre minutes pour atteindre + 26.5 Cal., valeur concordant avec mes anciennes observations (+ 26.9 Cal.)¹⁾. Au delà de ce temps, le thermomètre cesse de rien indiquer avec certitude, soit que les variations d'état aient cessé, soit plutôt qu'elles continuent à s'effectuer avec trop de lenteur pour être mesurées".

Nauwkeuriger geeft hij de data in een latere publicatie²⁾:

„Je vais reprendre cette étude, préciser les conditions du phénomène, ses limites et ses relations avec l'état antérieur des corps générateurs. L'ordre suivant lequel on mêle les liqueurs est ici fort important. L'iodure de potassium étant versé dans l'azotate d'argent, les états se succèdent si vite, que le thermomètre indique seulement l'état final, au bout du temps indispensable pour que cet instrument se mette en équilibre.

KJ (1 éq. = 2 lit.) versé dans AzO_6Ag (1 éq. = 8 lit.), à 11°, dégage : Après une demi-min. : + 26.9 ; + 26.8 ; + 26.9 Cal. (3 ess.)

Au contraire, AzO_6Ag (1 éq. = 2 lit.) versé dans KJ (1 éq. = 8 lit.) à 11°, la liqueur étant mélangée très vivement, a dégagé :

Après une demi-minute : + 21.06 Cal.

Après une minute : + 23.67 Cal.

Après une minute et demie : + 26.20 Cal.

Après deux minutes : + 26.72 Cal.

Le dernier chiffre représente une valeur identique avec + 26.9 Cal., si l'on tient compte des dilutions inégales, lesquelles représentent, d'après des expériences directes, + 0.16 Cal.

Ainsi l'état final des deux précipités étant le même, l'état initial de l'iodure d'argent peut varier de + 6.6

¹⁾ Ann.chim.phys. (5) 4, 160 (1875).

²⁾ Ann.chim.phys. (5) 29, 242 (1883).

Cal. ¹⁾; chiffre inférieur sans doute à celui que l'on observerait, si l'on pouvait saisir le précipité à l'instant même de sa formation."

We zien hieruit, dat de wijze van praecipitatie grooten invloed oefent op het calorisch effect der reactie.

Nu is, sinds BERTHELOT zijn proeven uitvoerde, de allotropie van AgJ een zekerheid geworden ²⁾ en we kunnen dan ook met vrij groote waarschijnlijkheid aannemen, dat in de door BERTHELOT beschreven proef in eerste instantie een metastabiele vorm neersloeg, die echter in den loop van 2 minuten gestabiliseerd werd.

Het is immers steeds meer gebleken, dat, indien we niet bijzondere voorzorgen nemen, de stoffen, welke we dagelijks in handen krijgen, bestaan uit mengsels van modificaties hiervan ³⁾. Zoo kunnen ook in 't bijzonder bij praecipitaties (kristallisaties) metastabiele vormen optreden. Van de tallooze gevallen wijzen we hier slechts op het geval van CaCO_3 , waar de wijze van praecipitatie grooten invloed oefent op den ontstaanden kristalvorm.

Merkwaardiger is echter in ons geval, dat deze metastabiele vorm slechts in het geval „ AgNO_3 bij KJ” optrad, dus indien tijdens de praecipitatie KJ in overmaat in de oplossing aanwezig is naast het zich vormende AgJ. Eenvoudigheidshalve schrijven we in het vervolg „ AgNO_3 bij KJ” en „KJ bij AgNO_3 ” voor de beide reacties.

Hier moet een invloed aan het werk zijn, die het ontstaan van metastabiel AgJ in de hand werkt, of stabilisatie hiervan tegengaat. Nu is onze kennis omtrent dergelijke invloeden zeer gering ⁴⁾, reden, waarom we ons ten doel stelden bovenstaande reactie te bestudeeren en de oorzaak der door BERTHELOT beschreven verschijnsels zoo mogelijk vast te stellen.

¹⁾ Dit moet + 5.6 Cal. zijn.

²⁾ Zie dissertatie W. J. D. VAN DOBBENBURGH, Utrecht, 1928.

³⁾ Zie ERNST COHEN, Physikalisch-Chemische Metamorphose, Leipzig, 1927.

⁴⁾ Ibidem, pag. 62.

Mochten deze inderdaad met zekerheid kunnen worden geconstateerd, dan zou daarmee het voorkomen van een tot dusverre onbekende modificatie van AgJ bewezen zijn.

Immers, van AgJ zijn tot nu toe met zekerheid bekend:

α -AgJ, stabiel tot 146° C., hexagonale kristalvorm.

β -AgJ, stabiel boven 146° C., regulaire kristalvorm.

γ -AgJ, stabiel bij hoge drukken en daarmee wisselende temperaturen, terwijl door VAN DOBBENBURGH ¹⁾ aanwijzingen zijn gekregen voor het bestaan van een δ -AgJ; dit laatste eveneens met regulieren kristalvorm. De aanwijzingen van VAN DOBBENBURGH zijn door een gemeenschappelijk röntgenografisch onderzoek van KOLKMEIJER, VAN DOBBENBURGH en BOEKENOOGEN ²⁾ bevestigd.

Hun bleek, dat bij kamertemperatuur een hexagonaal en een kubisch AgJ kunnen voorkomen, welke vormen eenzelfde dichtheid bij kamertemperatuur bezitten. Het laatste, betreffende AgJ, uitgevoerde onderzoek is dat van BLOCH en MÖLLER ³⁾, dat een volkomen bevestiging is van het onderzoek van KOLKMEIJER en medewerkers.

Wat ons nu bijzonder interesseert, is het energetisch verband tusschen deze vormen; hiervan is dat tusschen α - en β -AgJ door verschillende onderzoekers bepaald.

BELLATI en ROMANESE ⁴⁾ vonden voor de overgangswarmte een waarde van 1470 gr. cal. per mol., MALLARD en LE CHATELIER ⁵⁾ een bedrag van 1600 gr. cal. per mol. Beide cijfers zijn echter twijfelachtig geworden, sinds men weet, dat zij aan physisch onzuivere preparaten kunnen zijn bepaald.

¹⁾ Dissertatie Utrecht, 1928.

²⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **37**, 481 (1928).

³⁾ Z. physik. Chem. (A) **152**, 245 (1931).

⁴⁾ Atti ist. Veneto (6) **1**, 1043 (1882).

⁵⁾ Compt.rend. **97**, 102 (1883).

VAN DOBBENBURGH ¹⁾ berekende voor fysisch en chemisch zuivere preparaten de waarden 1480 en 1492 gr. cal. per mol., terwijl COHEN en JOSS langs electrischen weg 1270 gr. cal. per mol. vonden ²⁾. Dit zijn echter steeds waarden, welke ver beneden het, door BERTHELOT gevonden, bedrag van 5600 cal. per mol. blijven.

Van de overgangswarmte van γ - in α -AgJ wordt door TAMMANN ³⁾ uit zijn grafieken voorspeld, dat deze een zeer kleine waarde zal hebben, terwijl VAN DOBBENBURGH ook voor het δ -AgJ moet aannemen, dat dit zich weinig in energie-inhoud van α -AgJ onderscheidt. Mocht het ons dus gelukken het effect van BERTHELOT te reproduceeren, dan zou hiermede het bestaan van een nog onbekende AgJ-modificatie vaststaan.

Behalve door BERTHELOT is de praecipitatie van AgJ onderzocht door JULIUS THOMSEN ⁴⁾. Hij voegt bij elkaar 1/12 mol. van oplossingen KJ. 200 aq. en AgNO₃. 400 aq. bij 18° C. en vindt als warmte-effect gemiddeld 26440 gr. cal. per mol. De menging geschiedde hier door de KJ-oplossing bij de AgNO₃-oplossing te voegen; bijzonderheden omtrent waargenomen vertragingen in de temperatuurstijging vermeldt hij niet.

In dezelfde volgorde worden de KJ- en AgNO₃-oplossingen gemengd bij het jongste onderzoek over de praecipitatie-warmte van AgJ door LANGE en SHIBATA ⁵⁾. Ook zij nemen tijdens de reactie niets bijzonders waar, doch onderzoeken het neergeslagen AgJ op metastabiele vormen door het in KCN op te lossen en het hierbij optredende warmte-effect te vergelijken met dat, hetwelk optreedt, indien bij kamertemperatuur stabiel AgJ in KCN wordt opgelost. Ze vinden hiertusschen een gering ver-

¹⁾ Dissertatie Utrecht, 1928, pag. 82.

²⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **36**, 980 (1927).

³⁾ Z. physik. Chem. **75**, 733 (1911).

⁴⁾ Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, **3**, 378 (1884).

⁵⁾ Z. physik. Chem. (A) **149**, 465 (1930).

schil, dat echter binnen de proeffouten valt (20 gr. cal. per mol.).

Toen in den loop van ons onderzoek was gebleken, dat wij, werkend met de moderne hulpmiddelen waarover de calorimetrie beschikt, het door BERTHELOT beschreven merkwaardig verschijnsel niet konden reproduceeren, hebben wij een anderen weg ingeslagen, die ons in staat stelde eventueele kleine thermische effecten aan het licht te brengen.

Deze bestond hierin, dat we allereerst er voor zorgden, dat zoowel de concentraties van de KJ-oplossing als die van de AgNO_3 -oplossing in alle proeven geheel dezelfde waren en verder, dat wij de bij die concentraties optredende verdunningswarmten nauwkeurig vastlegden, zoodat het nu niet slechts mogelijk werd het praecipitatieproces bij alle proeven op dezelfde wijze te doen plaats hebben, maar tevens de reacties in alle onderdeelen met elkaar te vergelijken.

Toen dit deel van het onderzoek achter den rug was, werd de invloed nagegaan der toevoeging van enkele verontreinigingen; de aard dezer verontreinigingen werd bepaald door gegevens op ander gebied hiermede gevonden.

Hierna werd overgegaan tot wat we zouden willen noemen het tweede deel van ons onderzoek. Dit bestond hierin, dat in plaats van AgJ nu gepraecipiteerd werd BaCO_3 door samenbrengen van Na_2CO_3 - en BaCl_2 -oplossingen.

De reden van onze keus was de volgende: van BaCO_3 zijn verschillende modificaties bekend ¹⁾, terwijl de overgangswarmte van deze modificaties in een veel gunstiger verhouding tot de praecipitatiewarmte van BaCO_3 uit Na_2CO_3 - en BaCl_2 -oplossingen staat ²⁾.

Wij bedoelen hiermede het volgende: het warmte-effect

¹⁾ Zie Hoofdstuk VII.

²⁾ Ibidem.

der reactie tusschen AgNO_3 en KJ is, zooals we zooeven zagen, ongeveer 26900 gr. cal. per mol., terwijl de eenige, momenteel bekende overgangswarmte, n.l. die van β - in α - AgJ , ongeveer 1400 gr. cal. per mol. bedraagt.

Van de reactie tusschen Na_2CO_3 en BaCl_2 zijn tot nu toe voor deze grootheden resp. de waarden 1250 gr. cal. en 3750 gr. cal. per mol. gevonden.

In het eerste geval bedraagt de overgangswarmte dus ruim 5 % van de reactiewarmte, in het laatste is zij drie maal zoo groot als de reactiewarmte.

Treedt dus in dit geval in eerste instantie een metastabiele vorm op, dan zal de kans, dat de thermometer ons dit doet zien, veel grooter zijn.

Hierbij moeten we opmerken, dat praecipitatie van een *mengsel* der modificaties deze kans weer verkleint.

De verhouding voor het geval BaCO_3 blijft dan toch veel gunstiger dan in het geval van AgJ .

Het onderzoek wees uit, dat praecipitatie van een metastabiel BaCO_3 zeer waarschijnlijk was; hierna werd nagegaan of ook langs anderen weg tot hetzelfde kon worden besloten.

Hiertoe werden versch gevormde BaCO_3 -neerslagen microscopisch en dilatometrisch onderzocht (dit laatste in vergelijking met AgJ -neerslagen). Bij deze laatste onderzoekingen kwamen effecten te voorschijn, welke ook in ander verband interessant bleken.

Tenslotte besloten we te trachten door een röntgenografisch onderzoek tot een beslissing te geraken omtrent een verschil tusschen de kristalvormen der BaCO_3 -neerslagen.

HOOFDSTUK I.

DE GEBEZIGDE TOESTELLEN, MEETINSTRUMENTEN, NATUURCONSTANTEN EN PREPARATEN.

a. Inleiding.

Bij ons onderzoek maakten we gebruik van den adiabatischen, electrischen calorimeter van COHEN-MOESVELD-HELDERMAN ¹⁾, welke oorspronkelijk geconstrueerd werd ter nauwkeurige bepaling van oploswarmten.

Voor ons doel moest er eenige wijziging in samenstelling en methode van werken met dit toestel gebracht worden.

Het principe der methode berust op het volgende: men omgeeft het calorimeter-vat, waarin de te bestudeeren reactie zich afspeelt, met een buitenbad, waarvan de temperatuur zoodanig geregeld wordt, dat er voor en na, doch ook gedurende de proef warmte-uitwisseling tusschen calorimeter en buitenbad niet plaats kan vinden.

In het geval, dat men een reactie, welke van een positief warmte-effect begeleid is, zich in den calorimeter doet afspelen, moet dus het buitenbad de optredende temperatuurverhooging even snel volgen.

Heeft men daarentegen met een negatief warmte-effect te doen, dan verwarmt men eerst den calorimeter met inhoud electrisch eenzelfde bedrag en doet daarna de reactie zich afspelen, terwijl men steeds het buitenbad op constante temperatuur houdt.

In dit geval zullen immers in- en uitstraling elkaar compenseeren en kan men uit de electrisch toegevoerde energie de grootte van het warmte-effect berekenen.

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

In de praktijk zullen in- en uitstraling elkaar nooit volkomen compenseeren; om hiervoor een correctie aan te brengen is dan echter noodig, dat we de waterwaarde van den calorimeter met inhoud kennen.

Vanzelfsprekend is dit steeds noodig in het geval van een reactie met positief warmte-effect.

Deze waterwaarde kan nu worden bepaald door den calorimeter met inhoud electrisch op te warmen en tegelijk hiermee het buitenbad in temperatuur te doen stijgen.

We zullen nu den gebruikten calorimeter met toebehooren beschrijven en wel eerst in de samenstelling bij onze oriënteringsproeven; vervolgens de meetinstrumenten, welker opstelling in alle proeven dezelfde bleef.

b. De Calorimeter.

Fig. 1 stelt voor een doorsnee door den calorimeter: we onderscheiden als belangrijkste onderdeelen het buitenbad d met verwarmingsnet P, den eigenlijken calorimeter X, en het deksel A met daaraan bevestigden roerder H en stooters c.

Het buitenbad d is gevuld met petroleum, welke in snelle roering wordt gebracht door middel van den roerder J, een schroef van ARCHIMEDES, waardoor de petroleum onderaan opgezogen wordt en bij W via het kanaal Q weer boven in d terecht komt. In dit kanaal Q ligt een buis, die men met de waterleiding verbindt, waardoor koeling der petroleum mogelijk is; door tusschenschakeling van een kraan, die fijne regeling mogelijk maakt, kan men de koeling naar noodzaak regelen.

Het verwarmingsnet P hangt in de petroleum en wordt verbonden met den stadstroom; men kan door middel van de contacten 1, 2 en 3 verschillende stroomsterkten door dit net doen loopen en zoo de temperatuurstijging regelen; verder is het mogelijk dit te bereiken door mid-

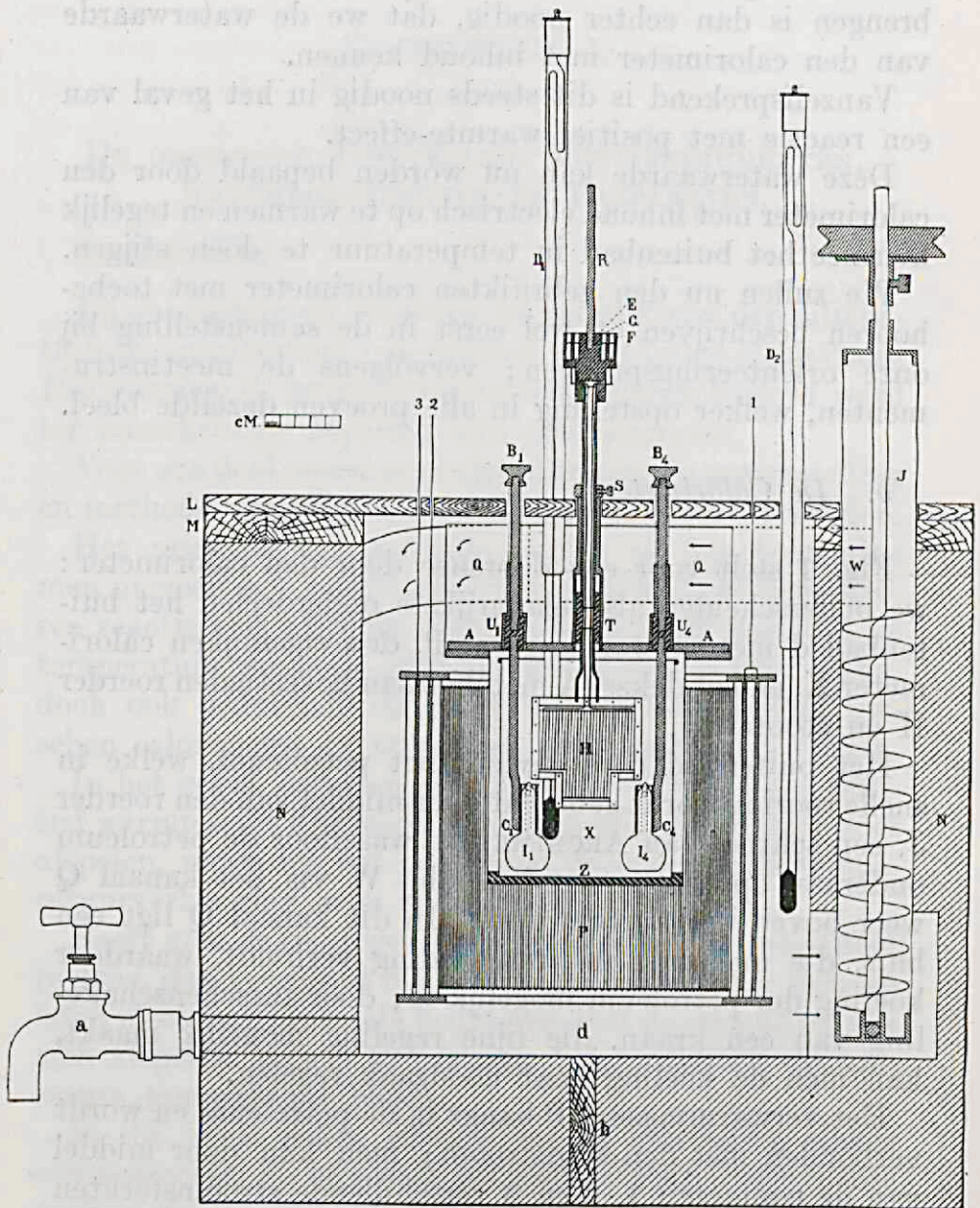


Fig. 1.

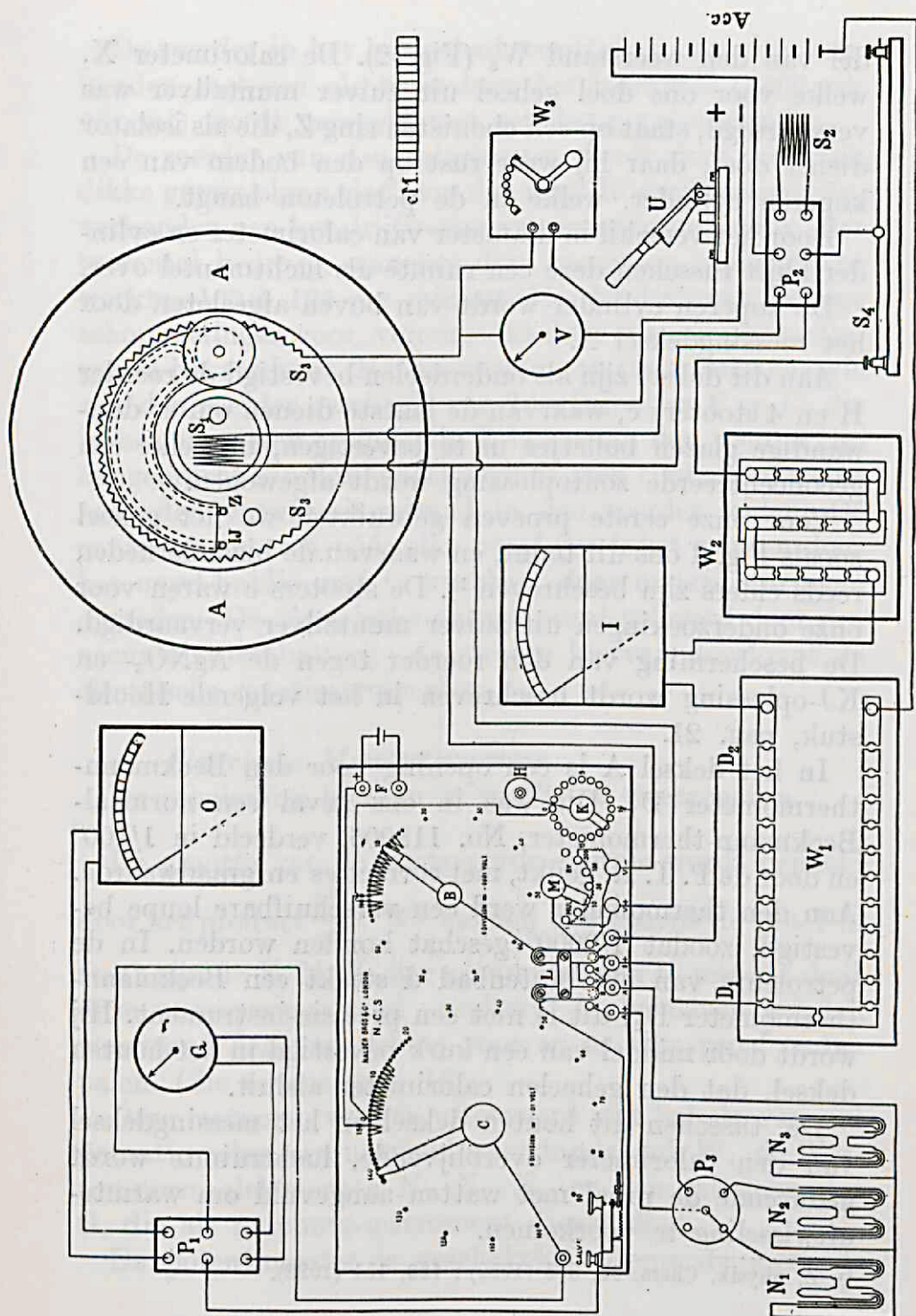


Fig. 2.

del van den weerstand W_3 (Fig. 2). De calorimeter X, welke voor ons doel geheel uit zuiver muntzilver was vervaardigd, staat op een ebonieten ring Z, die als isolator dienst doet, daar hij weer rust op den bodem van een koperen cylinder, welke in de petroleum hangt.

Door het verschil in diameter van calorimeter en cylinder blijft tusschen deze een ruimte als luchtmantel over.

De koperen cylinder wordt van boven afgesloten door het messingdeksel A.

Aan dit deksel zijn als onderdeelen bevestigd de roerder H en 4 stooters c, waarvan de laatste dienen om er dunwandige glazen bolletjes in te bevestigen, in welke een geconcentreerde zoutoplossing wordt afgewogen.

Voor onze eerste proeven gebruikten we het geheel zooals Fig. 1 ons dit toont, en waarvan de bijzonderheden reeds elders zijn beschreven¹⁾. De stooters c waren voor onze onderzoekingen uit zuiver muntzilver vervaardigd. De bescherming van den roerder tegen de AgNO_3 - en KJ-oplossing wordt beschreven in het volgende Hoofdstuk, pag. 21.

In het deksel A is een opening voor den Beckmann-thermometer D_1 . Dit was in ons geval een normaal-Beckmann-thermometer, No. 118005, verdeeld in $1/100^\circ$ en door de P. T. R. geijkt, met correcties en graadwaarde. Aan den thermometer werd een verschuifbare loupe bevestigd, zoodat $1/2000^\circ$ geschat konden worden. In de petroleum van het buitenbad d steekt een Beckmann-thermometer D_2 ; dit is niet een precisie-instrument. Hij wordt door middel van een kurk bevestigd in het houten deksel, dat den geheelen calorimeter afsluit.

De, tusschen dit houten deksel en het messingdeksel van den calorimeter overblijvende, luchtruimte wordt gedurende de proef met watten aangevuld om warmte-uitwisseling te voorkomen.

¹⁾ Z. physik. Chem. **95**, 305 (1920); **100**, 151 (1922).

De roerder in het buitenbad wordt door een riem verbonden met een electromotor; het toerental (2400 per minuut) wordt geregeld met een lampenweerstand.

De roerder van den calorimeter wordt door een stuk dikke gummislang, dat over den steel R wordt geschoven, verbonden aan het drijfwerk van een anderen motor. Het toerental bedroeg, wanneer deze motor op volle kracht werkte, 100 à 105 per minuut. Hierbij kwamen geringe schommelingen voor, veroorzaakt door spanningswisselingen in het stadsnet. Het toevoeren van elektrische energie aan den roerder geschiedt via 2 kwikgootjes F en G, die in het ebonieten cylindertje E bovenaan den roerder zijn aangebracht; in deze gootjes vindt men contacten, welke naar den verwarmingsdraad in den roerder leiden. De contacten moeten vóór elke proef gereinigd worden door het oxyd-huidje eraf te krabben, daar anders storingen optreden. De elektrische energie werd geleverd door een accumulatorenbatterij; de stroom hiervan doorloopt de elektrische meetinstrumenten.

c. *Electrische Meetinstrumenten.*

De schakeling hiervan is in Fig. 2 weergegeven.

De grootte van de toegevoerde energie wordt bepaald door het product $\frac{e^2}{r}t$. We moeten dus tijdens de proef in staat zijn de E. M. K. der accumulatoren te meten; daar onze verwarmingsdraad „gealtert” is, behoeven wij den weerstand daarvan slechts voor en na elke proef te bepalen. (Zie tevens pag. 16).

Deze metingen worden uitgevoerd met behulp van een potentiometer, een normaal-weerstandsbank W_1 , de Weston-normalelementen N_1 , N_2 , N_3 , en den galvanometer G, die als nulpunts-instrument dienst doet.

De potentiometer is geschakeld volgens de methode

van POGGENDORFF; aan de uiteinden van den weerstandsdraad (de knoppen F) is een werk-accumulator geschakeld.

De te meten potentialen worden aangebracht aan de knoppen A, B en V (resp. + en —).

De weerstandsdraad van den potentiometer is in 15000 gelijke deelen verdeeld; door draaiing van knop C is het mogelijk telkens $1/150$ deel van den draad in te schakelen. Dit $1/150$ deel kan door draaiing van knop B weer in 100 deelen onderverdeeld worden.

Op deze wijze kan men de aangebrachte potentialen tot op $1/15000$ tegen de potentiaal van den werk-accumulator meten.

Deze laatste potentiaal kan nog door middel van de weerstanden H en K naar willekeur aan de uiteinden van den weerstandsdraad worden veranderd.

Door de gevoeligheid van den galvanometer G waren schattingen van de voltages tot op $1/150.000$ mogelijk.

Aan de knoppen A van den potentiometer worden de Weston-normalelementen verbonden, die als standaard dienst doen en zich in een thermostaat van $25^{\circ}.0$ C. bevinden.

De knoppen B zijn verbonden met de normaalweerstandsbank W_1 , in welke tusschen D_1 en D_2 een weerstand is ingeschakeld, die ongeveer even groot is als de weerstand van den verwarmingsdraad S_1 in den roerder.

Deze verwarmingsdraad is door middel van de knoppen V eveneens met den potentiometer verbonden.

De schakeling van de knoppen V wijkt iets af van die der andere knoppen. Over de knoppen V is n.l. een vaste weerstand van 150.000Ω geschakeld, die door middel van M (den multiplicator) op $1/3$, $1/10$, $1/30$, enz. kan worden afgetakt. Hierdoor is het mogelijk aan de knoppen V hoge voltages aan te leggen en deze toch tegen den werk-accumulator te meten.

Is dit echter, zooals bij de weerstandsmeting van den

verwarmingsdraad, niet noodig, dan zet men knop M op 1, er rekening mee houdend, dat nu een weerstand van 150.000 Ω parallel geschakeld is aan den te meten weerstand. Hiervoor moet men dan een correctie aanbrengen.

Werkt men, zooals bij ons vaak het geval was, met accumulatorenbatterijen van 9 of 10 cellen (18 à 20 Volt) dan moet, voor een weerstandsmeting van den verwarmingsdraad, in W_1 , buiten de knoppen D_1 en D_2 zooveel weerstand bijgeschakeld worden, dat de potentiaal aan de knoppen B en V ongeveer met die van den werk-accumulator overeenkomt.

Wordt daarentegen tijdens een proef de calorimeter verwarmd, dan sluit men de weerstandsbank W_1 kort, en zet den knop M op 10.

De stroomsterkte, die men gebruiken wil, laat zich in dat geval regelen met weerstandsbank W_2 en schuifweerstand S_4 , terwijl men afleest op ampère-meter I. De tusschenschakeling van de wip P_2 heeft het volgende doel: hierdoor is het mogelijk den stroom der accumulatoren door een weerstand S_2 te leiden. Dit is een constantaandraad, die op een ebonieten klosje gewonden is, dat in paraffine-olie staat.

Den weerstand van dezen draad maakt men gelijk aan dien van den verwarmingsdraad in den roerder. Een half uur voor elke bepaling doet men den stroom door S_2 loopen, waardoor men tijdens de bepaling zeker is van een constante E. M. K., wat het aflezen van den potentiometer tijdens de proef vergemakkelijkt.

De als nulpunts-instrument dienstdoende galvanometer G is een trilvrij opgehangen spiegelgalvanometer volgens DEPREZ-D'ARSONVAL, die met behulp van kijker en schaalverdeeling wordt afgelezen.

Voor ruwe instelling van het nulpunt kan door omzetten van de wip P_1 een gewone milliampèremeter O ingeschakeld worden tot de keten ongeveer stroomloos

is; daarna zet men de wip om en regelt verder bij.

Van de tot hier besproken meet-instrumenten moest alleen de potentiometer nauwkeurig geijkt worden, en wel hiervan:

- a. de 150 en de 100 contactknoppen der cirkels C en B.
- b. de waarde van den multiplicator op stand 10.
- c. de vaste weerstand van 150.000 Ω .

De ijkingen *a* en *b* geschieden op de wijze als door MOESVELD beschreven¹⁾; de afwijkingen bij *a* gevonden, waren gering en bedroegen ten hoogste $1/15000$, waardoor ze later verwaarloosd konden worden t. o. v. de andere proeffouten.

De onder *b* genoemde waarde 10 bleek in werkelijkheid 9.9930 te bedragen.

De waarde van den onder *c* genoemden weerstand bleek juist te zijn; deze contrôle werd uitgevoerd door een weerstand van 150.000 Ω samen te stellen uit geijkte kleinere weerstanden en daarna het potentiaalverschil aan de uiteinden van deze twee groote weerstanden met elkaar te vergelijken.

Ten slotte werd nog een contrôle uitgevoerd voor het volgende: Door den verwarmingsdraad loopt tijdens een bepaling een stroom van ongeveer 0.9 Ampère; op het moment, dat de weerstand van den draad wordt gemeten, is dit slechts 0.08 Ampère. Het is zeer goed mogelijk, dat de weerstand hiermede varieert. Dit werd nagegaan en bleek voor een gering bedrag (0.4%) het geval te zijn, welk bedrag echter binnen de proeffouten viel, en door ons later verwaarloosd kon worden.

De duur der verwarming werd bij alle bepalingen opgenomen op een, volgens geregelde contrôle zeer nauwkeurig loopende, stopwatch, waarvan de wijzerplaat in $1/5$ seconden was onderverdeeld en waarbij schattingen van $1/10$ seconde mogelijk waren.

¹⁾ Dissertatie Utrecht, 1918, pag. 129.

We hebben nu alle tijdens een proef gebruikte toestellen besproken en willen thans nog even de uitgevoerde wegingen en gebruikte natuurconstanten behandelen.

d. Gebruikte Natuurconstanten.

De wegingen werden bij de definitieve proeven steeds op het luchtledig gereduceerd ¹⁾. De zouten en de geconcentreerde zout-oplossingen zijn tot op 1/10 milligram afgewogen. De calorimeter, en de verdunde zoutoplossingen daarin, tot op 10 milligram nauwkeurig. De volgende natuurconstanten werden gebruikt:

De E. M. K. van het Weston-normalelement (8 gew. % Cd-amalgaam) met vaste phase bij 25°.0 C. is 1.0181 Volt. De soortelijke warmte van water tusschen 18°.5 en 22° C. is 0.9989. De soortelijke warmte van KNO₃-oplossingen bij 20° C. werd berekend uit de door TH. W. RICHARDS en ROWE ²⁾ voor 5.3 % en 1.4 % oplossingen gevonden waarden 0.9421 en 0.9842. Evenzoo voor NaCl-oplossingen uit de te zelfder plaatse vermelde waarden 0.9889 en 0.9605 voor 0.8 en 3.1 % oplossingen bij 20° C.

Voor de soortelijke warmten van AgJ, BaCO₃ en glas werden resp. de waarden 0.06, 0.11 en 0.3 ³⁾ aangenomen.

De omrekening van joules in calorieën geschiedde met behulp van den factor 0.2389.

Tenslotte werden de volgende moleculairgewichten gebruikt:

AgNO ₃ :	169.89
KJ :	166.03
BaCl ₂ . 2 aq. :	244.31
Na ₂ CO ₃ :	105.99

¹⁾ OSTWALD-LUTHER, Physikochemische Messungen, Leipzig 1925, pag. 80.

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

³⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5-te Auflage, Berlin, 1923.

Van deze zouten gebruikten we de volgende preparaten.

e. Gebruikte Preparaten.

1. Het KJ, gebruikt bij de voorloopige proeven, was een preparaat uit den handel; dit bleek bij onderzoek ¹⁾ een geringe hoeveelheid carbonaat en chloride te bevatten. Om volledige praecipitatie van het AgJ te krijgen, moest een geringe overmaat AgNO₃ (3 ‰) toegevoegd worden. Bij de definitieve proeven werd gebruikt KJ, Kahlbaum, neutral „zur Analyse”, dat vrij van verontreinigingen was.
2. Het bij beide reeksen proeven gebruikte AgNO₃ was eveneens uit den handel betrokken en bleek na smelting (waarbij het 0.7 ‰ H₂O verloor) verontreinigingen niet te bevatten ²⁾.
3. Het BaCl₂.2aq. was door omkristalliseeren uit water van een preparaat BaCl₂.2aq., Kahlbaum „zur Analyse”, verkregen.
4. Het Na₂CO₃ tenslotte was Na₂CO₃, wasserfrei, „Kahlbaum” zur Analyse. Na verhitting op 270°—300° tot constant gewicht konden verontreinigingen er niet meer in worden aangetoond ³⁾.

¹⁾ KOLTHOFF, Mass-Analyse II, Berlin, 1928, pag. 277.

²⁾ Ibidem, pag. 214.

³⁾ Ibidem, pag. 88.

HOOFDSTUK II.

VOORLOOPIGE BEPALINGEN.

a. *Algemeene Opmerkingen.*

In den loop dezer reeks bepalingen kregen we een inzicht in de fouten, die aan onze methode van werken kleefden, wat leidde tot een roerinrichting van andere constructie.

Begonnen werd met geconcentreerde AgNO_3 - (of KJ -) oplossingen van wisselende concentraties in de glazen bolletjes af te wegen en een aequivalente hoeveelheid KJ (of AgNO_3) in den met water gevulden calorimeter op te lossen.

De glazen bolletjes worden na vulling afgesmolten van den steel, gewogen, en het afgesmolten glas teruggewogen.

De hoeveelheid water in den calorimeter kan slechts binnen enge grenzen gevarieerd worden daar in het calorimetervat niet te veel water mag worden afgewogen, wil men vermijden, dat de vloeistof tijdens de proef over den rand van den calorimeter vloeit. Weegt men te weinig water in dan treedt er door de schoepen van den roerder licht spatten op.

De gang van de temperatuurstijging bleek in het geval „ AgNO_3 bij KJ ” niet van dien in het geval „ KJ bij AgNO_3 ” te verschillen, wat dus niet overeenkomt met het door BERTHELOT beschreven verschijnsel.

Nadat de praecipitaties hadden plaats gehad, werd electrisch de waterwaarde bepaald en hierbij kwam reeds in geringe mate aan het licht, wat hierna nog beter werd

geconstateerd, n.l. een onvoldoende opwerveling van het AgJ door de vloeistof heen.

Toen we bovenstaande proeven hadden uitgevoerd zonder het verschijnsel, door BERTHELOT beschreven, te kunnen reproduceeren, leek het ons mogelijk, dat misschien de sterk gewijzigde concentratieverhouding der reageerende oplossingen dit veroorzaakte.

Om dit na te gaan zou het noodig zijn de concentraties der oplossingen gelijk te maken aan die, welke in de Inleiding vermeld staan. Dan zou het echter onmogelijk worden de reactie in den adiabatischen calorimeter te bestudeeren. Wij waren aldus genoodzaakt van een eenvoudiger calorimeteropstelling gebruik te maken ¹⁾, waarbij als roerder een glazen roerder van WITT dienst deed. De slechte werking van dezen roerder, die niet in staat was de zware AgJ-neerslagen van den bodem op te zuigen, leidde tot de mogelijkheid allerlei temperatuureffecten te voorschijn te roepen, die in wezen met het door BERTHELOT geconstateerde verschijnsel overeenkwamen. Geschiedde de roering alleen door den Wittschen roerder, dan steeg, nadat de oplossingen bij elkaar gevoegd waren, de temperatuur langzaam. Werd hiernaast ook nog met een glazen roerstaaf in de massa geroerd, dan bereikte de temperatuurstijging binnen enkele minuten haar maximum. Bij de verdere proeven verwijderden we dan ook den Wittschen roerder uit het calorimetervat en roerden hierin slechts met den BECKMANN-thermometer, daarbij voor een perfecte opwerveling van het AgJ zorg dragende. Verschijnselen, zooals door BERTHELOT beschreven, konden toen niet geconstateerd worden.

Uit het bovenstaande kunnen we dus concludeeren, dat, om reproduceerbare waarden bij praecipitatiereacties te verkrijgen, het voor alles noodig is er voor te zorgen, dat

¹⁾ Dissertatie W. J. D. VAN DOBBENBURGH, Utrecht, 1928, pag. 100.

de warmte-uitwisseling tusschen neerslag en omgevende vloeistof een zoo goed mogelijke is.

Tevens leerde het tweede deel van dit onderzoek ons, dat de concentratieverhouding der reageerende vloeistoffen invloed op den gang der temperatuurstijging niet oefent.

b. De nieuwe Roerder.

Zooals uit de vorige bladzijden blijkt, moeten we ervoor zorgen, dat het AgJ tijdens een bepaling flink door de omringende KNO_3 -oplossing heen geroerd wordt. De roerder, in Fig. 1 afgebeeld, bleek hieraan slechts in bescheiden mate te voldoen. Om hierin verbetering te brengen construeerden wij den roerder van Fig. 3.

Terwijl in het toestel in Fig. 1 de roerder hoog en de stooters laag zijn aangebracht, is in de constructie in Fig. 3 afgebeeld, juist het omgekeerde het geval.

De nieuwe roerder was inwendig geheel aan den ouden gelijk; ook in dezen was een „gealterte” constantaandraad op een micaraam aangebracht. Het omhulsel van koperblik was echter zoodanig gesneden, dat voor de afsluiting een minimaal aantal soldeernaden overbleef. Tevens was ervoor gezorgd, dat onderaan het omhulsel vier stripjes koper uitstaken, waaraan vier strookjes zuiver muntzilver geklonken werden, die als schoepen dienst deden.

De geheele roerder was hierna galvanostegisch verzilverd om hem tegen aantasting door de AgNO_3 -oplossing te vrijwaren; het bleek echter, dat een dergelijke wijze van verzilvering dit niet kan voorkomen, daar steeds poriën in het Ag-huidje overblijven, waardoor het onderliggende koper wordt aangetast. Na verschillende mislukte proefnemingen besloten we tenslotte den geheelen roerder met een dun laagje piceïne te bedekken, waardoor het inwendige goed afgesloten werd.

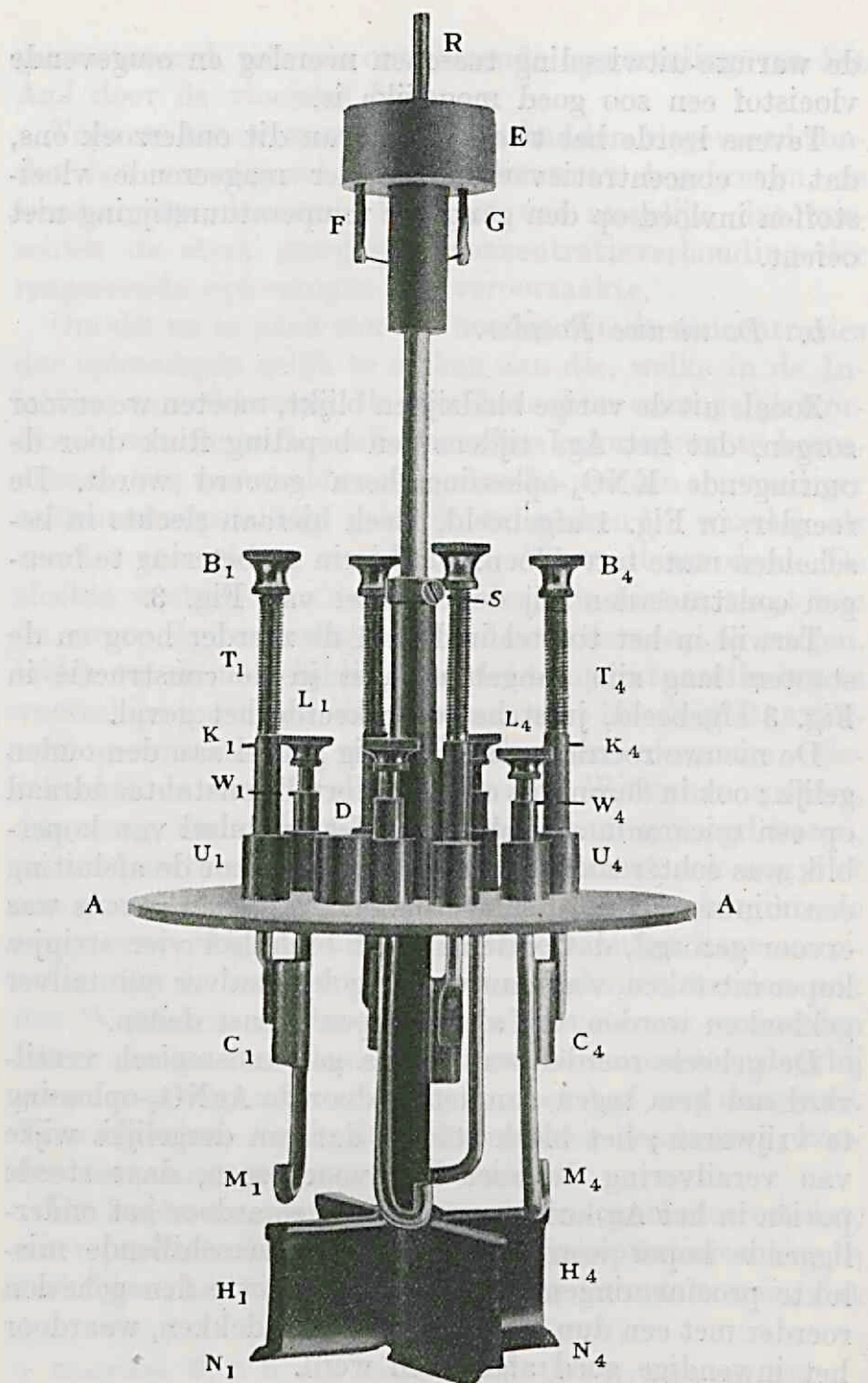


Fig. 3.

Een voordeel hierbij was nog, dat op het zwarte piceïne de minste of geringste aantasting der onderlaag door AgNO_3 dadelijk aan de Ag-kristalletjes was te ontdekken, wat de geregelde contrôle zeer vergemakkelijkte. Een gering nadeel was, dat de warmteuitwisseling tusschen roerder en omgeving er eenigszins onder leed.

Wij hebben de constructie met vier zilveren schoepen gekozen om te voorkomen, dat bij afkrabben van het piceïne door de glasscherven, welke zich op den bodem van den calorimeter na het stuk stooten der glazen bolletjes verzamelen, koperblik bloot zou komen.

Overigens was bij den nieuwen roerder de steel eveneens onderbroken door een ebonieten stuk om warmtegeleiding naar buiten te voorkomen; hetzelfde was het geval met de uit zuiver muntzilver vervaardigde stooters C en de, bij de nieuwe constructie noodzakelijke, steunsels M voor de bolletjes. De wijze van bevestiging der stooters was overigens geheel dezelfde als bij de oorspronkelijke constructie. De steunsels waren door middel van knop L draaibaar om hun as, wat het op zijn plaats brengen der glazen bolletjes zeer vergemakkelijkte. De stift W, welke in een inkeping van den onderliggenden ring past, voorkomt draaiing der steunsels, nadat de bolletjes op hun plaats zijn gebracht.

c. Verdere Voorzorgsmaatregelen.

Toen we ons overtuigd hadden, dat de hierboven beschreven roerder geheel aan de verwachtingen voldeed, moesten we, om de praecipitaties volgens „ AgNO_3 bij KJ” en „KJ bij AgNO_3 ” met elkaar te kunnen vergelijken nog eenige andere voorzorgsmaatregelen treffen. Bij de, in het begin van dit Hoofdstuk, beschreven bepalingen bleek, dat verdunning van dergelijke geconcentreerde KJ- of AgNO_3 -oplossingen als wij in de bolletjes

gebruikten, een negatief warmte-effect veroorzaakt, dat 4—6 % van het totale, bij praecipitatie, gemeten warmte-effect bedraagt. Tevens bleek ons, dat de verdunningswarmten der genoemde oplossingen onderling een bedrag van 700 à 800 calorieën verschilden, welk verschil natuurlijk later in de einduitkomst weer te voorschijn treedt.

Zonder meer zijn deze uitkomsten niet vergelijkbaar; er moet dus een schema worden ontworpen, dat het ons mogelijk maakt dit bezwaar te ondervangen.

Mengen we n mol. KJ, die zich in een oplossing van de concentratie c_1 bevinden, met n mol. AgNO_3 in een oplossing van concentratie c_2 („ AgNO_3 bij KJ”), dan zullen n mol. AgJ neerslaan, terwijl n mol. KNO_3 overblijven in een oplossing van de concentratie c_3 . Tijdens de reactie treedt de praecipitatiewarmte op.

Verdunnen we echter de KJ-oplossing eerst met oneindig veel water tot de concentratie nul, en doen we hetzelfde met de AgNO_3 -oplossing, dan zullen hierbij de verdunningswarmten nV_1 en nV_2 optreden. Mengen we thans de oplossingen, dan zal het AgJ worden gevormd. Dit zal gepaard gaan met een warmte-effect gelijk aan de oploswarmte van AgJ met tegengesteld teken. Hiernaast ontstaat een oneindig verdunde KNO_3 -oplossing. Om deze oplossing op de concentratie c_3 te brengen is een energiebedrag noodig, dat overeenkomt met de verdunningswarmte nV_3 , eveneens met tegengesteld teken.

Voor de praecipitatie van AgJ volgens „KJ bij AgNO_3 ” kunnen we eenzelfde redeneering opzetten. Ook in dit geval treedt dan de oploswarmte van AgJ , met tegengesteld teken, op. Een onderzoek naar de physische zuiverheid van het neergeslagen AgJ kan nu slechts geschieden door deze beide oploswarmten met elkaar te vergelijken. Immers, zooals uit het bovenstaande blijkt, oefenen de verdunningswarmten der reageerende oplossingen invloed op de grootte der praecipitatiewarmten.

Slechts indien men de concentraties dezer oplossingen vastlegt, kan men, door later de bij deze concentraties behorende verdunningswarmten te bepalen, de praecipitatiewarmten met deze grootheden corrigeren, en zoo de oploswarmten vinden, en alleen deze zijn onderling vergelijkbaar.

Vóór alles is dus noodig de concentraties der reageerende oplossingen vast te leggen. In verband met de concentratieverhoudingen, welke onze calorimeter toeliet, kwamen we tot het volgende schema.

d. Schema voor de Praecipitaties.

In de bolletjes wegen wij in een 50 % KJ- (resp. AgNO_3 -) oplossing, welke bevat 50 gr. zout in 100 gr. oplossing. In den calorimeter wordt een aequivalente hoeveelheid AgNO_3 (resp. KJ) opgelost in een dusdanige hoeveelheid water, dat de oplossing uit de bolletjes er een 1 % KJ- (resp. AgNO_3 -) oplossing, welke 1 gr. zout in 100 gr. oplossing bevat, mee zou vormen, ware er niet het AgNO_3 (resp. KJ) in opgelost.

Nadat de begintemperatuur van een bepaling (20°C.) was bereikt, werd de praecipitatie uitgevoerd. Om uit de hierbij gevonden temperatuurstijging het warmte-effect te berekenen, moeten we de stijging vermenigvuldigen met de waterwaarde van den calorimeter met inhoud. Deze waterwaarde laat zich bij onzen calorimeter langs electrischen weg bepalen; hiernaast konden we haar in ons geval ook uit bekende calorische gegevens berekenen. Het product waterwaarde $\times$ temperatuurstijging levert ons nu de praecipitatiewarmte bij 20°C. voor „KJ bij AgNO_3 ” (resp. „ AgNO_3 bij KJ”).

De, voor de correctie der praecipitatiewarmten, benodigde verdunningswarmten, waren in ons geval dus die van een 50 % KJ- (resp. AgNO_3 -) oplossing tot on-

eindige verdunning, en die der verdunde AgNO_3 - (resp. KJ -) oplossing, welke zich vóór, en de verdunde KNO_3 -oplossing, welke zich na de praecipitatie in den calorimeter bevinden, tot oneindige verdunning.

Van deze verdunningswarmten bepaalden wijzelf die van een 50 % KJ - (resp. AgNO_3 -) oplossing tot een 1 % oplossing bij 20°C . De verder benoodigde verdunningswarmten konden wij uit andere metingen afleiden. (Zie hiervoor Hoofdstuk IV, pag. 48).

In het volgende Hoofdstuk zullen wij van elk dezer metingen een uitvoerige beschrijving geven.

HOOFDSTUK III.

GANG EN BEREKENING VAN EEN PROEF.

I. *Inleiding.*

Om naderhand niet in herhalingen te vervallen, zullen wij in dit Hoofdstuk uitvoerig de methode van werken met den calorimeter en den gang van een proef met de berekening der uitkomst beschrijven.

Vooreerst zijn van groot belang de bepaling der *evenwichts- en stralingsconstante*. Hebben we den calorimeter geheel in gereedheid gebracht voor een bepaling en zijn de roerders in beweging, dan zal door de roering roerwarmte optreden. De roerwarmte, welke in het buitenbad een temperatuurverhooging zou veroorzaken, laat zich door middel van de waterkoeling compenseeren. Heeft men hierin eenige handigheid verkregen, dan blijft de temperatuur van het buitenbad binnen $0^{\circ}.01$ gedurende langeren tijd constant.

De in den eigenlijken calorimeter optredende roerwarmte kunnen we op een andere wijze compenseeren, en wel door het buitenbad op een zoodanige temperatuur te brengen, dat de uitstraling (en de warmtegeleiding langs stooters, thermometer en wattenlaag naar buiten) een warmtehoeveelheid aan den calorimeterinhoud onttrekt, die gelijk is aan de roerwarmte. De normaal-Beckmann-thermometer in den calorimeter zal dan niet in stand veranderen. Onder *evenwichtsconstante* verstaan we nu het verschil in stand tusschen dezen thermometer en dien in het buitenbad op dit moment. Hierboven noemden we

reeds de warmtegeleiding langs en door onderdeelen van den calorimeter naar buiten; de kamertemperatuur zal dus ook invloed op de evenwichtsconstante oefenen ¹⁾, eveneens de samenstelling van den calorimeterinhoud. Dit is voor ons van belang, daar we beginnen met een verdunde zoutoplossing en eindigen met eenzelfde oplossing, waarin zich een zwaar neerslag bevindt. De evenwichtsconstante moet dus bepaald worden voor den toestand en de samenstelling bij het begin van de bepaling, evenzoo voor den toestand en de samenstelling aan het einde.

Tijdens een bepaling hielden we de kamertemperatuur steeds constant; hierop werd scherp gelet, vooral in verband met hetgeen bij de stralingsconstante zal volgen.

Van grooten invloed op de roerwarmte en dus ook op de evenwichtsconstante is vanzelfsprekend het toerental van den roerder; dit werd gedurende een proef van tijd tot tijd met de stopwatch gecontroleerd. Geringe schommelingen kwamen echter zoo nu en dan voor, die waarschijnlijk door schakelingen, zooals door LANGE en medewerkers ²⁾ zijn beschreven, zouden kunnen worden opgeheven.

De *stralingsconstante* geeft aan, welke temperatuurverandering de calorimeterinhoud per minuut zou ondergaan, indien de temperatuur van het buitenbad 1° van de evenwichtsconstante afwijkt.

Zooals begrijpelijk, gaat de bepaling van de evenwichts- en stralingsconstante vooraf aan een eigenlijke proef. Zij werd uitgevoerd zooals door DOUWES DEKKER ³⁾ uitvoerig is beschreven.

Bij de voorloopige proeven bleek echter reeds, dat we nog op een factor hadden te letten, welke ongunstigen invloed op de nauwkeurigheid onzer bepalingen kon heb-

¹⁾ Zie Dissertatie K. DOUWES DEKKER, Utrecht, 1927, pag. 40—41.

²⁾ Z.physik. Chem. (A) **142**, 351 (1929).

³⁾ Dissertatie Utrecht 1927, pag. 42—43.

ben, namelijk de aanwezigheid der wattenlaag, die het messingdeksel van den calorimeter moet isoleeren van de omgeving. In het begin van een proef zijn n.l. de temperatuur van calorimeterinhoud en wattenlaag gelijk aan de kamertemperatuur (20°C.). Na afloop daarentegen bedraagt de temperatuur van den calorimeterinhoud 22°C. , doch is de kamertemperatuur 20°C. gebleven. De wattenlaag bevindt zich dan in een tusschenstadium, en dit heeft tengevolge een zéér langzaam terugloopen van de temperatuur van den calorimeterinhoud, waarvan een geringe verdamping tegen het deksel de oorzaak zal zijn (door de groote verdampingswarmte van water zal men dit al spoedig merken).

Bij al onze proeven werd alleen met de hoogst bereikte temperatuur rekening gehouden en niet acht geslagen op het daarna langzaam terugloopen in temperatuur van den calorimeter.

In het geval van een praecipitatie als bij AgJ is dit mogelijk, daar dan de temperatuurstijging na ruim een minuut reeds haar maximumwaarde bereikt heeft en verdamping daarna pas haar invloed zal doen gelden.

In het geval van de electriche waterwaardebepalingen zal de fout echter veel grooter zijn, daar deze bepalingen ongeveer 20 minuten duren en de temperatuurstijging dan ruim 4° bedraagt.

We prefereerden in dit geval de berekende waterwaarden, die dan ook in onze uitkomsten verwerkt zijn. De maximale verschillen tusschen berekende en experimenteel bepaalde waterwaarde bedroegen 3‰ .

Bij bepalingen van verdunningswarmten oefent de wattenlaag storenden invloed niet uit.

Aan de bepaling der evenwichts- en stralingsconstante moest nog voorafgaan een vastleggen van de begintemperatuur $20^{\circ}.00\text{C.}$ op den normaal-Beckmann-thermometer door vergelijking met een normaalthermometer, door de

P. T. R. voorzien van correcties, en gecontroleerd voor nulpuntsverschuiving.

Was dit alles achter den rug, dan kon een reeks bepalingen worden uitgevoerd. Daar ons doel was aequivalente oplossingen van KJ en AgNO_3 in onzen calorimeter te mengen, brachten we een der oplossingen in verdund staat in den calorimeter, terwijl de andere (daarmede aequivalente oplossing) in groote concentratie in de glazen bolletjes werd geborgen.

Nu is het in het geval der reactie tusschen AgNO_3 en KJ een groot gemak, dat de oplosbaarheid van beide zouten in water van 20°C . een zeer groote is. We behoeften in dit geval dan ook slechts twee bolletjes per bepaling te gebruiken om toch een groote temperatuurstijging te veroorzaken (ongeveer $1^\circ.4$).

Het tegengestelde was in alle opzichten het geval bij de reactie tusschen Na_2CO_3 en BaCl_2 : hier moesten vier bolletjes gebruikt worden om de grootst mogelijke temperatuurstijging te krijgen. Deze bedroeg echter tenslotte toch nog slechts maximaal $0^\circ.1$; de bepalingen bij deze reactie bleven trouwens hierdoor van kwalitatieven aard, wat voldoende was voor het gestelde doel.

Bij de proeven over het praecipiteeren van AgJ was de gang van zaken als volgt: in een bolletje weegt men een hoeveelheid water af en voegt hieraan een zoodanige hoeveelheid AgNO_3 of KJ toe, dat een 50% oplossing ontstaat, welke per 100 gr. oplossing 50 gr. zout bevat. De hiermede aequivalente hoeveelheid KJ of AgNO_3 , welke ter oplossing in den calorimeter wordt afgewogen, lost men op in een zoodanige hoeveelheid water, dat, ware het zout er niet in opgelost, zij met de oplossing der bolletjes zou vormen een 1% oplossing, d. w. z. 1 gr. zout in 100 gr. oplossing.

Bij ons onderzoek over het praecipiteeren van BaCO_3 (zie pag. 75) werd in een groote, luchtdicht afgesloten

kolf, een voorraadoplossing gemaakt van BaCl_2 of Na_2CO_3 , waaruit men de bolletjes vulde door middel van een bol-capillair.

De bolletjes werden afgesloten met een gummistopje, nadat de hals der kolpjes op maat was afgesneden, zoodat deze in de stooters pasten. Het stopje werd nog met een collodion-huidje overtrokken; van verdamping was op deze wijze niets aan te toonen.

Bij het praecipiteeren van AgJ hechtte dit zich op een onaangename wijze op den zilveren calorimeterwand; we voorkwamen dit door dezen te voren met een zeer dunne collodion-film te overtrekken.

Na afloop van elke bepaling moesten calorimeter en roerder zeer zorgvuldig van het AgJ (resp. BaCO_3) ontdaan worden om eventuele kernen, die een volgende bepaling zouden kunnen storen, weg te nemen. Dit geschiedde na afspoelen met water, door beide in een $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - (resp. HCl -)oplossing te plaatsen.

Daarop volgde afspoelen met gedestilleerd water en tenslotte drogen.

We zullen nu overgaan tot een nauwkeurige beschrijving van een proef, n.l. een praecipitatie van AgJ („ AgNO_3 bij KJ ”), met daarop volgende waterwaardebepaling (gemeten en berekend).

Hierna bespreken we den gang van een bepaling der verdunningswarmte van een AgNO_3 -oplossing van dezelfde concentratie als bij een praecipitatie gebruikt wordt.

II. *Bepaling van de Praecipitatiewarmte van AgJ bij $20^\circ.00$ C. AgNO_3 -oplossing wordt bij KJ -oplossing gevoegd.*

a. Temperatuurstijging bij de Reactie.

In de bolletjes was opgelost tot een 50 % AgNO_3 -oplossing: 12.1922 gr. AgNO_3 . Er moest in den calori-

meter dus 11.9151 gr. KJ opgelost worden in 1194.96 gr. H_2O .

Nadat zulks was geschied en de bolletjes in de stooters, de Beckmann-thermometer D_1 in het deksel waren bevestigd, werd de calorimeter op den ebonieten ring geplaatst en het deksel met toebehooren voorzichtig op zijn plaats gebracht. Daarna vult men de ruimte boven dit deksel aan met watten en sluit tenslotte den geheelen calorimeter af met een driedeelig houten deksel, waarin de Beckmann-thermometer D_2 van het buitenbad wordt bevestigd. Men sluit de motoren aan en brengt ze in beweging, terwijl tevens de waterleiding wordt geopend, opdat het water der koelbuis later een constante temperatuur heeft. De motoren bereiken na $1\frac{1}{2}$ uur hun constant toerental.

Onderwijl brengt men door electrische verwarming den calorimeterinhoud op de gewenschte begintemperatuur der reactie, en het buitenbad hiermede in adiabatisch verband. De kamertemperatuur is te voren reeds op 20°C . gebracht.

Nadat gedurende een half uur de temperatuur van den calorimeter constant gebleven was, kon tot het stukstooten der bolletjes worden overgegaan. De reactie verloopt zeer snel, en daar opwarmen van het buitenbad haar niet kan bijhouden, is het noodig aan dit laatste een voor-sprong te geven.

Hiertoe wordt het verwarmingsnet op den tijd 0 ingeschakeld met de toevoerdraden verbonden aan 1 en 3 (Fig. 1).

Op den tijd 1 stoot men beide bolletjes gelijktijdig stuk, terwijl op den tijd 2 de verwarming van het buitenbad weer wordt uitgeschakeld.

Op deze wijze wordt de correctie voor straling binnen enge grenzen teruggebracht.

We krijgen aldus het in Tabel 1 weergegeven verloop.

Tabel 1.

Tijd in min.	Aflezings D_2	Aflezings D_1	$D_2 - D_1$	Evenw. const.	Afwijking
0	3.645				
$\frac{1}{2}$		4.430	0.590	0.780	—0.190
1	4.035				
$1\frac{1}{2}$		5.790	1.370	0.780	+0.590
2	4.805				
$2\frac{1}{2}$		5.809 ⁵	0.833	0.780	+0.053
3	5.148				
$3\frac{1}{2}$		5.810 ⁵	0.679	0.780	—0.101
4	5.115				
					—0.291 + 0.643 = +0.352

Om de temperatuur van het buitenbad op den tijd der aflezing van den calorimeter (tijd $\frac{1}{2}$) te weten te komen, nemen we de halve som der aflezingsen voor en na dezen tijd (tijden 0 en 1). Het verschil van deze aflezingsen ($D_2 - D_1$) moet nu liefst gelijk aan de evenwichtsconstante zijn. In de laatste kolom staan de afwijkingen opgegeven; de som hiervan doet zien, dat het buitenbad gedurende 1 minuut $0^\circ.352$ te laag in temperatuur is geweest. De uitstraling, die hiervan het gevolg is geweest, laat zich door middel van de stralingsconstante berekenen op $0.352 \times 0.007 = 0^\circ.0025$. Met dit bedrag moet dus de temperatuurstijging verhoogd worden. De temperatuurstijging bedraagt: $5^\circ.8105$ (gecorr. $5^\circ.812$) — $4^\circ.430$ (gecorr. $4^\circ.4325$) = $1^\circ.3795$, welk bedrag, gecorrigeerd voor de graadwaarde, $1^\circ.3835$ wordt. De totale temperatuurstijging is dan: $1^\circ.386$.

In den calorimeter is nu ontstaan een AgJ-neerslag, dat zich in een KNO_3 -oplossing bevindt. We moeten van dit

geheel de waterwaarde bepalen, wat we langs twee wegen kunnen doen, n.l. door electrische verwarming of door berekening met bekende thermische gegevens.

b. Bepaling der Waterwaarde van het Mengsel in den calorimeter na afloop der reactie, langs electrischen weg.

De voorbereidingen tot verkrijgen van het adiabatisch verband tusschen calorimeter en buitenbad zijn geheel dezelfde als zooeven beschreven, alleen moet ondertusschen nog de weerstand van den verwarmingsdraad opgemeten worden. Hiertoe wordt de accumulatorenbatterij (10 cellen) ingeschakeld met de weerstandsbank W_1 , terwijl de wip P_2 zoo omgelegd wordt, dat de stroom door S_1 loopt (Fig. 2).

De weerstand van S_1 bedroeg ruim 22Ω , zoodat tusschen D_1 en D_2 ¹⁾ 22Ω werd ingeschakeld, terwijl hiernaast in de bank nog 400Ω stond. De stand op den potentiometer, die de potentiaal aan de V-knoppen (multipliator M op 1) weergeeft, was : 7887.2; voor de potentiaal aan de B-knoppen was deze : 7793.8.

De weerstand van S_1 bedraagt (ongecorr.): 22.2634Ω ,
n.l. $\frac{7887.2}{7793.8} \times 22 \Omega$.

Heeft men deze meting uitgevoerd, dan wordt de wip P_2 omgelegd, zoodat nu de stroom S_2 doorloopt, tevens wordt W_1 kortgesloten, waardoor de volle, voor de bepaling benoodigde, stroomsterkte door de accumulators wordt geleverd. Dit laat men ongeveer 3 kwartier duren, terwijl ondertusschen de temperatuur van den calorimeter constant gehouden wordt.

Enkele minuten voordat men de bepaling begint, iijkt men den werkaccumulator op het Weston-element via de A-knoppen: stand potentiometer = 7647.0.

¹⁾ De verbindingen van D_1 en D_2 met den potentiometer in Fig. 2 moeten omgewisseld gedacht worden.

Ongeveer $1/4$ minuut voor het begin der verwarming van den calorimeter sluit men het weerstandsnet in de petroleum aan (verbonden aan 2 en 3, Fig. 1) en tenslotte op den tijd $\frac{1}{2}$ legt men de wip P_2 om, terwijl men tegelijkertijd de stopwatch in gang brengt. Elke halve minuut leest men nu een van de twee thermometers af, terwijl men in de eene halve minuut de potentiaal aan de uiteinden van den verwarmingsdraad via den potentiometer aan de V-knoppen meet (multiplicator M op 10).

In de andere halve minuut berekent men vlug of de verwarming van binnen- en buitenbad elkaar goed bijhouden, en regelt naar noodzaak de laatste door middel van de waterkoeling.

We hadden te voren alles zoo berekend, dat de verwarming van het buitenbad iets sneller ging dan die van den calorimeter; door de waterkoeling kon de eerste dan naar omstandigheden geregeld worden. Heeft men zich in deze handgrepen eenigszins geoefend, dan kan men ze alle zonder hulp van anderen zelf uitvoeren.

De gang van de temperatuurstijging is aangegeven in Tabel 2.

Tabel 2.

Tijd in min.	Aflezings D_2	Aflezings D_1	$D_2 - D_1$	Evenw. const.	Afwijking	Aflezings pot. meter
0	2.223					
$\frac{1}{2}$		3.010	0.777	0.790	—0.013	
1	2.243					14742
$1\frac{1}{2}$		3.108	0.782	0.788	—0.006	
2	2.410					14742 ⁴
$2\frac{1}{2}$		3.291	0.800	0.785	+0.015	
3	2.571					14742 ²
$3\frac{1}{2}$		3.481	0.814	0.782	+0.032	
4	2.763					14742
$4\frac{1}{2}$		3.670	0.806	0.779	+0.027	

Tijd in min.	Aflezings D ₂	Aflezings D ₁	D ₂ —D ₁	Evenw. const.	Afwijking	Aflezings pot. meter
5	2.966					14742
5½		3.862	0.792	0.776	+0.016	
6	3.174					14743 ²
6½		4.051	0.768	0.773	—0.005	
7	3.392					14742
7½		4.241	0.749	0.770	—0.021	
8	3.593					14742
8½		4.434	0.746	0.767	—0.021	
9	3.778					14742
9½		4.625	0.756	0.764	—0.008	
10	3.960					14742
10½		4.820	0.770	0.761	+0.009	
11	4.141					14742
11½		5.010	0.775	0.758	+0.017	
12	4.330					14742
12½		5.202	0.778	0.755	+0.023	
13	4.518					14742 ²
13½		5.395	0.774	0.752	+0.022	
14	4.724					14742
14½		5.584	0.758	0.749	+0.009	
15	4.928					14742
15½		5.771	0.742	0.746	—0.004	
16	5.130					14742
16½		5.960	0.745	0.743	+0.002	
17	5.300					
17½		6.057	0.765	0.740	+0.025	
18	5.284					
18½		6.066	0.759	0.740	+0.019	
19	5.330					
					—0.078	
					+0.216	Gemidd.
					+0.138	14742

Op den tijd 0 wordt dus D_2 afgelezen, op den tijd $\frac{1}{4}$ de verwarming van het buitenbad ingeschakeld, op den tijd $\frac{1}{2}$ wordt D_1 afgelezen en de verwarming van den calorimeter ingeschakeld.

Aan het einde, op den tijd $16\frac{1}{4}$, is de verwarming van het buitenbad uitgeschakeld en op den tijd $16\frac{1}{2}$ die van den calorimeter. Dit laatste geschiedt weer door de wip P_2 om te leggen en gelijktijdig de stopwatch uit te schakelen.

Door de weerstandsbank W_1 in te schakelen zijn we in staat later den weerstand van den verwarmingsdraad te meten.

In kolom 3 van Tabel 2 vindt men na de temperatuur, die de calorimeter op het tijdstip $16\frac{1}{2}$ bezat, de temperatuur aangegeven, die hij na het uitschakelen van den verwarmingsstroom bereikte, al eer de daling intrad, die reeds op pag. 29 is besproken.

Onmiddellijk na de proef ijkt men den werk-accumulator op het Weston-element via de A-knoppen: de stand was 7649.4.

Tenslotte bepaalt men, nadat de E. M. K. van de accumulatorenbatterij weer constant is geworden, de potentialen aan de uiteinden van verwarmingsdraad en vergelijkingsweerstand via de V-knoppen (multiplicator op 1) en de B-knoppen.

De standen waren: 7882.2 en 7789.6, waaruit voor den weerstand van den verwarmingsdraad volgt:

$$\frac{7882.2}{7789.6} \times 22 = 22.2613 \Omega.$$

De gemiddelde weerstand tijdens de proef was dus 22.2624Ω , echter nog zonder correctie voor den, bij de meetinstrumenten beschreven, weerstand van 150.000Ω . De ware weerstand R laat zich dan berekenen uit:

$$\frac{1}{22.2624} = \frac{1}{150.000} + \frac{1}{R}. \text{ We vinden aldus: } 22.2660 \Omega.$$

Tijdens de bepaling was de gemiddelde aflezing voor de E. M. K. van de accumulatoren-batterij: 14742; deze aflezing geschiedde met behulp van de multiplicator-constante 9.9930. De E. M. K. van den werk-accumulator, gemeten tegen het Weston-element, was gemiddeld: 7648.2. We vinden hieruit voor de E. M. K. der batterij:

$$\frac{14742}{7648.2} \times 1.0181 \times 9.9930 = 19.610 \text{ Volt.}$$

De duur der verwarming, op de stopwatch afgelezen, bedroeg 963.5 sec.

Het totaal aantal electrisch toegevoerde calorieën bedraagt: $\frac{19.610^2 \times 963.5 \times 0.2389}{22.2660} = 3975.6$ calorieën.

De temperatuurstijging tengevolge hiervan blijkt uit de gegevens:

Eindtemperatuur: $6^{\circ}.066$ of gecorr.: $6^{\circ}.066$

Begintemperatuur: $3^{\circ}.010$ of gecorr.: $3^{\circ}.010$

Temperatuurstijging: $3^{\circ}.056$

Gecorr. voor de graadwaarde: $3^{\circ}.065$

De afwijking van de evenwichtstemperatuur heeft tijdens de bepaling $+ 0^{\circ}.138$ bedragen, d. w. z. het buitenbad is gedurende 1 minuut $0^{\circ}.138$ te laag in temperatuur geweest en de straling tengevolge hiervan bedraagt $0.138 \times 0.007 = 0^{\circ}.001$, welke bij de temperatuurstijging moet worden opgeteld. De temperatuurstijging (gecorrigeerd) wordt: $3^{\circ}.066$.

Per graad temperatuurstijging is toegevoerd: 1296.7 cal., welk bedrag de waterwaarde van den calorimeter met inhoud bij 20° C. aangeeft.

c. Bepaling der Waterwaarde van het Mengsel in den calorimeter na afloop der reactie, door berekening.

We kunnen de waterwaarde van den calorimeter met inhoud in het bovenstaande geval ook geheel berekenen

uit bekende gegevens; immers, de samenstelling van den calorimeterinhoud is ons geheel bekend uit onze wegingen, terwijl de spec. warmten der verschillende materialen, die zich in den calorimeter bevinden, eveneens bekend zijn (zie pag. 17).

In den calorimeter is na de praecipitatie aanwezig:

7.26 gr. KNO_3 , opgelost in 1207.18 gr. water.
 4.9 gr. glas.
 16.9 gr. AgJ .

We krijgen dan:

Waterwaarde KNO_3 -oplossing	=	1205.4 cal.
Waterwaarde glas + AgJ	=	2.5 cal.
Waterwaarde calorimeter	=	89.3 cal.
Waterwaarde calorimeter met inhoud	=	1297.2 cal.

De hierbij in rekening gebrachte waterwaarde van den calorimeter hebben we experimenteel langs denzelfden electrischen weg bepaald als hierboven beschreven; alleen was nu de calorimeter gevuld met water (zie Hoofdstuk IV).

De berekende en de langs electrischen weg gemeten waterwaarden 1297.2 resp. 1296.7 cal. stemmen goed overeen. De maximale afwijkingen der laatste van de eerste bedroegen 3‰, hetgeen tot de proeffouten kan worden gerekend.

d. Berekening der Praecipitatiewarmte.

Om uit de onder *a*, *b* en *c* vermelde gegevens de praecipitatiewarmte bij 20°.00 C. te berekenen, moet de onder *a* gevonden temperatuurstijging (1°.386) vermenigvuldigd worden met de onder *b* of *c* bepaalde waterwaarde van den calorimeter met inhoud (1296.7 resp. 1297.2

cal.), terwijl we om de cijfers vergelijkbaar te maken, het geheel op één mol. zout moeten omrekenen. We vinden dan : 25050 resp. 25060 cal. per mol. voor de praecipitatie-warmte. Om de fout in dit cijfer zoo gering mogelijk te doen zijn, worden de praecipitatiewarmten in de definitieve bepalingen slechts met de daarbij behoorende, *berkende*, waterwaarde aangegeven. De fout in de praecipitatiewarmte wordt daarna door ons nog op 2‰ geschat.

III. *Bepaling van de Verdunningswarmte van een 50 % AgNO_3 -oplossing tot een 1 % AgNO_3 -oplossing bij 20°.00 C.*

De voorbereidende werkzaamheden voor deze bepaling zijn geheel gelijk aan die der reeds beschreven bepalingen.

In de bolletjes was afgewogen en opgelost tot een 50 % oplossing 12.3682 gr. AgNO_3 ; in den calorimeter moest nu echter slechts water afgewogen worden, en wel 1212.08 gr. Daar de temperatuurdalingen bij de verdunning gering waren, werd de accumulatorenbatterij ingekrompen tot 3 cellen.

De methode van werken is de volgende : men verwarmt den calorimeterinhoud electrisch tot de temperatuurstijging ongeveer de helft bedraagt van de daling, welke men verwacht, wanneer door stukstooten van een der bolletjes de daarin aanwezige geconcentreerde AgNO_3 -oplossing wordt verdund.

Na het stukstooten daalt dan de temperatuur evenveel onder de begintemperatuur als ze er eerst boven was; op deze wijze zijn uit- en instraling gemakkelijk aan elkaar gelijk te maken. Tijdens de geheele proef houdt men het buitenbad op constante temperatuur. Nadat van te voren de weerstand van den verwarmingsdraad opgemeten (22.2521 Ω) en de werk-accumulator op het Weston-element was geijkt (stand : 13496.4), terwijl ondertusschen

de stroom van de accumulatoren door S_2 (Fig. 2, pag. 11) was geleid, werd op den tijd 0 de wip P_2 omgezet en de verwarming begonnen.

In Tabel 3 vindt men het verloop van de bepaling.

Tabel 3.

Tijd in min.	Aflezings D_1	Straling per min.	Aflezings pot. meter
0	3.898		
$\frac{1}{2}$	3.900	+0.004	8055
1	3.906		
$1\frac{1}{2}$	3.914	+0.016	8055
2	3.922 ⁵		
$2\frac{1}{2}$	3.880 ⁵	+0.008	8055
3	3.889		
$3\frac{1}{2}$	3.898	0.000	8055
4	3.907 ⁵		
$4\frac{1}{2}$	3.860 ⁵	—0.009	8055
5	3.871		
$5\frac{1}{2}$	3.880 ⁵	—0.017	8055
6	3.890		
$6\frac{1}{2}$	3.898	—0.003	
7	3.900 ⁵		
	constant	+0.028 —0.029	gemidd. 8055

Op den tijd 2 is het eerste bolletje stukgestooten; op den tijd 4 het tweede; de wip P_2 is iets na den tijd 6 omgezet, de verwarmingstijd bedroeg 363.7 sec.

Na de proef bedroeg de weerstand van den verwarmingsdraad 22.2519 Ω , dus tijdens de proef: 22.2520 Ω , d. w. z. gecorr.: 22.2550 Ω .

Bij de ijking van den werk-accumulator op het Weston-element na de proef was de stand op den potentiometer: 13497.2. Gemiddeld (zie pag. 40, laatsten regel): 13497.

Uit deze cijfers volgt voor de E. M. K. der accumulatoren-batterij tijdens de proef: 6.072 Volt.

Het totaal aantal electrisch toegevoerde caloricën bedraagt:

$$\frac{6.072^2 \times 363.7 \times 0.2389}{22.2550} = 143.94 \text{ cal.}$$

Er is echter te veel energie toegevoerd, waardoor de eindtemperatuur $0^{\circ}.002^5$ boven de begintemperatuur lag; aan straling is niets verloren gegaan. Om deze $0^{\circ}.002^5$ om te zetten in caloricën, moeten we ze vermenigvuldigen met de waterwaarde van den calorimeter met inhoud. Deze inhoud bestaat uit 1236.80 gr. 1 % AgNO_3 -oplossing en 4 gr. glas.

Voor de soortelijke warmte van deze oplossing namen we 0.98 aan ¹⁾, we krijgen dan:

Waterwaarde oplossing	=	1212 cal.
Waterwaarde glas	=	1.2 cal.
Waterwaarde cal. meter	=	89.3 cal.
Totaal	=	1302.5 cal.

We hebben dus teveel toegevoerd: $1302.5 \times 0.002^5 = 3.25 \text{ cal.}$

Om de verdunningswarmte te compenseeren, waren dus noodig 140.69 cal., d. w. z. per mol. bedroeg de verdunningswarmte: —1933 cal.

Beschouwen we nog even bovenstaande cijfers, dan zal blijken, dat een afleesfout van $0^{\circ}.001$ op den thermometer grooten invloed op de verdunningswarmte heeft.

¹⁾ Nauwkeurige kennis van deze grootheid is niet noodzakelijk; ze werd afgeleid uit gegevens in de International Critical Tables, Vol. V, 122 (1929).

HOOFDSTUK IV.

DEFINITIEVE BEPALINGEN.

Wij bepaalden allereerst de waterwaarde van den calorimeter in zijn nieuwe samenstelling. Dit geschiedde langs electrischen weg, terwijl de calorimeter met water gevuld was, over het temperatuurtraject $18^{\circ}.5-22^{\circ}$ C.

Tabel 4 bevat de resultaten der metingen in drie proeven.

Tabel 4.

Toegevoerde warmte per graad temp. stijg. in calorieën	Gew. water in grammen	Waterw. water in calorieën	Waterwaarde calorimeter in calorieën
1338.6	1250.43	1250.4	88.2
1342.0	1251.33	1251.3	90.7
1339.7	1250.87	1250.8	88.9

Gemidd. waterwaarde : 89.3 cal.

Hierna werd begonnen met het bepalen der praecipitatiewarmte van AgJ. De concentraties der reageerende oplossingen zijn reeds in het schema dezer bepalingen aangegeven (pag. 25).

De begintemperatuur was $20^{\circ}.00$ C., de eindtemperatuur, afhankelijk van de methode van menging, $21^{\circ}.4$ à $21^{\circ}.5$ C.

De kamertemperatuur tijdens de proeven bedroeg 20°C . De waterwaarde van den calorimeterinhoud na afloop der praecipitatie werd berekend zooals reeds eerder (Hoofdstuk III) is beschreven.

Tabel 5 en 6 bevatten de uitkomsten dezer metingen.

Tabel 5.

Praecipitatiewarmte voor „ AgNO_3 bij KJ” bij $20^{\circ}.00\text{C}$.

Grammen AgNO_3 opgelost tot 50 % AgNO_3 -opl.	Temp.stijging	Waterwaarde in calorieën	Praecip.warmte per mol. in calorieën
12.1423	$1^{\circ}.373$	1304.5	25060
12.1922	$1^{\circ}.386$	1297.2	25050
12.3915	$1^{\circ}.387$	1316.9	25040
12.3832	$1^{\circ}.388$	1316.1	25060

Gemidd. praecipitatiewarmte : 25050 cal. ± 10 cal.

Tabel 6.

Praecipitatiewarmte voor „KJ bij AgNO_3 ” bij $20^{\circ}.00\text{C}$.

Grammen KJ opgelost tot 50 % KJ-opl.	Temp.stijging	Waterwaarde in calorieën	Praecip.warmte per mol. in calorieën
12.2347	$1^{\circ}.452$	1301.6	25650
12.2367	$1^{\circ}.456$	1301.6	25710
12.3362	$1^{\circ}.452$	1311.4	25630
12.3398	$1^{\circ}.454$	1311.7	25670

Gemidd. praecipitatiewarmte : 25670 cal. ± 40 cal.

Zooals we reeds opmerkten (pag. 24), geeft het verdunnen van de geconcentreerde zoutoplossing uit de bolletjes een groot negatief warmte-effect.

Daar we bij de hierboven beschreven proeven alle concentraties hadden vastgelegd, waren we in staat naderhand de grootte van het bedoelde effect te bepalen.

De verdunningswarmte van een 50 % AgNO_3 - (resp. KJ-)oplossing tot een 1 % oplossing werd bepaald bij $20^\circ.00 \text{ C.}$; de methode is uitvoerig in Hoofdstuk III beschreven.

In Tabel 7 en 8 geven wij de verkregen waarden der verdunningswarmten.

Tabel 7.

Verdunningswarmte 50 % AgNO_3 - tot 1 % AgNO_3 -opl. bij $20^\circ.00 \text{ C.}$

Grammen AgNO_3 opgelost tot 50 % AgNO_3 -opl.	Toegevoerde energie in calorieën	Teveel toegevoerd in calorieën	Verbruikt in calorieën	Verdunningswarmte per mol. in calorieën
12.3682	143.94	3.26	140.68	— 1933
12.3572	144.00	4.55	139.98	— 1917
12.3769	153.97	14.99	138.98	— 1908
12.3926	141.77	2.61	139.16	— 1908

Gemidd. verdunningswarmte : —1917 cal. $\pm$ 16 cal.

Tabel 8.

Verdunningswarmte 50 % KJ- tot 1 % KJ-opl. bij $20^\circ.00 \text{ C.}$

Grammen KJ opgelost tot 50 % KJ-opl.	Toegevoerde energie in calorieën	Teveel toegevoerd in calorieën	Verbruikt in calorieën	Verdunningswarmte per mol. in calorieën
12.3548	108.43	5.91	102.52	— 1378
12.4054	103.50	2.64	100.86	— 1350
12.3805	107.23	5.92	101.31	— 1359
12.3809	107.09	4.60	102.49	— 1374

Gemidd. verdunningswarmte : —1365 cal. $\pm$ 15 cal.

Beschouwen we de uitkomsten, verkregen voor „AgNO₃ bij KJ” (Tabel 5), dan zien we, dat deze binnen 1 ‰ aan elkaar gelijk zijn; waaruit volgt, dat praecipitatie van metastabiël AgJ onwaarschijnlijk is, daar we de mogelijke proeffouten bij deze bepalingen op 2 ‰ schatten.

In het geval „KJ bij AgNO₃” (Tabel 6) zijn de afwijkingen iets grooter en bedragen in maximo 3 ‰; ook hier is het verschil te gering om met zekerheid iets omtrent den aard van het gepraecipiteerde AgJ te kunnen zeggen.

Neemt men de vorming van metastabiël AgJ aan, dan zou de identiteit der warmte-effecten slechts kunnen worden verklaard, door daarbij te onderstellen, dat steeds eenzelfde mengsel van stabiel en metastabiël AgJ neersloeg; tenzij mocht blijken, dat tusschen deze vormen van AgJ slechts een kleine overgangswarmte bestaat, waardoor het bij de nauwkeurigheid onzer methode niet mogelijk is, hierin onderscheid te maken.

Om de praecipitatiewarmten volgens „AgNO₃ bij KJ” en „KJ bij AgNO₃” met elkaar te kunnen vergelijken, moeten we deze corrigeren voor de verdunningswarmten der reageerende KJ- en AgNO₃-oplossingen en die der overblijvende KNO₃-oplossingen.

Zooals begrijpelijk, is in ons geval de verdunningswarmte van de geconcentreerde oplossing in de bolletjes van het meeste belang; de grootte hiervan liet toe, dat wij haar zelf bepaalden over het traject van 50 % tot 1 %.

Het was ons niet mogelijk de verdunningswarmten der zeer verdunde (ongeveer 1 %) oplossingen in den calorimeter te bepalen.

Hiervoor zou een opstelling vereischt worden, zooals door LANGE en medewerkers ¹⁾ gebruikt is.

Nu is dit echter om onze cijfers vergelijkbaar te maken, niet noodig.

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) **149**, 51 (1930).

Nemen we het geval „AgNO₃ bij KJ”, dan blijkt, dat er nog drie verdunningswarmten moeten worden bepaald; die der geconc. oplossing tot 1 % kennen wij reeds (zie pag. 46).

De bedoelde verdunningswarmten zijn :

- a. van een 1 % AgNO₃-opl. tot oneindige verdunning,
- b. van de KJ-opl. in den calorimeter tot oneindige verdunning,
- c. van de overblijvende KNO₃-opl. tot oneindige verdunning.

Rekenen wij de concentraties van deze oplossingen *a*, *b* en *c* alle op 100 mol. H₂O om, dan vinden wij :

conc. opl. <i>a</i> is	0.1071 mol. AgNO ₃	op 100 mol. H ₂ O.
„ „ <i>b</i> is	0.1083 mol. KJ	„ 100 „ „
„ „ <i>c</i> is	0.1071 mol. KNO ₃	„ 100 „ „

Voor het geval „KJ bij AgNO₃” worden deze getallen :

0.1096 mol. KJ	op 100 mol. H ₂ O.
0.1108 mol. AgNO ₃	op 100 mol. H ₂ O.
0.1096 mol. KNO ₃	op 100 mol. H ₂ O.

Nu zullen al deze verdunningswarmten een bepaalde waarde hebben (positief of negatief), voor ons is echter voor vergelijking alleen van belang, welke verschillen er tusschen die grootheden bestaan.

Van deze verschillen nu kunnen we met groote zekerheid aannemen, dat ze zeer gering zijn.

Uit een recente publicatie van LANGE¹⁾ laat zich n.l. voor de verdunningswarmte van een KNO₃-oplossing van de concentratie 0.1071 mol. KNO₃ op 100 mol. H₂O bij 20° C. berekenen : —24 cal. per mol. KNO₃.

Voor een KNO₃-oplossing van 0.1096 mol. KNO₃ op 100 mol. H₂O vindt men : —25 cal. per mol. KNO₃.

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) **150**, 349 (1930).

Het verschil kan dus worden verwaarloosd t.o.v. onze proeffouten.

Bepalingen der verdunningswarmten van verdunde KJ- en AgNO_3 -oplossingen zijn nog niet uitgevoerd.

Met groote, aan zekerheid grenzende, waarschijnlijkheid, mogen we echter aannemen, dat de verschillen bij deze twee (uit twee éénwaardige ionen gevormde) electrolyten ook door ons mogen verwaarloosd worden.

We komen dus tot de conclusie, dat een vergelijking van de twee reeksen cijfers bij de beide soorten van menging wel mogelijk is, maar dat we op deze wijze nog niet de absolute waarde der oploswarmte bepaald hebben.

Uit de Tabellen 5—8 vinden we dan als warmte-effect voor de reactie „ AgNO_3 bij KJ” bij $20^\circ.00 \text{ C.}$: 26970 ± 25 calorieën per mol. Voor „KJ bij AgNO_3 ” bij $20^\circ.00 \text{ C.}$: 27035 ± 55 calorieën per mol.

Ook een vergelijking van deze beide cijfers geeft ons weinig zekerheid voor eenige voorspelling omtrent het al of niet praecipiteeren van een metastabiel AgJ .

In het geval „ AgNO_3 bij KJ” is de uitkomst iets lager, wat dus wel in deze richting zou kunnen wijzen; hiernaast blijft echter steeds een gering verschil in oppervlakte-energie als mogelijke oorzaak te beschouwen.

Het is een bekend feit, dat volkomen uitvlokking van AgJ sneller bereikt wordt, indien Ag-ionen in overmaat aanwezig zijn, wat het geval is, indien KJ bij AgNO_3 gevoegd wordt.

In het omgekeerde geval bestaat de mogelijkheid van een langzamer uitvlokking en hiermede gepaard gaande langzamer temperatuurstijging. In het, door LANGE en SHIBATA ¹⁾, uitgevoerde onderzoek omtrent de praecipitatiewarmte van AgJ worden twee reeksen proeven vermeld, waarbij de voorwaarden zoodanig gekozen zijn, dat totale of gedeeltelijke uitvlokking optreedt. Deze beide

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) **149**, 465 (1930).

reeksen onderscheiden zich onderling in een calorisch effect van 100 cal. per mol. Hieruit volgt dus, dat uitvlokking van AgJ met een gering warmte-effect gepaard gaat; vindt de uitvlokking dus iets langzamer plaats (zooals „ AgNO_3 bij KJ”), dan zal dit in de uitkomst tot uitdrukking komen. Het tusschen onze uitkomsten, volgens de beide methoden van menging, bestaande verschil van 65 cal. per mol., komt in orde van grootte geheel met het bovenstaande overeen.

Trouwens, een fout in de aflezing van $0^\circ.001$, zoowel in de bepaling der praecipitatie- als der verdunningswarmte, geeft een verschil van rond 40 calorieën in de uitkomst.

Concludeerend mogen we dan ook zeggen, dat we langs calorimetrischen weg niet de minste aanwijzing hebben gekregen voor praecipitatie van metastabiël AgJ . Door deze beschouwing blijft echter evenzeer het verschijnsel van BERTHELOT onaangetast.

Dilatometrische onderzoeken, welke we later verichtten, gaven ons echter toch weer steun voor de opvatting, reeds door VAN DOBBENBURGH uitgesproken, dat primair een mengsel van AgJ -modificaties praecipiteert. Dit geeft dan meer aanwijzingen voor een δ - AgJ (zie Inleiding), waarvan de overgangswarmte in den bij kamertemperatuur stabielen vorm van AgJ zoo klein zou moeten zijn, dat de grootte van dit bedrag binnen onze proeffouten valt.

Ook LANGE en SHIBATA ¹⁾ concludeeren uit hun onderzoek omtrent de praecipitatie van AgJ , dat dit slechts in den stabielen vorm neerslaat. Ze onderzoeken alleen de reactie volgens „KJ bij AgNO_3 ” en lossen het gepraecipiteerde AgJ op in een oplossing van KCN, welke overmaat van dit zout bevat; de hierbij optredende oploswarmte vergelijken zij met die, welke optreedt indien men een even groote hoeveelheid stabiel AgJ oplost in de-

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) **149**, 465 (1930).

zelfde hoeveelheid der zooeven genoemde KCN-oplossing.

Dit stabiele AgJ bereiden ze door AgJ te verhitten met een geconc. CaCl_2 -oplossing, zooals door COHEN en VAN DOBBENBURGH medegedeeld is ¹⁾.

Zij vinden als verschil in oploswarmte steeds een constant bedrag van 20 calorieën, dat echter binnen de proef fouten valt, en parallel loopt met de, microscopisch gemeten, korrelgrootte.

Nu is het natuurlijk interessant hun eindresultaat met het onze te vergelijken. Hieraan is echter het bezwaar verbonden, dat hun onderzoek is uitgevoerd bij 25° C.

Zij vinden voor de oploswarmte van AgJ bij die temperatuur: —26710 calorieën per mol., aan welk cijfer ze een waarschijnlijke fout van 2‰ toeschrijven.

In dit bedrag is begrepen de verdunningswarmte van de KJ-oplossing, terwijl die van de AgNO_3 - en KNO_3 -oplossing aan elkaar gelijk gesteld worden, en dus wegvallen.

Nu is het mogelijk de verdunningswarmte der KJ-oplossing, zooals wij die bij 20° C. bepaalden, om te rekenen voor dezelfde concentraties bij 25° C., met behulp van de cijfers door WÜST en LANGE ²⁾ hiervoor bepaald. We vinden hiervoor dan —1190 cal. per mol. bij 25° C. in plaats van —1365 cal. per mol. bij 20° C.

Het totale warmte-effect wordt dan 26855 cal. per mol. bij 25° C. in ons geval na deze correctie. Er blijft dus nog een verschil over van 145 cal. per mol., dat geheel of gedeeltelijk op rekening van den temperatuurcoëfficiënt der oploswarmte van AgJ moet worden geschreven.

Tevens is hierbij dan nog aangenomen, dat het juist is, om de verdunningswarmten der KNO_3 - en AgNO_3 -oplossingen aan elkaar gelijk te stellen, terwijl onze concentraties en die, welke LANGE en SHIBATA gebruikten, uiteenloopen.

¹⁾ Z. physik. Chem. **137**, 303 (1928).

²⁾ Z. physik. Chem. **116**, 161 (1925).

HOOFDSTUK V.

PRAECIPITATIES ONDER TOEVOEGING VAN GERINGE HOEVEELHEDEN VERONTREINIGING.

Bij alle, in Hoofdstuk II en IV beschreven bepalingen, is het ons niet gelukt het verschijnsel van BERTHELOT wederom waar te nemen. Het is natuurlijk mogelijk, dat bij uitbreiding van het aantal proeven reproductie mogelijk zou blijken, daar uit BERTHELOT's beschrijving valt op te maken, dat het ook hem niet steeds gelukte het beschreven verschijnsel te constateeren. Dit opende echter een weinig hoopvol verschiet; aanlokkelijker leek het ons door geringe verontreiniging van de reagentia te trachten tot het doel te geraken. Dit idee is bij andere onderzoekingen in het VAN 'T HOFF-Laboratorium in toepassing gebracht en heeft in verschillende gevallen de gewenschte resultaten geleverd.

Zoo wordt door de aanwezigheid van uiterst geringe hoeveelheden hydroxyde de „oplosbaarheid” van CdJ_2 , ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eenige procenten verhoogd. Het bleek in het geval van CdJ_2 n.l., dat bij de bereiding hiervan sporen hydroxyde optreden ¹⁾. Bij het uitkristalliseeren van CdJ_2 uit oververzadigde oplossingen, wordt dit hydroxyde geadsorbeerd aan de ontstaande kernen en dringt hiervan de groeisnelheid terug. Hierdoor treedt een toestand van oververzadiging op, welke ons een te hooge waarde voor de „oplosbaarheid” doet vinden. Het bereiken van een dergelijken toestand van oververzadiging

¹⁾ Z. physik. Chem. **94**, 482 (1920).

is echter ook zeer gunstig voor het optreden eener metastabiele modificatie; immers, een metastabiele vorm heeft c.p. steeds de grootste oplosbaarheid, en kan dus eerst bij een toestand van oververzadiging t.o.v. den stabielen vorm optreden.

Gelukte het ons in het geval van het AgJ , door een spoor verontreiniging de praecipitatie der stabiele modificatie te belemmeren, dan bestond de mogelijkheid voor het optreden van een metastabielen vorm, welk optreden zich in een afwijkende waarde der praecipitatiewarmte zou kunnen manifesteren.

Een richting, waarin we te zoeken hadden voor den aard der verontreiniging, kan worden afgeleid uit de chemische zuiverheid van de door BERTHELOT gebruikte KJ - en AgNO_3 -preparaten.

Hij zelf geeft hierover niets aan; door vriendelijke inlichting van Prof. ILOSVAY, zijn toenmaligen assistent, die de bedoelde onderzoekingen met hem heeft uitgevoerd, vernamen we echter, dat de gebruikte zouten niet omgekristalliseerd werden en van een apotheker betrokken waren.

Nu is door PAYEN ¹⁾ een onderzoek ingesteld naar de zuiverheid van handelspreparaten KJ in de periode, waarin BERTHELOT zijn studies heeft gepubliceerd. PAYEN vindt als verontreinigingen van KJ $2\frac{1}{2}$ —6 % K_2CO_3 en verder eenig vrij jodium, terwijl de aanwezige hoeveelheden chloride en jodaat niet van dien aard waren, dat hij een bijzondere zuivering noodzakelijk acht.

Een onderzoek van CARLES ²⁾ doet ook zien, dat K_2CO_3 de grootste verontreiniging is, naast eenig KJO_3 .

De eischen, toenmaals aan pharmaceutische preparaten gesteld, zijn te vinden in de Pharmacopée française van 1866; een door Prof. SCHOORL uitgevoerd onderzoek

¹⁾ Ann. chim. phys. (4) 6, 221 (1865).

²⁾ J. pharm. chim. 24, 440 (1891).

leerde ons echter, dat de KJ-preparaten, welke hieraan voldoen, niet minder zuiver behoeven geweest te zijn dan die, waarover men thans beschikt.

SCHERING ¹⁾ maakt nog melding van Pb-houdende KJ-preparaten, welke tengevolge van deze verontreiniging een anderen kristalvorm bezitten. De grootste kans bestaat echter wel, dat door BERTHELOT alkalisch reagerende KJ-preparaten zijn gebruikt.

Eenzelfde onderzoek naar gegevens betreffende de zuiverheid van AgNO_3 -preparaten uit dien tijd leverde niet veel bijzonders op.

Wij voerden een reeks bepalingen uit, alle met den nieuwen roerder, volgens „ AgNO_3 bij KJ”, waarbij een verontreiniging aan het KJ werd toegevoegd. We brengen even in herinnering, dat de normale praecipitatiewarmte in dit geval bedraagt: 25050 cal. $\pm$ 10 cal. per mol.

De uitkomsten zijn samengevat in Tabel 9.

Tabel 9.

Toe-voeging	Hoeveelheid	Bijzonderheden	Praec.warmte in cal. per mol.
J_2	7 $\frac{0}{100}$		25090
KCl	3 $\frac{0}{100}$		24970 (gecorr. 25040)
KCl	$\frac{3}{4}$ $\frac{0}{100}$		25020 (gecorr. 25040)
NaOH	3 $\frac{0}{100}$	Iets langzamer temp.	24930 (24990)
NaOH	$\frac{1}{3}$ $\frac{0}{100}$	stijging	25060
NaOH	3 $\frac{0}{100}$	Iets langzamer temp. stijging	24960 (24980)

Bij beschouwing van Tabel 9 blijkt, dat een aanmerkelijke verandering in praecipitatiewarmte door de gebruikte verontreinigingen niet duidelijk aan den dag treedt.

¹⁾ Ber. 12, 156 (1879).

De toevoeging van jodium geschiedde naar aanleiding van het hierboven door PAYEN vermelde. De uitkomst is iets hoger, hetgeen even goed veroorzaakt kan worden door een chemisme, dat vorming van een polyjodide tengevolge heeft.

Kaliumchloride werd toegevoegd om de volgende reden: er praecipiteert dan AgCl , en dit is in kristalvorm isomorf met het AgJ , stabiel boven 146° . Onze redeneering was nu deze, dat de vorming van AgCl misschien praecipitatie van regulair AgJ met zich zou brengen. De eerstvermelde uitkomsten zijn inderdaad iets lager, maar deze moeten nog gecorrigeerd worden voor het verschil in praecipitatie-warmte van AgCl en AgJ (16000 resp. 27000 cal. per mol. genomen). Er was bij de beide bepalingen 6‰ resp. ruim $1\frac{1}{2}\text{‰}$ aan KJ vervangen door KCl , hiervoor moet dus een correctie aangebracht worden. De uitkomst wijkt daarna weinig van de normale af.

De uitkomsten na toevoeging van NaOH doen iets meer verwachten; de eerst genoteerde uitkomsten zijn berekend met de temperatuurstijging op den tijd, op welken anders de reactie reeds afgelopen was. De hierna vermelde cijfers tusschen () zijn berekend met de totale temperatuurstijging; deze bereikte na 3 à 4 minuten haar maximum. Deze uitkomsten zijn ongeveer $2\frac{1}{2}\text{‰}$ lager dan normaal, hetgeen men zou kunnen wijten aan het gepraecipiteerde AgJ . Men moet echter bij dergelijke toevoegingen steeds rekening houden met een ander verloop der chemische reactie, en in verband hiermede met het warmte-effect. Het aanwezige NaOH zal vrij zeker eenig AgOH vormen met het AgNO_3 ; met welk warmte-effect dit gepaard gaat, is niet bekend, doch eenigen invloed zal het hebben. Een steun voor deze opvatting zou de bepaling kunnen zijn, waarbij slechts $\frac{1}{3}\text{‰}$ aan NaOH werd toegevoegd. De uitkomst wijkt hier niet van de normale af.

Tevens geldt, hetgeen we in Hoofdstuk IV (pag. 49)

opmerkten omtrent langzamer uitvlokking van AgJ.

Ten slotte zijn eenige bepalingen uitgevoerd, waarbij gassen als verontreiniging werden aangewend. Hiervoor werden gekozen H_2 en O_2 , en wel naar aanleiding van het door Dr. MOESVELD meegedeelde feit ¹⁾, dat sporen van deze stoffen grooten invloed oefenen op de groeisnelheid van ijskristallen. Er is n.l. gebleken, dat H_2 een vertragenden invloed hierop heeft, terwijl O_2 in omgekeerden zin werkzaam is.

We leidden, om dit te onderzoeken, gedurende eenige uren H_2 of O_2 door het water, dat voor het oplossen van het $AgNO_3$ of KJ gebruikt zou worden. De waterstof en zuurstof werden zonder verdere zuivering uit een bom genomen; geringe hoeveelheden ervan schijnen slechts noodig te zijn om ijsvorming te vertragen of te versnellen.

De uitkomsten van dit onderzoek (duplo-bepalingen) leverden echter niet beslissende resultaten, zooals uit de volgende getallen blijkt:

H_2 ingeleid, praecipitatiewarmte: 25040 (25060) cal. per mol.

O_2 ingeleid, praecipitatiewarmte: 24990 (25070) cal. per mol.

De in normale gevallen gevonden praecipitatiewarmte bedraagt: 25050 cal. per mol.

Bij O_2 -inleiding hield in het eerste geval de temperatuurstijging iets langer aan; de uitkomst is eenigszins lager dan gewoonlijk. De afwijking is echter te gering om er met zekerheid waarde aan te kunnen hechten.

Beschouwen we alle, in dit Hoofdstuk vermelde uitkomsten, dan moeten we constateeren, dat, behoudens enkele weinig beteekenende uitzonderingen, de calori-

¹⁾ Dr. A. L. TH. MOESVELD. Rapport omtrent de methoden ter ijsbestrijding en hare toepassing van Prof. Dr. H. T. BARNES te Montreal. Amsterdam 1930, pag. 26.

metrische proeven ons den indruk hebben gegeven, dat men langs dezen weg moeilijk iets omtrent den aard van het gepraecipiteerde AgJ te weten kan komen; hetzij omdat metastabiele vormen in 't geheel niet praecipiteeren, hetzij omdat de overgangswarmte tusschen deze vormen gering is, en binnen de proeffouten valt.

Het verschijnsel van BERTHELOT hebben we nooit kunnen reproduceeren, nadat we ons de zekerheid hadden verschaft, dat de warmte-uitwisseling tusschen het gepraecipiteerde AgJ en de omringende vloeistof zoo snel mogelijk tot stand kwam.

Mochten dus niet experimenteele (mechanische) fouten de oorzaak zijn van BERTHELOT's resultaat, dan blijft dit nog steeds onaangetast.

HOOFDSTUK VI.

DILATOMETRISCH ONDERZOEK VAN AgJ-NEERSLAGEN.

a. Inleiding.

Zooals uit de vorige Hoofdstukken blijkt, hebben we langs calorimetriscben weg niet overtuigende aanwijzingen gekregen voor praecipitatie van metastabiele vormen van AgJ.

Dit sluit echter niet in, dat metastabiele vormen in het geheel niet optreden. Het is zeer wel mogelijk, dat de waarde der physische constante, waarmee we het optreden van een metastabielen vorm willen bewijzen, blijkt slechts voor een gering bedrag te verschillen van de waarde, die deze constante voor den stabielen vorm bezit. Staan ons in dit geval niet uiterst nauwkeurige bepalingmethoden ten dienste, dan zullen langs dezen weg aanwijzingen voor het optreden van een metastabielen vorm niet verkregen kunnen worden. Het leek ons nu waarschijnlijk, dat we bij de praecipitatiewarmte van AgJ met een dergelijk geval te doen hadden, daar door verschillende hieronder te noemen onderzoekers, was vastgesteld, dat neerslagen van AgJ, bereid door menging van oplossingen van KJ en AgNO_3 in water, twee verschillende kristalvormen bevatten. Om te trachten hierover uitsluitel te verkrijgen, besloten we een dilatometrisch onderzoek van AgJ-neerslagen in te stellen, waarmede dus dichtheidsveranderingen worden geconstateerd.

Een uitvoerig overzicht der in de literatuur vermelde dichtheden van AgJ is te vinden in het onderzoek door

VAN DOBBENBURGH ¹⁾ ingesteld naar de dichtheden van chemisch en physisch zuiver AgJ. Dit onderzoek zelf leverde als resultaten, dat een preparaat, waarvan aangenomen kon worden, dat het chemisch en physisch zuiver was, bij kamertemperatuur regulieren kristalvorm bezat. Hiernaast kwamen bij kamertemperatuur preparaten met lagere dichtheid voor, welke bij röntgenografisch onderzoek AgJ met hexagonalen kristalvorm bleken te bevatten. Het AgJ, dat bij kamertemperatuur regulair kristalliseerde, was niet identiek met het regulaire AgJ, stabiel boven 146°, daar hiertusschen een groot verschil in dichtheid bestond. We kunnen hier dus 3 verschillende kristalvormen van AgJ onderscheiden, waarnaast nog de, alleen bij hoge drukkingen voorkomende, vorm is te noemen. (Zie Inleiding).

De neerslagen, welke we dilatometrisch wilden onderzoeken, werden bereid uit oplossingen van dezelfde concentratie als bij de calorische proeven waren gebruikt.

Voor de bereiding der zoutoplossingen gebruikten we thans gedestilleerd water, dat onmiddellijk voor gebruik eenigen tijd gekookt was om opgeloste lucht te verwijderen. Na dit koken werd het snel tot 25° C. afgekoeld en hierna voor de bereiding der oplossingen gebruikt.

De verdunde zoutoplossing wogen wij in een bekersglas van 2 Liter, de geconcentreerde in een weegfleschje.

Onder flink roeren met een roerstaaf wordt de laatstgenoemde oplossing bij de eerste geschonken en het weegfleschje nog eenige keeren met water omgespoeld. Dit water voegt men bij de hoofdmassa. De roering zet men 5 minuten voort, waarna de neerslagen op een Büchner-trechter tot een brij worden afgezogen. Daarbij roert men voortdurend in de zich nog in het bekersglas bevindende massa. Is het neerslag op het zuigfilter gebracht, dan wordt het daarvan afgeschept en door een

¹⁾ Diss. Utrecht, 1928, pag. 20.

trechter in den dilatometer gebracht; den trechter spoelt men na met de moederloog. De gebruikte dilatometer (Fig. 4) kwam in hoofdzaak overeen met het model pyknometer, zooals dit voor dichtheidsbepalingen in het VAN 'T HOFF-Laboratorium wordt gebruikt. De inhoud van A bedraagt ongeveer 85 c.c. Door inzetten in het slijpstuk B wordt hieraan de rechthoekig omgebogen capillair C verbonden; het horizontale stuk hiervan is ongeveer 30 cm lang, de doorsnede van de capillair bedraagt ruim

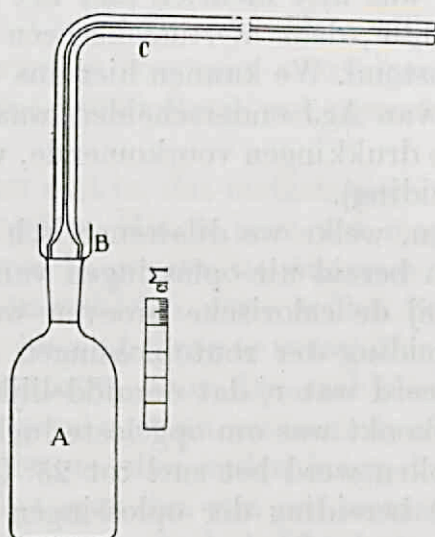


Fig. 4

1 mm.; achter dit horizontale gedeelte bevestigt men een meetlat. Bovenaan het slijpstuk bevindt zich een verwijding, waardoor, na inzetten van de capillair, een gootje gevormd wordt, dat, met kwik gevuld, er voor zorgt, dat lekken door capillaire openingen in het slijpstuk niet optreedt. Dit is voor ons van belang, daar de dilatometer soms eenige weken achtereen in een water-thermostaat geplaatst bleef en bij onbeschermd slijpstukken steeds de stand van den meniscus in de capillair achteruitliep.

Op den dilatometer, die na het hierboven vermelde

inbrengen van materiaal nog niet geheel gevuld is met neerslag en moederloog, zet men het slijpstuk, dat met een zuigslang aan een oliepomp wordt verbonden. Het hierop volgende leegzuigen dient om eventueel in de kristalbrij ingesloten lucht te verwijderen. Is dit geschied, dan neemt men het slijpstuk van den dilatometer, vult dezen geheel met moederloog aan en zet er eenigen tijd een thermometer in om de temperatuur van den inhoud te meten. Hierna plaatst men weer het slijpstuk op den dilatometer; de vloeistof gaat dan in de capillair een zekeren stand aannemen. Men droogt den dilatometer van buiten en maakt het gootje met behulp van filtreerpapier droog, waarna het gevuld wordt met kwik. Den dilatometer zet men daarna in een thermostaat, die op constante temperatuur gehouden wordt. In ons geval was de temperatuur 25°C. ; de veranderingen der temperatuur bedroegen niet meer dan $0^{\circ}.01$. Bij vlug werken gelukte het aldus 20 minuten na het begin der praecipitatie den dilatometer in den thermostaat te plaatsen.

De temperatuur van den inhoud bedroeg steeds 21° à 22°C. ; door voorproeven werd vastgesteld, dat 40 minuten na inzetten de dilatometer op de temperatuur der omgeving was gekomen, zoodat 1 uur na het praecipiteeren kon worden begonnen met aflezen.

Een fraaie methode zou geweest zijn met de aflezingen onmiddellijk na afloop der praecipitatie te beginnen; hiervoor zou echter een veel ingewikkelder toestel benodigd zijn, dat toeliet de geheele praecipitatie erin uit te voeren, terwijl we eerst onze kennis zouden moeten uitbreiden omtrent de volumeveranderingen tengevolge der reactie alléén en tevens tengevolge der hierbij optredende warmte-effecten.

Een dergelijke „meng“-dilatometer is geconstrueerd door KNÖFLER ¹⁾. Het door hem beschreven model zou

¹⁾ Wied. Ann. **33**, 136 (1889).

inderdaad, na eenige veranderingen te hebben ondergaan, zeer goed te gebruiken zijn voor het volumetrisch onderzoek van versch gevormde neerslagen.

Om het door ons gestelde doel te bereiken bleek echter de gebruikte eenvoudige dilatometer reeds goed te voldoen.

Het groote voordeel van een dilatometrisch onderzoek boven een pyknometrisch bestaat hierin, dat de neerslagen ontstaan *in* de vloeistoffen, die er later als moederloog boven blijven staan. Zijn de volume-veranderingen tot staan gekomen, dan kan men door hierna de dichtheid van het neerslag te bepalen, vaststellen, welke dichtheid het neerslag in het begin gehad heeft. Deze methode volgden wij met het AgJ hieronder. Het dilatometrisch onderzoek is boven het calorimetrisch verre te verkiezen daar, hoe lang men de waarnemingstijden in het eerste geval ook neemt, men steeds geheel zeker is van de waargenomen volume-verandering; dit laatste in tegenstelling met onze calorimetrische proeven, waarbij beslist af te raden is om bij lange waarnemingstijden aan geringe temperatuurveranderingen veel waarde te hechten.

De neerslagen in de dilatometers konden we zonder bezwaar gedurende 2 à 3 weken op volume-veranderingen onderzoeken; blinde proeven met een watervulling over een dergelijk tijdsverloop uitgevoerd, wezen uit, dat volume-veranderingen daarbij niet optraden.

b. Metingen.

Terwijl we door de uitkomst onzer calorimetrische bepalingen den indruk hadden gekregen, dat metastabiele vormen van AgJ bij praecipitatie niet optreden, gaven onze dilatometrische een geheel ander resultaat; onafhankelijk van de bereidingswijze vertoonden alle neerslagen op den duur een volume-vermindering, dus een dichtheidsvergrooting van het AgJ. De grootte der ver-

minderen en de snelheid, waarmee zij optrad, liepen binnen wijde grenzen uiteen, terwijl toch de hoeveelheid AgJ, waaraan ze geconstateerd werden, slechts wisselde van 14 tot 15 gr. De volgende uitkomsten werden verkregen, waarbij we opmerken, dat de temperatuur van den dilatometerinhoud 21° à 22° C. bedroeg vòòr het inzetten in den thermostaat van 25° C. Voor het op temperatuur komen kon verwacht worden een oploopen van den meniscus in de capillair.

1. AgJ uit „AgNO₃ bij KJ”, na inzetten direct achteruit loopend; met afnemende snelheid in 2 dagen totaal 105 mm., waarna nog geringe neiging tot achteruitloopen.
2. AgJ uit „AgNO₃ bij KJ”, na inzetten oplopend en gedurende 8 uur constant; daarna daling gedurende $2\frac{1}{2}$ dag totaal 14 mm., waarna nog geringe neiging tot achteruitloopen.
3. AgJ uit „AgNO₃ bij KJ”, na inzetten geringe stijging; daarna daling gedurende 2 dagen totaal 10 mm., waarna constant gedurende 1 week.
4. AgJ uit „KJ bij AgNO₃”, na inzetten direct achteruitlopend, gedurende 1 dag totaal 35 mm., daarna constant.
5. AgJ uit „KJ bij AgNO₃”, na inzetten oplopend, daarna langzame daling gedurende 10 dagen van 29 mm., daarna constant.

Bij bepaling 3 en 5 werd, nadat de meniscus niet meer in stand veranderde, de dilatometer, terwijl het slijpstuk op zijn plaats bleef, flink omgeschud, waardoor de samengekoekte kristallen in de moederloog rondwarrelden.

Na den tijd, noodig om op temperatuur te komen, was de stand van den meniscus weer dezelfde als voor het omschudden.

Bij bepaling 5 werd ook omgeschud tijdens het terugloopen van den meniscus; na het op temperatuur komen bleek een afneming in volume te zijn opgetreden.

Door uitwegen van de capillair met kwik konden we berekenen welke volume- en dus ook dichtheidsveranderingen hier optreden. Daarbij bleek, dat 10 mm. verschuiving in de capillair overeenkwam met een volumeverandering van 0.0097 c.c.

In den dilatometer bevond zich 14 à 15 gr. AgJ; nemen we als dichtheid de door VAN DOBBENBURGH gevonden waarde 5.68 aan, dan bedraagt het volume van het AgJ 2.5 c.c. Bij bepaling 1 bedroeg de volumeverandering rond 0.1 c.c., d. w. z. een volume- en dichtheidsverandering voor het AgJ van 4 %.

Om nauwkeurig te weten, welke dichtheidsveranderingen hier optreden, bepaalden we van het AgJ, dat zich bij bepaling 5 in den dilatometer bevond de dichtheid, nadat veranderingen in den stand van den meniscus niet meer optraden.

Dit geschiedde door het zout uit te wasschen met gedestilleerd water, tot in dit laatste electrolyt niet meer kon worden aangetoond; bij dit uitwasschen werd er scherp op gelet, dat het AgJ steeds onder water bleef. Daarna verdeelden wij het over twee pyknometers en bepaalden met water als afsluitvloeistof de dichtheid bij 30°.00 C. ¹⁾

¹⁾ Voor bijzonderheden: Zie Diss. VAN DOBBENBURGH, Utrecht 1928, pag. 22—25.

De aldus gevonden dichtheid bleek te zijn: $d_{\frac{30^\circ}{4^\circ}} = 5.72$, resp. 5.74, gemidd. 5.73, een waarde, welke goed overeenstemt met die, welke VAN DOBBENBURGH onder soortgelijke omstandigheden vond (5.70).

We kunnen nu de begin-dichtheden van het AgJ berekenen voor onze 5 bepalingen en vinden hiervoor dan: 5.50; 5.70; 5.71; 5.65; 5.67.

Voor al deze gevallen geldt het volgende: ware het ons gelukt de volumeverandering van het begin af te volgen, dan zou de uit de waargenomen volumeveranderingen afgeleide dichtheid nog lager zijn geweest. In de laatste vier gevallen kan een verhooging der dichtheid reeds zijn ingetreden in het tijdsinterval, dat verloopt tusschen de menging der vloeistoffen en het begin der aflezingen van den dilatometer.

Er zal een uitgebreider onderzoek noodig zijn om verder in dit interessante verschijnsel door te dringen.

Immers, we hebben a priori aangenomen, dat deze dichtheidsveranderingen slechts optreden, doordat er veranderingen plaats vinden in den kristalvorm van het AgJ.

Door röntgenografische onderzoekingen is in den laatsten tijd vastgesteld, dat AgJ beneden het overgangspunt van 146° C. , en ook bij kamertemperatuur, kan voorkomen in twee kristalvormen; behalve in den reeds genoemden hexagonalen, in een kubischen vorm.

Allereerst kregen WILSEY ¹⁾ en DAVEY ²⁾ hiervoor aanwijzingen; een later en uitgebreider onderzoek van WILSEY ³⁾ over het AgJ leert, dat bij praecipitaties hiervan, geheel op de wijze, zooals wij die uitvoerden, steeds hexagonaal en kubisch AgJ naast elkaar ontstaan. Nu moet van deze beide vormen er bij 25° C. één metastabiel

¹⁾ Phil. Mag. **42**, 262 (1921).

²⁾ Phys. Review **19**, 248 (1922).

³⁾ Phil. Mag. **46**, 487 (1923).

zijn, zoodat de overgang van dezen in den stabielen vorm een volumeverandering met zich zou kunnen brengen, indien beide vormen een aanmerkelijk verschil in dichtheid bezaten bij 25° C. Dit nu is niet het geval.

De röntgenogrammen welke VAN DOBBENBURGH op nam ¹⁾ om te beslissen welken kristalvorm AgJ-preparaten bezaten, die aanmerkelijk in dichtheid van elkaar verschilden, voerden tot de volgende conclusies: Allereerst werd een bevestiging gevonden omtrent het door WILSEY en door DAVEY vermelde voorkomen van AgJ in een hexagonale en een kubische structuur bij kamertemperatuur. Prepara-

raten met dichtheid $d_{\frac{30^\circ}{4^\circ}} = 5.68^3$, welke als fysisch en chemisch zuiver moesten worden beschouwd, hadden regulieren kristalvorm. Preparaten met lagere dichtheid bevatten ook AgJ met hexagonale structuur. Het was nu van belang de dichtheid van den fysisch zuiveren hexagonalen vorm te bepalen. Dit geschiedde in een onderzoek van KOLKMEIJER, VAN DOBBENBURGH en BOEKENOOGEN ²⁾, volgens de spectrografische methode aan een AgJ-kristal. Het resultaat was, dat de dichtheid van hexagonaal AgJ practisch gelijk aan die van kubisch AgJ werd gevonden (5.68¹ resp. 5.68³). Bij overgang van deze twee vormen in elkaar kan dus een volumeverandering niet optreden.

De lage dichtheid van sommige AgJ-preparaten (minimaal 5.48) wordt door VAN DOBBENBURGH aan vacuolen geweten.

Ook een recent onderzoek omtrent de verschillende modificaties van AgJ, uitgevoerd door BLOCH en MÖLLER ³⁾, heeft aangetoond, dat een regulair en een hexagonaal AgJ

¹⁾ Diss. Utrecht, 1928, pag. 107 e.v.

²⁾ Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **37**, 481 (1928).

³⁾ Z. physik. Chem. (A) **152**, 245 (1931).

naast elkaar bij kamertemperatuur kunnen voorkomen. De genoemde onderzoekers beschrijven tevens bereidingswijzen voor deze twee vormen.

Zoo blijkt het verband tusschen deze beide vormen geheel overeen te stemmen met dat tusschen zinkblende en wurtziet, waarover SCHLEEDE en GANTZCKOW een onderzoek hebben uitgevoerd ¹⁾. Het hexagonale AgJ, en trouwens elk willekeurig AgJ-preparaat, kan door poederen worden omgezet in regulair AgJ.

De hexagonale kristalvorm wordt zuiver verkregen door het dubbelzout van AgJ met KJ te ontleden met water, waardoor het AgJ weer praecipiteert. Praecipiteert men AgJ door AgNO₃- en KJ-oplossingen bij elkaar te voegen, dan ontstaat een mengsel van regulair en hexagonaal AgJ. Er ontstaat naar verhouding meer van den laatsten kristalvorm, indien tijdens de praecipitatie KJ in overmaat aanwezig is. Is echter AgNO₃ in overmaat, dan ontstaat meer regulair AgJ en wordt het gehalte aan hexagonaal AgJ teruggedrongen.

We moeten hierbij opmerken, dat deze zuiverheid langs röntgenografischen weg is bepaald, zoodat de mogelijkheid kan bestaan, dat nog 10—15 % van een andere modificatie aanwezig is ²⁾.

Deze bereidingswijzen vestigen onze aandacht weer op de, bij de calorimetrische proeven uitgevoerde, praecipitaties volgens „AgNO₃ bij KJ” en „KJ bij AgNO₃”. In het eerste geval is er tijdens het praecipiteeren KJ in overmaat aanwezig en zijn de voorwaarden voor het ontstaan van hexagonaal AgJ gunstig. In het tweede geval zal meer regulair AgJ ontstaan. Hieruit volgt de mogelijkheid, dat aan het door ons in Hoofdstuk IV geconstateerde verschil van 65 cal. per mol. tusschen de praecipitatiewarmten volgens „AgNO₃ bij KJ” en „KJ

¹⁾ Z. Physik **15**, 184 (1923).

²⁾ N. H. KOLKMEIJER, Z. physik. Chem. **136**, 45 (1928).

bij AgNO_3 '' toch reële waarde toekomt. Dit bedrag zou dan een gedeelte van de overgangswarmte van hexagonaal in regulair AgJ voorstellen. Om verwarring te voorkomen wijzen we er op, dat hier steeds bedoeld is de bij kamertemperatuur stabiele regulaire kristalvorm en niet die, welke stabiel is boven 146°C .

Uit de gegevens van BLOCH en MÖLLER laat zich berekenen voor de dichtheid van regulair AgJ: 5.67 en voor die van hexagonaal AgJ: 5.64. Het onderzoek is echter niet met de voor dit doel gewenschte nauwkeurigheid uitgevoerd; wij prefereeren dus de conclusie van KOLKMEIJER en medewerkers, dat hexagonaal en regulair AgJ practisch niet in dichtheid verschillen.

De door ons waargenomen volume-veranderingen kunnen dus niet worden verklaard door aan te nemen, dat in ons geval een overgang van een dezer vormen in den anderen plaats vindt, evenmin als het feit, dat de dichtheden van AgJ, pyknometrisch met water bepaald, boven de normale waarde 5.68³ liggen (hetzelfde constateerde VAN DOBBENBURGH). De voor deze bepaling gebruikte methode heeft het nadeel, dat het AgJ niet, zooals bij een gewone dichtheidsbepaling, ingewogen wordt, doch dat het na afloop der eigenlijke bepaling uit den pyknometer in een filterkroes moet worden gebracht om daarin gewogen te worden. Fouten, welke het verschil tusschen de dichtheden 5.68 en 5.73 moeten verklaren, kunnen hierbij echter o. i. niet optreden.

Met de thans ons ten dienste staande gegevens kunnen we de geconstateerde dichtheidsveranderingen dus niet verklaren.

Houden we absoluut aan een overgang in kristalvorm vast, dan moet de onbekende kristalvorm een aanmerkelijk lagere dichtheid bezitten dan de tot nu toe bekende.

Hiernaast bestaat de mogelijkheid, dat in de AgJ-neerslagen oorspronkelijk vacuolen gevormd worden,

welke langzamerhand verdwijnen. Ook VAN DOBBENBURGH neemt, om de lage dichtheid van AgJ-preparaten met hexagonale structuur te verklaren, het voorkomen van vacuolen aan. In ons geval zouden deze vacuolen dus langzamerhand moeten verdwijnen, tengevolge waarvan de AgJ-kristallen dichter tegen elkaar aan gaan liggen.

Eveneens is het mogelijk, dat een geleidelijke vergrooting der AgJ-kristalletjes een volume-verandering met zich meebrengt.

Omtrent dit laatste verschijnsel is onze kennis momenteel nog zeer gering, terwijl de onderzoekingen, welke hieromtrent te noemen zijn, een volume-verandering van dergelijke afmeting als onwaarschijnlijk doen verwachten ¹⁾.

Daarentegen laat zich uit de moderne beschouwingen omtrent den bouw der kristallen voorspellen, dat met toenemende fijnheid der materie een verandering in dichtheid gepaard kan gaan ²⁾; omtrent de grootte der hierbij optredende effecten en de grenzen der afmetingen van de kristallen, waarbinnen deze effecten optreden, is momenteel zoo goed als niets met zekerheid bekend.

Zoolang echter onze dichtheidsveranderingen niet door metastabiliteit verklaard zijn, is een vergrooting der deeltjes als mogelijke oorzaak te aanvaarden.

Een microscopisch onderzoek van verse AgJ-neerslagen naast neerslagen uit den dilatometer leverde weinig beslissends op. De kristallen waren te klein om er eenigen kristalvorm aan te onderscheiden. In de verse neerslagen lagen de kristalletjes grootendeels gescheiden; in de oude neerslagen waren ze meer samengepakt, zonder nochtans in grootte te zijn veranderd.

¹⁾ JOHNSTON, ADAMS, J. Am. Chem. Soc. **34**, 563 (1912). Zie ook: LINDER, PICTON, J. Chem. Soc. **61**, 114 (1892); **67**, 71 (1895); **87**, 1907 (1905).
²⁾ Zie b.v.: LENNARD-JONES, Z. Krist. **75**, 215 (1930).

HOOFDSTUK VII.

DE PRAECIPITATIE VAN BaCO_3 .

a. *Inleiding.*

Zooals in de Hoofdstukken IV en V is komen vast te staan, is de waarschijnlijkheid, dat bij praecipitaties van AgJ langs calorimetriscen weg gegevens kunnen worden verkregen omtrent het al of niet neerslaan van metastabiele vormen, gering.

Grooter leek ons deze waarschijnlijkheid te zijn voor een stof als BaCO_3 , en wel op grond van de calorische gegevens van deze stof, zooals die tot nu toe bekend zijn.

BERTHELOT ¹⁾ praecipiteerde BaCO_3 door samenbrengen van BaCl_2 -oplossingen met Na_2CO_3 - of K_2CO_3 -oplossingen.

De verschijnsels, welke zich bij deze reactie voordeden, schrijft hij toe aan: „changements dans l'état d'aggrégation” waaronder hij verstaat: „Les précipités sont amorphes et tenus dans les premiers moments; puis les particules s'aggrègent en masses de plus en plus cohérentes, c'est-à-dire mieux débarrassées de l'eau mère interposée, parfois même plus denses; elles finissent d'ordinaire par se disposer en cristaux.

Ces changements successifs peuvent être observés sous le microscope, et ils sont traduit par le thermomètre, toutes les fois qu'ils ne sont pas trop lents.”

Zoo slaat hij BaCO_3 neer door gelijke hoeveelheden van BaCl_2 -, Na_2CO_3 - en K_2CO_3 -oplossingen, die elk 1 aequi-

¹⁾ Ann. chim. phys. (5) 4, 175 (1875).

valent zout per 2 Liter bevatten, te mengen bij 16° C. Hij vindt dan voor:

„BaCl + CO ₃ K :	Ire action, environ + 0.66
	2e action + 0.19, en tout + 0.85
BaCl + CO ₃ Na :	Ire action, environ + 0.48
	2e action + 0.24, en tout + 0.72

On voit par là que la chaleur de formation du carbonate de baryte cristallisé, surpasse de + 0.2 celle du même corps amorphe.”

Het nahinken in temperatuur wordt door BERTHELOT in dit geval dus toegeschreven aan een overgang van „amorph” BaCO₃ in kristallijn BaCO₃.

Volgens hem geldt het hier dus niet het optreden eener overgangswarmte, doch veranderingen in de oppervlakte-energie van het BaCO₃.

Behalve BERTHELOT heeft ook THOMSEN ¹⁾ deze reactie onderzocht.

Hij gebruikt oplossingen BaCl₂.400 aq. en Na₂CO₃.400 aq., en voegt 1/16 equivalent, d. w. z. 450 gr. van elk bij elkaar; de temperatuur, waarbij de reactie plaats vindt, is ongeveer 18° C.

In zijn calorimeter voegt hij de Na₂CO₃-oplossing bij de BaCl₂-oplossing, hetgeen een warmte-effect levert van 1350 cal. per mol.

Over het verloop der reactie merkt hij het volgende op:

„Die Zersetzung wird beim Fällén des BaCO₃ fast augenblicklich vollständig, und die Wärmetönung tritt gleich mit ihrem wahren Werte hervor, ohne sich nachher zu ändern. Der Niederschlag ist amorph, setzt sich nur äusserst langsam.”

We constateeren hier, dat beide onderzoekers een verschillend reactieverloop vinden; wel zijn beide het erover eens, dat het gepraecipiteerde BaCO₃ „amorph” is, een

¹⁾ J. prakt. Chem. 21, 38 (1880).

eigenschap, welke aan het BaCO_3 wordt toegeschreven alleen op grond van zijn uiterlijk gedrag. Een röntgenogram zou ons zeer waarschijnlijk doen zien (en heeft dit inderdaad gedaan, zie Hoofdstuk IX), dat het BaCO_3 in het geheel niet „amorph”, doch wel degelijk kristallijn is.

Sinds BERTHELOT en THOMSEN hun onderzoekingen publiceerden, zijn van BaCO_3 verschillende modificaties bekend geworden.

Bij hun optische onderzoekingen omtrent de aardalkalicarbonaten kregen MALLARD¹⁾, BOURGEOIS²⁾ en MÜGGE³⁾ reeds aanwijzingen, dat BaCO_3 (witheriet) bij hooge temperatuur zich omzet in een anderen kristalvorm.

Deze temperatuur werd echter niet nauwkeurig door hen bepaald. MÜGGE zegt, dat bij hooge temperatuur waarschijnlijk een hexagonale modificatie optreedt, die bij afkoeling zich weer omzet in de bij gewone temperatuur stabiele, rhombische.

Langs thermisch-analytischen weg is, waarschijnlijk het eerst door LE CHATELIER⁴⁾, het overgangspunt bepaald op 795° ; hij vindt bij deze temperatuur een warmte-absorptie, die hij echter verkeerdelijk aan het smelten van het BaCO_3 toeschrijft.

BOEKE⁵⁾ is dan de eerste, die dit overgangspunt bepaalt op 811° ; eenige jaren later⁶⁾ stelt hij nog een uitgebreider onderzoek in met een preparaat BaCO_3 „Kahlbaum” (zur Analyse mit Garantieschein). Hij zet zijn thermisch-analytische onderzoekingen nu ook voort tot aan het smeltpunt van BaCO_3 .

Hierbij komt nog een tweede overgangspunt te voorschijn, n.l. bij 982° .

¹⁾ Bull. soc. fr. min. **5**, 241 (1882); **18**, 8 (1895).

²⁾ Bull. soc. fr. min. **5**, 112 (1882); **12**, 464 (1889).

³⁾ N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **14**, 256 (1901).

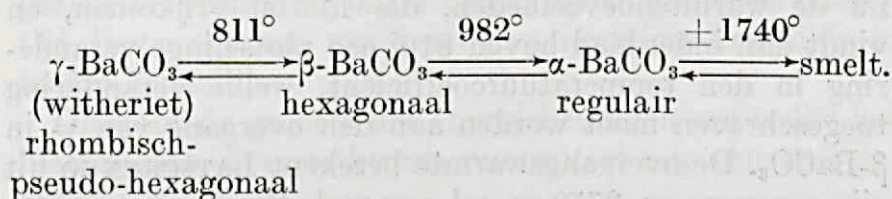
⁴⁾ Bull. soc. chim. (2), **47**, 300 (1887).

⁵⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **50**, 244 (1906).

⁶⁾ Mitt. d. Naturforsch. Ges. z. Halle **3**, 13 (1913).

De eerste overgang gaat gepaard met een groot warmte-effect, dat bij den tweeden overgang is zeer veel geringer.

Zijn thermische onderzoeken vult hij aan met optische en komt daardoor tot het volgende stabiliteits-schema voor BaCO_3 , met bijbehorende kristalvormen:



Ook FRIEDRICH ¹⁾ heeft BaCO_3 thermisch-analytisch onderzocht: zijn verhittingskurve vertoont, behalve een grooten knik bij 810° , nog kleine knikken bij 230° , 525° en 980° . Hij beschouwt echter alleen de omzetting bij 810° als reëel. Hij gebruikte een witheriet-preparaat van de volgende samenstelling: 99.5 % BaCO_3 + spoor SiO_2 .

Een onderzoek, dat in uitkomsten geheel overeenstemt met dat van BOEKE, is uitgevoerd door SAMOJLOFF ²⁾, die naast elkaar het mineraal witheriet en BaCO_3 „Kahlbaum” (Bariumkarbonat gefällt) vergelijkt. Beide preparaten geven dezelfde uitkomsten.

Vermelding verdient nog de mededeeling van BOEKE in zijn tweede publicatie, dat pogingen om α - en β - BaCO_3 bij kamertemperatuur te verkrijgen, mislukten. Bij „Abschrecken” in Hg was steeds weer de witheriet-vorm ontstaan. Op grond van bovenstaande onderzoeken kunnen we besluiten, dat BaCO_3 ten minste in drie kristalvormen voorkomt. De overgang van deze vormen in elkaar wordt begeleid door een groot warmte-effect (bij 811°) en een klein (bij 982°).

¹⁾ Zentr. f. Mineralogie 1912, pag. 657.

²⁾ Ibidem 1915, pag. 161.

Over de grootte van het warmte-effect bij 811° kunnen we ons eenigszins rekenschap geven door een onderzoek van LATSCHENKO ¹⁾.

Hij verhit BaCO_3 in een oven op verschillende temperaturen tusschen 250° en 1030° , en stort het daarna uit in water, dat zich in een calorimeter bevindt; hij noteert nu de warmtehoeveelheden, die hierbij vrijkomen, en vindt dan inderdaad boven 810° een plotselinge verandering in den temperatuurcoëfficiënt, welke verandering toegeschreven moet worden aan den overgang van γ - in β - BaCO_3 . De overgangswarmte berekent LATSCHENKO uit zijn gegevens op 3750 gr. cal. per mol. We moeten echter opmerken, dat het moeilijk is in de bereikte nauwkeurigheid een inzicht te krijgen: er worden geenerlei voorzorgen genomen tegen CO_2 -afsplitsing uit het BaCO_3 ; verder geschieden de bepalingen met zeer kleine hoeveelheden stof, zoodat er groote kans bestaat voor temperatuurveranderingen tijdens het inbrengen in den calorimeter. Hierop wijst ook, dat boven het overgangspunt van 982° verandering in den temperatuurcoëfficiënt niet geconstateerd wordt.

Van grooter belang is echter voor ons de verhouding tusschen de overgangswarmte en de reactiewarmte. Deze is in het geval BaCO_3 een zeer gunstige, zoodat calorimetrisch praecipitatie van (bij gewone temperatuur) metastabiel BaCO_3 veel gemakkelijker aantoonbaar zal zijn dan in het geval van AgJ , ook indien zich slechts een gedeelte van de totale hoeveelheid aan metastabiel BaCO_3 vormt. Het door BERTHELOT gevonden nahinken in temperatuur zou men dan ook even goed aan het stabiliseeren van neergeslagen metastabiele modificaties kunnen toeschrijven, als aan den overgang „amorph” in kristallijn. Het bovenstaande deed ons besluiten, thans BaCO_3 in onzen calorimeter te praecipiteeren, en, indien zich

¹⁾ Compt. rend. **147**, 58 (1908).

inderdaad een nahinken van de temperatuur openbaarde, te trachten uit te maken, of dit door stabilisatie dan wel door veranderingen in de oppervlakte-energie van het gepraecipiteerde BaCO_3 werd veroorzaakt. Met het laatste bedoelen we dan hetzelfde wat BERTHELOT met den overgang „amorph” in kristallijn bedoelde; wij willen, gezien de uitbreiding onzer kennis op dit gebied in lateren tijd, liever spreken van den overgang micro-kristallijn in macro-kristallijn.

Omtrent de grootte der energiebedragen om welke het hierbij gaat, is onze kennis momenteel nog een zeer geringe.

Een cijfer met tamelijk grooten graad van waarschijnlijkheid is door LIPSETT, JOHNSON en MAASS ¹⁾ gevonden als een verschil in oploswarmte tusschen fijn en grof NaCl. Het fijn verdeelde NaCl wordt bereid door sublimatie van NaCl en geeft een waarde voor de oploswarmte, welke 12—15 gr. cal. per mol. afwijkt van die voor grof NaCl. De mogelijkheid blijft natuurlijk bestaan, dat zich door sublimatie juist metastabiel NaCl vormt. Hiertegen pleit echter, dat het getal van 12—15 gr. cal. zeer reproduceerbaar is, zoodat dus steeds eenzelfde hoeveelheid metastabiel NaCl zich zou moeten afzetten, tenzij het genoemde bedrag de totale overgangswarmte voorstelt. Ook in dit verband zou het dus interessant zijn, indien het ons gelukte een conclusie te kunnen trekken omtrent de oorzaken, aan welke de nastijging in ons geval is te wijten.

b. Eigen Metingen.

We gebruikten den calorimeter in zijn nieuwe samenstelling (zie pag. 21), en besloten als zouten voor de praecipitatie te nemen: $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq.}$ en Na_2CO_3 , daar

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

het eerste onder de best toegankelijke Ba-zouten de grootste oplosbaarheid heeft, terwijl het tweede gemakkelijker te hanteeren en af te wegen is dan K_2CO_3 .

Gegevens betreffende de gebruikte preparaten zijn reeds eerder vermeld (zie pag. 18).

We maakten van beide zouten een geconcentreerde voorraadoplossing om de bolletjes mede te vullen. De eene oplossing bevatte per 257.25 gr. oplossing 78.83 gr. $BaCl_2 \cdot 2 aq.$; terwijl de andere 54.15 gr. Na_2CO_3 op 243.34 gr. oplossing bevatte.

De gang der proeven was in wezen geheel gelijk als beschreven is in Hoofdstuk III; door de geringe temperatuurstijging behoefde echter aan de verwarming van het buitenbad niet een voorsprong gegeven te worden. Men kan dit langzaam mee verwarmen.

Alle bepalingen, welke uitgevoerd werden, „ $BaCl_2$ bij Na_2CO_3 ” of „ Na_2CO_3 bij $BaCl_2$ ” vertoonden inderdaad een nahinken in temperatuur.

We zullen in de volgende Tabellen, eenigszins verkort, van elk soort bepaling een gang doen volgen, wanneer op den tijd 0 de bolletjes stukgestooten werden.

Tabel 10.
Praecipitatie volgens „ $BaCl_2$ bij Na_2CO_3 ”.

Tijd in minuten	Aflezings D_1
0	1.889 ⁵
1	1.956
2	1.965
3	1.969
13	1.979 ⁵
27	1.983
42	1.987 ⁵

Na eenige uren werd nog eens de gang nagegaan :

Tabel 11.

Tijd in minuten	Aflezings D_1
0	1.978 ⁵
15	1.980
30	1.981 ⁵

Tenslotte den volgenden dag nog eens :

Tabel 12.

Tijd in minuten	Aflezings D_1
0	1.960 ⁵
15	1.960 ⁵
30	1.961

, dus practisch constant.

Gedurende alle metingen werd de temperatuur van het buitenbad binnen enkele duizendste graden op de door de evenwichtsconstante aangegeven waarde constant gehouden.

De eerste bepaling „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ” leverde een verrassing op : de temperatuur steeg n.l. niet, doch daalde na stukstooten der bolletjes. Het bleek al spoedig, dat we hier te doen hadden met het geval, dat de verdunningswarmte der Na_2CO_3 -oplossing de praecipitatiewarmte overtrof in grootte.

We voorkwamen in 't vervolg deze temperatuurdaling door tevoren electrisch den calorimeterinhoud zooveel

te verwarmen, dat na praecipitatie de temperatuur zich goed aansloot bij die van het buitenbad.

Tabel 13.

Praecipitatie volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”.

Tijd in minuten	Aflezings D_1
0	1.932 ⁵
1	1.990
2	2.036
3	1.979
4	1.986
5	1.990
6	1.992 ⁵
17	2.002
32	2.005
47	2.006

Hierbij is op den tijd 0 de electrische verwarming van den calorimeter ingeschakeld, terwijl deze op den tijd 1 werd afgezet, waarna op den tijd 2 de bolletjes zijn stukgestooten. Men krijgt den indruk, dat de temperatuurstijging hier eerder haar eindwaarde bereikt, dan in het geval „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ”.

Ook bij andere bepalingen was de temperatuurstijging 45 minuten na het begin van de proef tot nul genaderd.

Wegens de geringe temperatuurstijgingen, waardoor afleesfouten grooten invloed op de uitkomsten krijgen, besloten we deze reacties niet volgens een schema, waarbij de concentraties vastgelegd waren, zooals bij AgJ , te gaan onderzoeken. De grootte der verdunningswarmten bepaalden we dan ook alleen door de temperatuurdaling

te meten, welke optrad, indien bolletjes, gevuld met BaCl_2 - of Na_2CO_3 -oplossing, stukgestooten werden in den calorimeter, die dan alleen water bevatte.

Het bleek, dat verdunning der Na_2CO_3 -oplossing een daling van $0^\circ.133$ met zich bracht, terwijl door verdunning der BaCl_2 -oplossing een temperatuurstijging van $0^\circ.006$ optrad.

We konden nu onze, bij de praecipitatie gevonden, temperatuurveranderingen met deze bedragen corrigeren en aldus de praecipitatiewarmte in beide gevallen uitrekenen.

Zooals we reeds zeiden, vindt BERTHELOT in eerste instantie hiervoor 960 cal. per mol. en totaal 1440 cal. per mol.

THOMSEN noemt alleen een bedrag van 1350 cal. per mol.

Wij vonden voor „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ” en „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ” de waarden, die in Tabel 14 en 15 staan aangegeven.

Tabel 14.

Praecipitatiewarmte van „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ” bij $20^\circ.0\text{ C}$.

Afgewogen BaCl_2 -opl.	Afgewogen in den calorimeter	Temp. stijging	Waterwaarde cal.meter met inhoud in cal.	Praecip. warmte per mol. in calorieën
53.16 gr.	7.10 gr. Na_2CO_3 in 1164.8 gr. H_2O	$0^\circ.065$ ($0^\circ.084$)	1294	1260 (1630)
56.77 „	7.56 „ „ „ 1159.4 „ „	$0^\circ.070$ ($0^\circ.091$)	1291	1270 (1650)
51.55 „	*8.12 „ „ „ 1158.4 „ „	$0^\circ.057$ ($0^\circ.090$)	1286	1130 (1790)
58.66 „	7.80 „ „ „ 1159.3 „ „	$0^\circ.072$ ($0^\circ.100$)	1292	1260 (1770)

*) overmaat Na_2CO_3 .

Tabel 15.

Praecipitatiewarmte van „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ” bij $20^\circ.0\text{ C}$.

Afgewogen Na_2CO_3 -opl.	Afgewogen in den calorimeter	Temp. stijging	Waterwaarde cal.meter met inhoud in cal.	Praecip. warmte per mol. in calorieën
37.82 gr.	19.40 gr. BaCl_2 .2aq. in 1169.2 gr. H_2O	$0^\circ.070$ ($0^\circ.100$)	1291	1140 (1630)
37.57 „	19.27 „ „ „ 1168.2 „ „	$0^\circ.083$ ($0^\circ.103$)	1290	1360 (1680)
37.52 „	19.25 „ „ „ 1167.3 „ „	$0^\circ.073$ ($0^\circ.098$)	1289	1190 (1600)

Hierin zijn de eerstvermelde temperatuurstijgingen gemeten 2 minuten na stukstooten der bolletjes. De tusschen () vermelde waarden zijn gemeten tot het tijdstip, waarop de temperatuurstijging een zeer langzaam verloop aanneemt (35—50 minuten na het begin der proef). De in de laatste kolom vermelde praecipitatiewarmten zijn met deze beide temperatuurstijgingen berekend. Zooals blijkt, komen in alle gevallen aanmerkelijke verschillen in de praecipitatiewarmte te voorschijn.

Voor „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ” zijn de uitkomsten bij gelijke waarnemingstijden eerder iets lager.

Bij dergelijke langzaam voortschrijdende reacties is dit trouwens niet te verwonderen; alleen indien een reactie tot het eindpunt werd gevolgd, zouden de uitkomsten vergelijkbaar zijn. De waarnemingstijden zouden in dit geval zeer groot genomen moeten worden; dit nu heeft geen zin met onzen calorimeter, daar dan effecten tengevolge van straling of roerwarmte hun invloed doen gelden.

Voor langer waarnemingstijden zou het aanbevelenswaardiger zijn het thermisch gedrag der neerslagen te

volgen met een opstelling, zooals door MAJORANA¹⁾ gebruikt is om verschijnselen aan verhitte stukken metaal te bestudeeren, waarbij men den tijd van waarneming groot kan nemen.

We zien dus, dat de nastijging aan THOMSEN ontgaan is, terwijl BERTHELOT haar wel geconstateerd heeft; zijn uitkomsten komen ook tamelijk goed met de onze overeen, als we bedenken, dat in zijn geval de verdunningswarmten een andere waarde hadden, en zijn methode een grootere nauwkeurigheid niet toeliet.

We komen tot de conclusie, dat het verloop der reactie ons aanwijzingen geeft, dat er metastabiliteit in het spel kan zijn; hiernaast kan echter ook door verandering in de oppervlakte-energie de mogelijkheid van warmte-ontwikkeling ontstaan.

¹⁾ Rend. Accad. Lincei (6) **4**, 419 (1926). Zie voor opmerkingen: A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. (A) **140**, 423 (1929).

HOOFDSTUK VIII.

DILATOMETRISCH ONDERZOEK VAN BaCO_3 -NEERSLAGEN.

a. Inleiding.

Om te trachten iets meer te weten te komen omtrent hetgeen er in den calorimeter plaats vindt, voerden we een dilatometrisch onderzoek met de BaCO_3 -neerslagen uit, waarvan de methode in Hoofdstuk VI is beschreven. We willen hier eerst even samenvatten hetgeen er in de literatuur bekend is omtrent de dichtheden van BaCO_3 .

Een verzameling der alleroudste gegevens vindt men bij SCHRÖDER ¹⁾; deze dichtheden zijn waarschijnlijk alle aan het mineraal witheriet bepaald. We kunnen deze bepalingen echter buiten beschouwing laten, daar ze uitgevoerd zijn volgens methoden, waaraan groote fouten kleven.

SCHRÖDER zelf gebruikt gepraecipiteerd BaCO_3 en vindt hiervoor als dichtheid: 4.216, 4.235 en 4.373 al naar den bij het bepalen der dichtheid gevolgden weg. Hij geeft als waarschijnlijke dichtheid voor witheriet aan: 4.377, zonder verder eenige temperatuur bij de bepaling te noemen.

Het zijn deze waarden, welke men ook weer in de handboeken van GROTH, ABEGG, enz. ontmoet.

De International Critical Tables geven voor $d_{\frac{20^\circ}{4^\circ}}$ van BaCO_3 : 4.43, zonder verdere opgave van literatuur.

¹⁾ Pogg. Ann. **106**, 246 (1859).

Langs röntgenografischen weg is de dichtheid van BaCO_3 bepaald met een preparaat BaCO_3 van MERCK door WILSON ¹⁾; hij vindt ervoor 4.291 ± 0.004 .

Het laatste onderzoek over de dichtheid van BaCO_3 is dat van BATUECAS, RANCAÑO en IBARZ ²⁾. Zij bepalen het soortelijk gewicht langs pyknometrischen weg met toluol als afsluitvloeistof. Alhoewel er op hun methode wel eenige aanmerkingen zijn te maken, komen ze tot resultaten, die goed overeenstemmen met die van WILSON.

Ze vinden n.l. $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} \text{BaCO}_3$, gefällt Kahlbaum zur Analyse: 4.29^0 ; voor $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}}$ Witheriet: 4.28^4 .

Voor alle aangehaalde bepalingen geldt echter de opmerking, dat ons niets bekend is omtrent de physische zuiverheid der gebruikte preparaten.

De kristalvorm van BaCO_3 (witheriet) komt bij de andere aardalkalicarbonaten CaCO_3 en SrCO_3 eveneens voor, en wel bij aragoniet (bij gewone temperatuur metastabiël) resp. strontianiet (bij gewone temperatuur stabiel). Den metastabielen kristalvorm van BaCO_3 (β - BaCO_3) treft men aan in isomorphe mengsels, die bestaan uit Ba-houdende calciëtkristallen. VATER ³⁾ b.v. bereidt deze kristallen door K_2CO_3 in oplossing te doen reageeren met BaCl_2 — CaCl_2 -mengsels.

Hij gaat zelfs zoover om uit de dichtheid der aldus gevormde kristallen die van het daarin aanwezige BaCO_3 te berekenen, en vindt hiervoor dan 4.05, welke waarde dus zou moeten toekomen aan het β - BaCO_3 .

Het lijkt ons, dat aan dit cijfer reële waarde niet kan toekomen. Vatten we de gegevens omtrent de dicht-

¹⁾ Phys. Review **31**, 305 (1928).

²⁾ Anales Soc. Espan. Fis. Quim. Año **27**, 290 (1929).

³⁾ Z. Krist. **21**, 462, 740 (1893).

heid van BaCO_3 samen, dan geven alleen die van WILSON en van BATUECAS ons een inzicht in de dichtheid van BaCO_3 , echter hoogstwaarschijnlijk slechts van den bij kamertemperatuur stabielen kristalvorm.

Toevallig betrok KNÖFLER¹⁾ in zijn dilatometrisch onderzoek van neerslagen eveneens BaCO_3 , dat hij in zijn dilatometer neersloeg door een 1 n. Na_2CO_3 -oplossing bij een $\frac{2}{3}$ n. BaCl_2 -oplossing te voegen. Hij vermeldt niets omtrent waargenomen volumeveranderingen, welke zich voltrokken, nadat de reactie afgelopen was, doch uit hetgeen hij mededeelt omtrent CaCO_3 -neerslagen, valt af te leiden, dat contracties of dilataties niet optraden bij BaCO_3 .

b. Metingen.

Bij de neerslagen, welke door ons op de hierboven (pag. 59 e. v.) beschreven wijze in den dilatometer werden onderzocht, traden in 't algemeen aanvankelijk contracties op, waarvan de grootte van proef tot proef verschild. Daarnaast konden echter ook dilataties geconstateerd worden, welke optraden, nadat de contracties tot staan waren gekomen. De dilataties verliepen met veel kleiner snelheid dan de contracties en waren ook veel geringer in grootte. Bij één bepaling trad contractie in 't geheel niet op, doch werd slechts dilatatie geconstateerd.

1. BaCO_3 uit „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ”, na den tijd, noodig om op temperatuur te komen, daling van 24 mm. gedurende 4 dagen, daarna stijging van 5 mm. gedurende 10 dagen tot constant.

¹⁾ Wied. Ann. **38**, 136 (1889).

2. BaCO_3 uit „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ”, na den tijd, noodig om op temperatuur te komen, daling van 37 mm. gedurende 3 dagen, daarna 4 dagen constant, vervolgens stijging van 3 mm. in 5 dagen tot constant.
3. BaCO_3 uit „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, na den tijd, noodig om op temperatuur te komen, daling van 14 mm. gedurende 3 dagen, daarna stijging van 2 mm. in 2 dagen tot constant.
4. BaCO_3 uit „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, na den tijd, noodig om op temperatuur te komen, daling van 23 mm. gedurende 2 dagen, daarna geringe stijging van 1 mm.
5. BaCO_3 uit „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, na den tijd, noodig om op temperatuur te komen, stijging van 6 mm. gedurende 4 dagen tot constant.

We constateeren hier het feit, dat de volume-verandering van teeken kan wisselen. De dilataties namen in 't algemeen geringe afmetingen aan; toch gelooven we, dat deze buiten de proeffouten (temperatuurschommelingen van thermostaat en omgeving) vallen. Ook het feit, dat zich bij dilatometers, gevuld met water, nooit een dergelijk verschijnsel voordeed, pleit hiervoor.

Door deze waarneming verkrijgt het gedrag der BaCO_3 -neerslagen een gecompliceerder karakter, want we kunnen aannemen, dat gedurende de geheele meting dilatatie en contractie tegen elkaar inwerken. Door een verschil in snelheid of grootte, dat tusschen deze beide bestaat, is het dan mogelijk, dat na afloop de dilatatie nog voor een gering bedrag te voorschijn komt. Bij bepaling 5 kan de contractie zich voltrokken hebben, voordat we met aflezingen konden beginnen. Wat de mogelijke verklaring dezer verschijnsels betreft, kunnen we verwijzen naar wat in Hoofdstuk VI is vermeld omtrent AgJ. Hierbij komt nog, dat, zooals uit de inleiding van dit Hoofdstuk blijkt, onze kennis omtrent de dichtheden der BaCO_3 -modificaties nihil is. Zoolang deze grootheden niet bekend zijn, is onmogelijk met zekerheid te beslissen, waaraan contractie en dilatatie zijn toe te schrijven.

Hiernaast moet steeds de mogelijkheid van rekristallisatieverschijnselen onder het oog worden gezien; deze kunnen echter hoogstwaarschijnlijk slechts contracties tot gevolg hebben.

Om tot een beslissing te geraken of bovenvermelde verschijnselen aan stabilisatie van één of meer metastabiele modificaties kunnen worden geweten, besloten we een röntgenografisch onderzoek van BaCO_3 -preparaten en neerslagen in te stellen.

Gelukte het ons, op de verkregen röntgenogrammen verschillen in kristalstructuur vast te stellen, dan zou hiermede het geheele onderzoek omtrent BaCO_3 een sterken steun verkrijgen.

c. *Microscopisch onderzoek.*

Als een eenvoudig hulpmiddel naast onze dilatometrische proeven onderzochten we verschillende BaCO_3 -neerslagen microscopisch. We gebruikten hiervoor versche

zoowel als oude neerslagen, welke gepraecipiteerd waren volgens „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ” of „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”.

We constateerden hierbij, dat de kristallen in de oude neerslagen grootere afmetingen hadden, dan die in de verse. Tevens konden we morphologische verschillen opmerken.

Neerslagen volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ” gepraecipiteerd, bestonden in verschen toestand uit zeer fijne

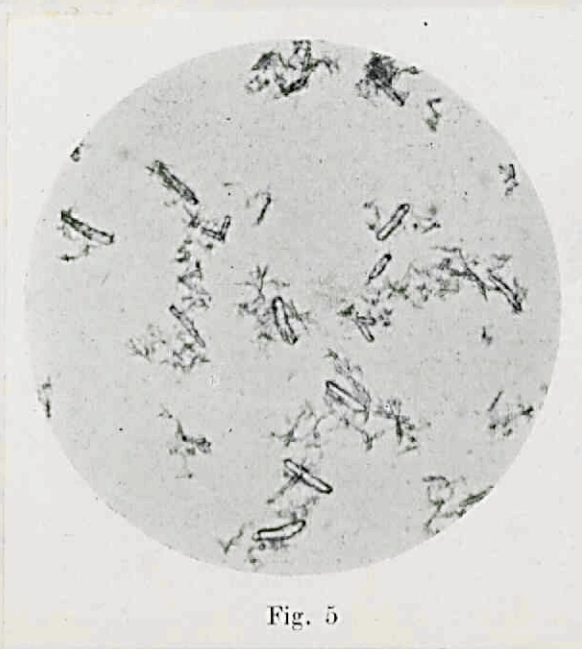


Fig. 5

naaldjes. Na den tijd, gedurende welchen hun gedrag in den dilatometer was gecontroleerd, waren vele naalden verdikt. De grootste kristallen hadden den vorm van korte staafjes gekregen. (Zie Fig. 5).

In de neerslagen volgens „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ” gepraecipiteerd, waren ook grootendeels fijne naaldjes aanwezig; hiernaast konden echter ook zeer kleine bolvormige kristalletjes onderscheiden worden.

Naarmate deze neerslagen ouder werden, trad de naaldvorm steeds meer op den achtergrond, en tenslotte bleven

slechts kogelvormige kristalletjes over, waarvan de diameter thans grooter was, dan die der oorspronkelijk aanwezige bolvormige kristalletjes. Vele van deze grootere kristallen hadden den vorm van een, aan de hoeken afgerond, zeshoekje. (Zie Fig. 6).

In het centrum hiervan kon soms een cirkelvormige kern onderscheiden worden.

We onderzochten eveneens microscopisch een preparaat

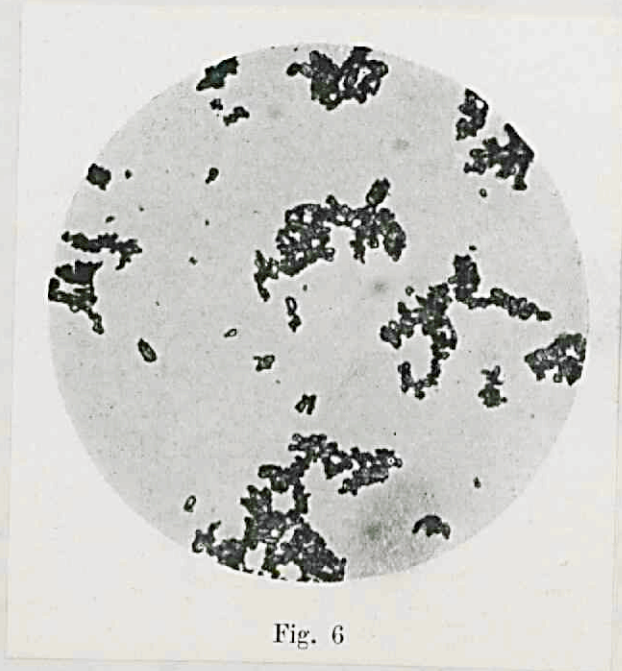


Fig. 6

BaCO_3 „Kahlbaum gefällt” en een handelspreparaat p. a. Beide preparaten gaven hetzelfde beeld, n.l. kleine ronde kristalletjes, waaraan eenige kristalvorm verder niet te constateeren viel.

We schatten de grootte der in de oude neerslagen aanwezige grootste naaldvormige kristallen op 10—20 μ . De grootste bolvormige kristalletjes hadden een diameter van ongeveer 5 μ .

In de versche neerslagen bedroegen de afmetingen

minder dan 1 μ . behoudens die van enkele grootere kristallen, welke hierin altijd voorkwamen.

Een verhandeling van SAYLOR¹⁾ over aragoniet en calciet bevat foto's van de verschillende kristalvormen van CaCO_3 .

De door ons gevonden naaldvormige kristallen komen overeen met die op de foto, welke SAYLOR van aragoniet-kristallen geeft²⁾. Dit stemt dus overeen met het in dit Hoofdstuk (pag. 83) vermelde feit, dat BaCO_3 (witheriet) denzelfden kristalvorm bezit als CaCO_3 (aragoniet).

Een dergelijk microscopisch onderzoek voert echter licht tot verkeerde conclusies³⁾; in de röntgenografie staat ons thans een hulpmiddel ten dienste, waardoor met groote zekerheid verschillen in kristalvorm aan het licht kunnen worden gebracht.

Een treffend voorbeeld hiervan vormt wel het, door GIBSON, WYCKOFF en MERWIN⁴⁾ ingesteld, röntgenografisch onderzoek naar verschillende kristalvormen van CaCO_3 .

¹⁾ J. phys. Chem. **32**, 1456 (1928).

²⁾ Ibidem, Fig. 3B.

³⁾ Vergelijk de literatuur over de verschillende kristalvormen van CaCO_3 , b.v. bij JOHNSTON, MERWIN en WILLIAMSON, Am. J. Sci. (4) **41**, 473 (1916).

⁴⁾ Am. J. Sci. (5) **10**, 325 (1925).

HOOFDSTUK IX.

RÖNTGENOGRAFISCH ONDERZOEK VAN BaCO_3 -NEERSLAGEN.

Het röntgenografisch onderzoek, dat we instelden, had ten doel te trachten uit te maken of de in de vorige Hoofdstukken beschreven verschijnselen, welke optraden nadat BaCO_3 geprecipiteerd was, konden worden toegeschreven aan het in eerste instantie ontstaan van een metastabielen vorm van BaCO_3 .

We kunnen voor dit onderzoek te voren het volgende vaststellen :

1. Het is noodzakelijk het röntgenogram zoo spoedig mogelijk na het bereiden van het BaCO_3 -neerslag op te nemen, om de kans, dat tijdens de bestraling nog voldoende metastabiel BaCO_3 aanwezig is, zoo groot mogelijk te doen zijn. De mogelijkheid bestaat n.l., dat de röntgenografie ons nog niet in staat stelt de aanwezigheid van een vreemde modificatie in hoeveelheden geringer dan b.v. 15 % uit de röntgenogrammen af te leiden ¹⁾.

2. Gelukte het ons een metastabiele modificatie aan te toonen, dan behoeft dit nog niet in te houden, dat de waargenomen verschijnselen geheel aan het optreden van *deze* modificatie moeten worden toegeschreven. Immers, is er nog een derde modificatie aanwezig, echter tot een bedrag van minder dan 15 %, dan zou deze ons wellicht op het röntgenogram kunnen ontgaan, terwijl zij, samenwerkende met de eerstgenoemde, bij de calori-

¹⁾ N. H. KOLKMEIJER, Z. physik. Chem. **136**, 45 (1928).

metrische en dilatometrische proeven tot de beschreven verschijnselen aanleiding zou hebben kunnen geven.

3. De genoemde verschijnselen kunnen voor een gedeelte veroorzaakt worden door veranderingen in oppervlakte-energie en grootte der BaCO_3 -kristallieten. Wordt de grootte der kristallieten zeer gering, dan zou op de röntgenogrammen een verbreeding der interferentielijnen daarvan het gevolg wezen.

We zien uit het bovenstaande, dat het voorkomen van een vreemde modificatie niet geheel een verklaring voor de gevonden thermische en dilatometrische verschijnselen behoeft te geven.

Alle te vermelden röntgenogrammen werden opgenomen onder leiding van Dr. N. H. KOLKMEIJER door de Heeren J. C. L. FAVEJEE en J. KONING; te dezer plaatse wil ik een woord van hartelijken dank brengen voor de groote medewerking, welke ik van hen steeds mocht ontvangen.

Over de gebruikte apparatuur en de gevolgde methode zal binnenkort een uitvoerige mededeeling verschijnen van Dr. N. H. KOLKMEIJER en Dr. A. L. TH. MOESVELD.

Alvorens röntgenogrammen van BaCO_3 -neerslagen van wisselenden ouderdom op te nemen, werden verschillende BaCO_3 -preparaten gebruikt ter oriëntering, en wel een preparaat „Kahlbaum gefällt”, een handelspreparaat p. a., en een preparaat, dat verkregen was door een stuk witheriet grof te poederen.

Verder onderzochten wij een neerslag volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, afkomstig uit een dilatometer, nadat hiervan de meniscus niet meer van stand veranderde. Versche neerslagen volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ” en „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ” werden opgenomen direct na praecipitatie, en nadat het neerslag 6 dagen onder de moederloog had gestaan.

Deze röntgenogrammen werden opgenomen terwijl de neerslagen zich onder de moederloog bevonden; hierdoor

ontstond op de genoemde röntgenogrammen rondom het centrum een sterke breede band van het aanwezige water. Toch konden deze nog goed voor vergelijking met andere gebruikt worden.

Om in het centrum de röntgenogrammen duidelijker te maken, werden vervolgens opnemingen gemaakt van neerslagen, bereid volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, welke droog waren.

Hiertoe werd, nadat een neerslag was gevormd, een gedeelte ervan op een zuigfilter afgezogen, daarna met alcohol en vervolgens met aether overspoeld. Er ontstond dan een droog poeder, dat gemakkelijk in het buisje der röntgencamera kon worden gebracht.

Voor deze methode van werken wordt het BaCO_3 onderworpen aan een behandeling, welke afwijkt van die in den calorimeter en dilatometer. Het leek ons echter de eenige methode om snel een preparaat droog BaCO_3 te verkrijgen.

Het andere gedeelte van het neerslag lieten we onder de moederloog staan gedurende $2\frac{1}{2}$ week; hierna bereidden we er eveneens een droog preparaat van, dat opgenomen werd.

Bij alle hierboven vermelde preparaten bedroeg de duur der bestraling 9 uur.

Door den Heer FAVEJEE werd hierna nog een verbetering aangebracht, welke tengevolge had, dat het mogelijk werd de film in de camera te plaatsen zonder dat men eerstgenoemde aan de binnenzijde bedekte met zwart papier. Dit had het voordeel, dat de duur der bestraling verkort kon worden tot 6 uur, hetgeen in ons geval voordeelig kon zijn, daar in de eerste bestralingsuren de kans voor aanwezigheid van een voldoende hoeveelheid der metastabiele modificatie het grootst is. Het preparaat-buisje werd voor elke nieuwe bepaling zorgvuldig gereinigd door het met HCl en daarna met gedes-

tilleerd water uit te spoelen; hierna volgde droging met alcohol. De verkregen röntgenogrammen vergeleken wij onderling en hierbij bleek, dat met den aard van het preparaat in deze verschillen optraden, welke hierin bestonden, dat naast twee, in elk röntgenogram aanwezige sterke lijnen b en d, twee andere, a en c optraden (zie Fig. 7). De intensiteiten dezer laatste twee t.o.v. de eerste veranderden met den ouderdom der preparaten.

De verkregen resultaten zijn in Tabel 16 samengevat.

Tabel 16.

Aard van het Preparaat	Bijzonderheden omtrent de bovengenoemde lijnen a en c.
1. BaCO_3 , „Kahlbaum gefällt”, uitgewasschen met gedest. water en gedroogd bij 100° .	Zwak.
2. BaCO_3 -preparaat p. a. uit den handel.	Zwak.
3. Witheriet, grof gepoederd.	Zeer zwak (röntgenogr. eenigszins gestippeld).
4. BaCO_3 , volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, na 2 weken staan in dendilatometer tot constant.	Zwak (iets sterker dan bij 1).
5. BaCO_3 , volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, direct na neerslaan nat opgenomen.	Bijna even sterk als de naastliggende lijn.
6. BaCO_3 , volgens „ BaCl_2 bij Na_2CO_3 ”, direct na neerslaan nat opgenomen.	Zwakker dan 5, sterker dan 1 en 2.
7. BaCO_3 -preparaat van het vorige röntgenogram in buisje laten staan gedurende 8 dagen.	Minder sterk dan 6.

Aard van het Preparaat	Bijzonderheden omtrent de bovengenoemde lijnen a en c.
8. BaCO_3 , volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, gedroogd met alcohol-aether, direct na neerslaan.	Minder sprekend dan 5, toch aanwezig.
9. BaCO_3 , bereid als 8. Nog spoediger opgenomen na praecipitatie.	Even sterk als de naastliggende lijn, nog iets sprekender dan 5.
10. BaCO_3 -preparaat van 9 gedurende $2\frac{1}{2}$ week onder moederloog laten staan, daarna gedroogd en opgenomen.	Tamelijk zwak.
11. BaCO_3 , volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, gedroogd en direct opgenomen gedurende $1\frac{1}{2}$ uur.	Sterker dan de naastliggende lijn.
12. BaCO_3 , volgens „ Na_2CO_3 bij BaCl_2 ”, gedroogd en direct opgenomen gedurende 3 uur.	Niet zoo sterk als in geval 9.
13. BaCO_3 -preparaat van 9, gedurende 1 maand onder moederloog laten staan, daarna gedroogd en opgenomen gedurende 3 uur.	Lijnen zwak, doch nog niet geheel verdwenen.
14. Zelfde preparaat als 13 en op dezelfde wijze opgenomen.	Zeer zwak.

Beschouwen we de in bovenstaande Tabel samengevatte uitkomsten, dan mogen we daaruit besluiten, dat het ons inderdaad gelukt is langs röntgenografischen weg een bevestiging te verkrijgen van de, bij de calorimetrische en dilatometrische proeven, verkregen uitkomsten.

De genoemde verschillen in intensiteit der lijnen werden door ons visueel vastgesteld.

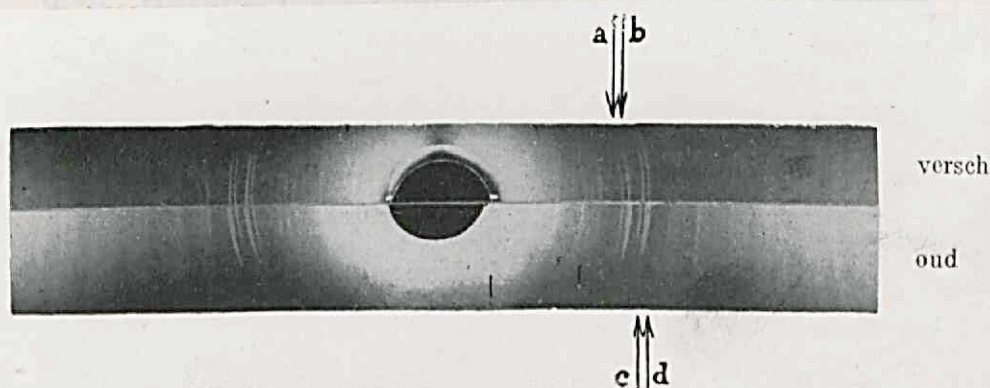


Fig. 7

In Fig. 7 zijn de, op geval 9 en 10 betrekking hebbende, röntgenogrammen gereproduceerd, en wel door van beide een helft af te drukken.

De bovenste helft betreft het verse preparaat 9; de onderste helft hetzelfde preparaat na $2\frac{1}{2}$ week staan onder de moederloog. (Preparaat 10.)

Door pijltjes zijn de lijnen aangegeven, waarvan de intensiteitsverhouding met den ouderdom der preparaten veranderde. Zooals men ziet, zijn in het eerste geval de intensiteiten der vier lijnen a, b, c en d met elkaar vergelijkbaar, terwijl in het tweede geval de lijnen b en d vele malen sterker zijn dan de lijnen a en c.

Een sterke steun voor onze conclusie is het feit, dat de ouderdom der preparaten beslissend is voor de sterkte

van het genoemde verschijnsel. In 't bijzonder is hier röntgenogram 11 van belang; hierbij moest toevallig de bestraling na $1\frac{1}{2}$ uur afgebroken worden. Is er kwestie van een zich stabiliseerende modificatie, dan moet deze zich op het genoemde röntgenogram sterker manifesteren dan op dat met langeren bestralingstijd. Dit was inderdaad het geval; zelfs waren de lijnen a en c sterker dan de lijnen b en d. Dat ook gewone preparaten uit den handel nog zwakke aanwijzingen voor het voorkomen van een tweede modificatie geven, behoeft ons in het geheel niet te verwonderen, sinds we weten, dat in dergelijke droge preparaten enorme vertragingen in de stabilisatie kunnen optreden.

Om uit de enkele lijnen der andere modificatie iets omtrent den kristalvorm daarvan te beslissen, is ons thans nog niet mogelijk; dit valt trouwens buiten het directe doel van dit onderzoek.

We hebben nog getracht om, met vriendelijke medewerking van Prof. Dr. L. S. ORNSTEIN en Dr. M. G. J. MINNAERT, photometrische opmetingen aan eenige van onze röntgenogrammen te verrichten. Het gelukte ons echter niet, hiermee een nog grootere zekerheid te bereiken, dan die bij bovengenoemd onderzoek.

Het is ons dus gelukt in dit Hoofdstuk met zekerheid vast te stellen, dat bij praecipitatie van BaCO_3 , door menging van Na_2CO_3 - en BaCl_2 -oplossingen, in eerste instantie een mengsel van modificaties neerslaat, waarbij de hoeveelheid der aanwezige metastabiele modificatie in den loop des tijds afneemt, hetgeen in overeenstemming is met de, in de vorige twee Hoofdstukken, beschreven verschijnselen. Zooals echter reeds in het begin van dit Hoofdstuk is vermeld, behoeven deze elkaar niet volkomen te dekken.

SAMENVATTING.

Als uitgangspunt van ons onderzoek namen we het door BERTHELOT geconstateerde verschijnsel, dat bij praecipitatie van AgJ , door KJ - en AgNO_3 -oplossingen bij elkaar te voegen, de praecipitatiewarmte niet direct tot haar totale bedrag wordt waargenomen, doch, al naar de volgorde, waarin de oplossingen worden gemengd, vertragingen in het warmte-effect kunnen optreden. Het leek ons waarschijnlijk, dat de verklaring van dit verschijnsel moest gezocht worden in het in eerste instantie praecipiteeren van een metastabielen vorm van AgJ .

Om dit na te gaan voerden we de genoemde praecipitaties uit in een electrischen adiabatischen calorimeter, zoodat we ook geringe verschillen in praecipitatie-warmte zouden kunnen meten.

Het gelukte ons echter niet, nadat we eenige experimenteele moeilijkheden hadden opgelost, het verschijnsel van BERTHELOT in de door hem aangegeven grootte te reproduceeren. De geringe afwijkingen in de praecipitatie-warmte, welke wij constateerden, lagen op de grens der proeffouten, zoodat wij aan die afwijkingen voorschijnsels eenige waarde niet konden toekennen.

Bij een, na afloop der calorimetriscche bepalingen, ingesteld dilatometrisch onderzoek van AgJ -neerslagen, traden echter verschijnselen op, welke het in eerste instantie praecipiteeren van een metastabiele modificatie zeer waarschijnlijk maakten. Volkomen zekerheid hiervoor konden we echter met de thans ons ten dienste staande gegevens nog niet krijgen.

Hierna praecipiteerden we BaCO_3 in den adiabatischen calorimeter, door BaCl_2 - en Na_2CO_3 -oplossingen bij elkaar te voegen, nadat ons uit de literatuur was gebleken, dat bij deze stof calorische verschillen te wachten waren, grooter dan die bij AgJ .

Inderdaad bleken thans de calorimetrische proeven het verwachte verloop te hebben, n.l. een langzaam vrijkomen van warmte, nadat de chemische reactie afgevoerd was.

Een dilatometrisch onderzoek van deze BaCO_3 -neerslagen had eenzelfde verloop als dat bij AgJ -neerslagen; ook hier was dus de mogelijkheid van het in eerste instantie praecipiteeren van een metastabiel mengsel aanwezig. Om hierin tot een beslissing te geraken werden röntgenogrammen opgenomen van BaCO_3 -neerslagen van wisselenden ouderdom. Hierbij konden wij vaststellen, dat in verse neerslagen een modificatie van BaCO_3 voorkwam, welke daaruit langzamerhand verdween. Het is ons dus gelukt bij BaCO_3 zoowel langs calorimetrischen, dilatometrischen als ook röntgenografischen weg het verschijnsel, dat BERTHELOT aan AgJ heeft vastgesteld, te reproduceeren.

STELLINGEN.

I.

De door MIŠČENKO gevonden afwijkingen in de oploswarmte van KCl wijzen op polymorphie van dit zout.

K. P. MIŠČENKO, Z. Elektrochem. **36**, 777 (1930).

II.

Er zijn bezwaren in te brengen tegen de door WREDE en STRACK opgestelde formule van pyocyanine.

F. WREDE en E. STRACK, Z. physiol. Chem. **181**, 58 (1929).

III.

De experimenten van HEYMANN geven ons niet een dieper inzicht in het verloop der binding van electrolyten door eiwitten.

ERICH HEYMANN, Kolloid-Z. **50**, 97 (1930).

IV.

De nicotine-bepaling in tabak volgens PFYL en SCHMITT is de meest nauwkeurige.

B. PFYL en O. SCHMITT, Z. Untersuch. Lebensm. **54**, 60 (1927).

V.

Het is noodzakelijk, dat ijkstoffen voor verbrandings-calorimeters op fysieke zuiverheid worden onderzocht.

ERNST COHEN en H. GOEDHART, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **34**, 3 (1931).

VI.

De methoxyl- en aethoxylbepaling volgens VIEBÖCK en SCHWAPPACH is niet een verbetering van die volgens ZEISEL.

F. VIEBÖCK en A. SCHWAPPACH, Ber. **63**, 2818 (1930).

VII.

De benaming „Pyrosol” is misleidend.

E. HEYMANN en E. FRIEDLÄNDER, Z. physik. Chem. (A) **143**, 177 (1930).

VIII.

In ons land is, voor de hygiënische beoordeeling van drinkwater, het verdeelen der coli-groep in typische en atypische vormen niet van belang.

IX.

De door FUCHS opgestelde formule voor lignine verdient de aandacht.

W. FUCHS, Z. angew. Chem. **44**, 111 (1931).

D
Utr
1