

DE THEORIE VAN VAN 'T HOFF
OVER DE CONSTITUTIE VAN OPLOSSINGEN
EN DE
ELECTROLYTISCHE DISSOCIATIE,

DOOR

Dr. G. J. W. BREMER.

(Vervolg van bladz. 144).

II

HOLLAND CROMPTON¹ ontwikkelde een theorie ter verklaring van de tegenstrijdheden, die oplossingen in water toonen tegen de wet van VAN 'T HOFF, door van een beginsel uit te gaan, dat men wel het tegenovergestelde kan noemen van het door ARRHENIUS gestelde.

Hij oordeelt dat de wet van VAN 'T HOFF niet in haar meest algemeen vorm gegeven is, dus slechts voor beperkte gevallen geldt. Naar zijn oordeel moet men aannemen, dat zoowel moleculen van het oplossingsmiddel als die van de opgeloste stof zich tot groepen kunnen vereenigen en dat hierdoor de afwijkingen van genoemde wet ontstaan.

Hij gaat uit van een voor de osmotische drukking berekende formule, die op elegante wijze door ARRHENIUS² is afgeleid uit een beginsel, dat gegeven is door W. THOMSON (Lord KELVIN). Door deze beschouwing krijgt men namelijk langs eenvoudigen weg een verband

¹ *Journal of the Chem. Society. Transactions*, 71, p. 925, 1897.

² SVANTE ARRHENIUS. Einfache Ableitung der Beziehung zwischen osmotischen Druck und Erniedrigung der Dampfspannung. (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, 3, p. 115, 1888.)
Zie aant. 3.

tusschen de osmotische drukking en de maximum-spanning eener oplossing.

Men denke zich in een bak gevuld met eenig oplossingsmiddel een vat geplaatst, waarvan de bodem bestaat uit een half doorlatenden wand en dat in een lange cylindervormige buis uitloopt. Dit vat zij gevuld met een oplossing van hetzelfde oplossingsmiddel, dat de bak bevat. Het geheel denke men zich onder een glazen klok geplaatst. Door den bodem van het vat dringt zoolang het oplossingsmiddel heen, totdat de osmotische drukking het evenwicht te voorschijn brengt. In de klok moet zich dan echter lucht bevinden, waarvan het dampgehalte naar boven toe afneemt. Boven in de buis is immers de oplossing, die een lagere dampspanning heeft dan het oplossingsmiddel. Wanneer de lucht in aanraking met de oplossing evenveel damp bevatte als het oplossingsmiddel, dan zou er van dezen damp in de oplossing moeten condenseeren en zoo zou er voortdurende distillatie optreden, hetgeen niet plaats heeft. De lucht in aanraking met de oplossing heeft een zoodanig dampgehalte, dat de dampspanning even groot is als die der oplossing. Men kan nu deze vergelijking opstellen: de zwaarte der vloeistofkolom, die zich in de buis verheft boven het niveau van het oplossingsmiddel, is de maat voor de osmotische drukking, maar tevens voor het dampspanningsverschil van het oplossingsmiddel en de oplossing.

Zij P de osmotische drukking eener oplossing, die n moleculen eener opgeloste stof bevat in de volume-eenheid der oplossing,

N moleculen oplossingsmiddel in de volume-eenheid,

d = dichtheid der oplossing,

D = dampdichtheid der oplossing,

T = absolute temperatuur der oplossing,

dan is $P = \frac{n d}{N D} \cdot T \times \text{constant}$. (Zie aant. 3).

Is M het moleculair gewicht van het oplossingsmiddel en is de oplossing zoo verdund, dat men voor de dichtheid van het oplossingsmiddel dezelfde waarde mag nemen als voor die der oplossing, dan is

$$N = \frac{d}{M}, \text{ waardoor}$$

$$P = \frac{n M}{D} \cdot T \times \text{constant}.$$

Rekent men nu, dat de vloeibare oplossing en haar damp hetzelfde

moleculairgewicht hebben, dan kan men bij elke temperatuur D evenredig aan M stellen, of $\frac{M T}{D} = \text{constant}$. Is nu ook n constant, dan is dus P constant. Dit is echter de wet van VAN 'T HOFF, die leert, dat n moleculen eener opgeloste stof in de volume-eenheid eener verdunde oplossing, bij constante temperatuur, steeds dezelfde osmotische drukking uitoefenen.

Hierbij is echter een veronderstelling gemaakt die in den regel niet juist is, namelijk, dat het vloeibare oplosmiddel en zijn damp altijd hetzelfde moleculairgewicht hebben. Hoewel van veel vloeistoffen, die men dan *normaal* of *monomoleculair* noemt, de moleculen even groot zijn als die van haar damp, zoo zijn waarschijnlijk in even veel gevallen de moleculen der vloeistoffen *geassocieerd*, wanneer de moleculen der vloeistof opgebouwd zijn uit een zeker aantal dampmoleculen. Wanneer in dit geval x dampmoleculen tot één vloeistofmolecule vereenigd zijn, dan is van deze het moleculairgewicht $x M$, waarin x de zoogenaamde factor van associatie is. In zoodanig geval worden n normale moleculen vereenigd om $\frac{n}{x}$ geassocieerde moleculen te vormen.

CROMPTON denkt dat men hem zal toegeven, dat, als de moleculen van een zuiver oplossingsmiddel geassocieerd zijn, de associatie zal blijven bestaan in elke oplossing, die van dat oplossingsmiddel gemaakt wordt, in ieder geval als de oplossing verdund is. Het komt mij voor, dat het voldoende is deze veronderstelling voor verdunde oplossingen te maken.

Wat de opgeloste stof betreft vermoedt hij, dat deze in geconcentreerde oplossingen geassocieerde moleculen zal bevatten en dat bij voortgezette verdunning de associatie meer en meer zal verdwijnen.

Welken invloed moet nu de associatie der moleculen van oplossingsmiddel en van opgeloste stof op de osmotische drukking hebben?

Veronderstelt men eerst, dat het oplossingsmiddel een geassocieerde vloeistof is en dat het gewicht der moleculen niet M maar $x M$ is, dan moet in de uitdrukking voor de osmotische drukking voor N niet $\frac{d}{M}$, maar $\frac{d}{x M}$ gesubstitueerd worden, waardoor de osmotische drukking niet meer constant is voor de eenheid van volume, maar

$$P = \frac{n M}{n} T \times x \text{ of } P = \text{constant} \times x.$$

In dit geval kunnen oplossingen slechts gelijke osmotische drukkingen geven, wanneer gelijke aantallen moleculen van de monomoleculaire opgeloste stof voorkomen in volumina der verschillende oplossingsmiddelen, welk evenredig zijn aan de associatiefactoren α van deze plaatsen. Wanneer dus volgens VAN 'T HOFF voor monomoleculaire vloeistoffen de wet geldt $P V = R T$, zoo wordt dit voor een geassocieerde vloeistof $P V = R T \alpha$.

In den regel is de dichtheid van den verzadigden damp eener geassocieerde vloeistof abnormaal, zoodat deze, in plaats van bij T te zijn D , wordt $a D$, daardoor:

$$P = \frac{n M}{D} T \times \frac{\alpha}{a} \text{ en } P V = R T \times \frac{\alpha}{a}$$

Wanneer er weinig verschil is tusschen α en a , dan krijgt men practisch den toestand van een monomoleculair oplossingsmiddel terug; maar in menig geval verandert de osmotische drukking niet door invoering van de grootheid a , wanneer, zooals bij water, nagenoeg $\alpha = 1$ is.

Wanneer nu de opgeloste stof ook nog geassocieerd is, en men $\frac{n}{x'}$ in plaats van n moleculen opgelost heeft in de volume-eenheid der oplossing, dan wordt:

$$P = \frac{n M}{D} T \times \frac{\alpha}{a x'} \text{ of } P V = R T \times \frac{\alpha}{a x'}$$

Wanneer a ongeveer $= 1$ is en ten naastenbij $\alpha = x'$, dan krijgt men de eenvoudige wet terug $P V = R T$. Dit schijnt het geval te zijn bij een oplossing van suiker in water, waarvoor VAN 'T HOFF aantoonde dat de osmotische drukking gelijk was aan die van een gas, bij gelijk aantal moleculen in de ruimte-eenheid.

De waarde van deze gevolgtrekkingen kan niet getoetst worden aan de osmotische drukking zelf, omdat zij in nog slechts weinig gevallen gemeten is en dan nog weinig nauwkeurig; maar de bekende betrekking tusschen de osmotische drukking en zekere andere eigenschappen van oplossingen kan voor dit doel gebruikt worden. CROMPTON bewijst namelijk dat voor een verdunde oplossing eener monomoleculaire stof, die het vriespunt T (absolute temperatuur) heeft, het soortelijk gewicht der oplossing d en de smeltingswarmte W , het volgende geldt: $\frac{W d}{T} = \text{constant} \times \frac{\alpha}{a}$ ¹⁾

¹⁾ Zie aant. 4.

Als de vloeistof monomoleculair is, dan wordt dit $\frac{W d}{T} = \text{constant}$.

Voor de beoordeeling of een vloeistof monomoleculair of geassocieerd is verwijst CROMPTON naar een résumé van TRAUBE.¹

Daaruit blijkt, dat monomoleculair zijn de koolwaterstoffen en hare halogeenderivaten, de aethers, de esters, de meeste aldehyden en ketonen en waarschijnlijk ook de zuuranhydriden. Geassocieerd zijn die verbindingen welke hydroxylgroepen bevatten en waarschijnlijk ook vele met de amidogroep $N H_2$. Hij geeft dan een lijst van 27 monomoleculaire verbindingen, waarvoor opgegeven worden de waarden van W , d , T en in de laatste kolom $10 \times \frac{W d}{T}$. Deze groot-

heid moet voor de monomoleculaire stoffen constant zijn. Voor deze constante vindt hij gemiddeld 0.99. Vier stoffen gaven afwijkende waarden, het sterkst monochloornitrobenzol, dat voor $10 \frac{W d}{T}$ de waarde 1.42 geeft. Van deze stoffen was echter d niet bij het vriespunt bepaald of slechts van de vaste stof. Bovendien wijkt de constante voor stearine 1,27 ook veel van den regel af.

Van de geassocieerde vloeistoffen wordt een lijst van 31 gegeven.

Opmerkelijk is de constante voor water 2,93, waaruit men besluiten mag, dat voor water α omstreeks 3 is. Voor mierenzuur is zij 2,71 en azijnzuur 1,61; hier is α grooter dan 1. Van 9 dezer vloeistoffen is de constante kleiner dan 1. De sterkste afwijking toont trichloorazijnzuur, dat de constante 0.42 geeft.

Verder wordt de waarde van genoemde constante nog gegeven van 19 elementen en 17 anorganische verbindingen. Zeer opmerkelijk zijn de volgende voor de constante gevonden waarden: kwikzilver 1,65, natrium 0,80, kalium 0,39, aluminium 0,82, phosphorus 0,28, zwavel 0,43.

CROMPTON besluit uit de verkregen resultaten, dat duidelijk blijkt de juistheid der betrekking $\frac{W d}{T} = \text{constant}$ voor monomoleculaire

vloeistoffen, en $\frac{W d}{T} = \text{constant} \times \frac{\alpha}{a}$ voor geassocieerde vloeistoffen.

Ook de daling van het vriespunt eener oplossing geeft een middel

¹ Berl. Ber., 30, p. 265, 1897.

ter beoordeeling van de uitwerking, die de associatie van moleculen op de osmotische drukking heeft.

Wanneer voor de osmotische drukking de betrekking geldt: $P V = R T$, dan heeft VAN 'T HOFF bewezen, dat de moleculaire daling van het vriespunt voorgesteld kan worden door: $t = 0,02 \frac{T^2}{W}$.

Dit zal volgens CROMPTON het geval zijn: 1. Bij monomoleculaire verbindingen opgelost in monomoleculaire oplossingsmiddelen.

2. Geassocieerde stoffen in monomoleculaire oplossingsmiddelen voldoen aan de betrekking: $P V = \frac{RT}{x}$ en $t = 0,02 \frac{T^2}{W x}$.

In dit geval moet dus de moleculaire vriespundtdaling kleiner zijn dan voor monomoleculaire stoffen, voor welke de regel van VAN T HOFF geldt. Dit is ook gebleken uit de onderzoeken van RAOULT, volgens welke verbindingen die hydroxyl bevatten, zooals alcoholen en zuren, veel kleiner daling van vriespunt geven in benzol, naphтол, nitrobenzol en aethyleendibromide dan voor monomoleculaire verbindingen gevonden is.¹

3. Monomoleculaire verbindingen in geassocieerde oplossingsmiddelen,

$$P V = R T \frac{x}{a} \text{ en } t = 0,02 \frac{T^2}{W} \times \frac{x}{a}$$

In dit geval treedt een zwarigheid op voor de experimenteele bevestiging. Er is een verband tusschen de dampspanningsvermindering en de vriespundtdaling door een opgeloste stof veroorzaakt bij het vriespunt. De dampspanning namelijk eener vaste stof, die bij het vriespunt zich uit een oplossing afscheidt, moet gelijk zijn aan die van de oplossing, als er evenwicht zal wezen. Hieruit volgt dat, als de opgeloste stof bij het vriespunt der oplossing een zeer geringe dampspanning heeft, het zuivere oplossingsmiddel uitvriest en het vaste oplossingsmiddel even groote dampspanning heeft als het vloeibare, waarmede het in evenwicht is. Is echter de dampspanning der opgeloste stof van een niet te verwaarloozen klein bedrag, zooals bij de oplossing van aether in water of van benzol in azijnzuur, dan kan het zuivere oplossingsmiddel in vasten staat bij dezelfde temperatuur geen dampspanning hebben, welke evenwicht maakt met die der oplossing en onder deze omstandigheden kan er dan ook geen evenwicht ontstaan. In dit geval moet er iets van de opgeloste stof

¹ Zie voor nadere bijzonderheden het oorspronkelijk stuk van CROMPTON.

mede uitvriezen, waarbij deze met het oplossingsmiddel een vaste oplossing vormt, waarvan de dampspanning gelijk is aan die van de oplossing, waaruit zij zich afscheidt. Daardoor wordt het vriespunt lager dan het onder normale omstandigheden zou zijn.¹

CROMPTON heeft zich door een proef overtuigd, dat ijs afgescheiden uit een verdunde oplossing (minder dan 3 pet.) van aether in water, na behoorlijke afwassching van de moederloog, zeer merkbare hoeveelheden aether bevat. Eveneens kan de aanwezigheid van alcohol in het ijs aangetoond worden, als dit afgescheiden wordt uit een verdunde oplossing van alcohol in water.

Daar nu de monomoleculaire verbindingen tot de meer vluchtige en de geassocieerde tot de minder vluchtige behooren, zoo is het te begrijpen, dat de grootere vriespundaling, die hier bij de oplossing van monomoleculaire stoffen in geassocieerde vloeistoffen mocht verwacht worden, zich in niet zoo duidelijke mate toont.

In de verhandeling van CROMPTON worden hiervan voorbeelden gegeven.

4. Geassocieerde verbindingen in geassocieerde oplossingsmiddelen.

$$P V = R T \frac{x}{a x'} \text{ en } t = 0,02 \frac{T^2}{W} \times \frac{x}{a x'}$$

Wanneer in dit geval $\frac{x}{a}$ niet veel verschilt van a' , dan zal de vriespundaling zich normaal toonen. Zoo zijn van de organische stoffen grootendeels alleen diegene in water oplosbaar, welke hoogst waarschijnlijk sterk geassocieerd zijn, die hydroxyl of NH_2 bevatten, zooals suiker, alcohol, azijnzuur, glycerine of ureum. Voor deze stoffen heeft men een moleculaire daling van het vriespunt waargenomen, die slechts weinig van de berekende waarde 18,5 verschilt, gewoonlijk een weinig hooger, doordat waarschijnlijk x' niet volkomen gelijk $\frac{x}{a}$ is.

Wat zal echter gebeuren, wanneer een monomoleculaire stof opgelost is in water, of wat op hetzelfde neêrkomt, als een geassocieerde stof bij toenemende verdunning in normale moleculen, zoodat $x' = 1$, gesplitst wordt? Dan krijgt men als eindwaarde:

¹. VAN 'T HOFF, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 5, p. 322, 1890.

$t = 0,02 \frac{T^2}{W} \times \frac{x}{a}$ Maar voor water is $\frac{x}{a} = 3$, waardoor $t = 55,5$ wordt.

Dit wordt dan de grootste waarde, die de moleculaire vriespundaling kan bereiken en werkelijk heeft men bij oplossingen in water, wanneer de verbindingen niet chemisch daarop inwerken, nooit grooter moleculaire vriespundaling gevonden. Is de verbinding niet volkomen monomoleculair, of als geassocieerde moleculen niet volkomen in normale veranderen, dan wordt x' grooter dan 1 en men krijgt voor t waarden gelegen tusschen 18,5 en 55,5.

Zoo meent CROMPTON bewezen te hebben, dat de electrolytische dissociatietheorie niet noodig is om de uitzonderingen op de wet van VAN 'T HOFF te verklaren.

De factor i zou dus niet alleen toegevoegd moeten worden bij oplossingen in water, maar altijd wanneer de oplossing gevormd is uit een normale en een geassocieerde verbinding.

Wat nu het verband betreft tusschen moleculaire vriespundaling en moleculaire geleidbaarheid, zoo oordeelt CROMPTON, dat dit hierop berust, dat KOHLRAUSCH dezelfde fout gemaakt heeft, door de opgeloste stof als noodzakelijk monomoleculair te beschouwen. Wanneer de oplossing eindeloos verdund is en de geassocieerde moleculen volkomen in normale veranderd zijn, dan is de moleculaire geleidbaarheid

werkelijk $\frac{\lambda}{n}$, als λ is de specifieke geleidbaarheid en n het aantal grammoleculen der opgeloste stof per liter. Maar wanneer de oplossing meer geconcentreerd is en er dus nog geassocieerde moleculen aanwezig zijn, dan is het aantal per liter $\frac{n}{x'}$ en de moleculaire geleidbaarheid

$\frac{\lambda}{n} \times x' = \mu_{\infty}$. Wanneer men in dit geval de waargenomen specifieke geleidbaarheid λ door n gedeeld had, dan zou de zoo verkregen moleculaire geleidbaarheid μ te klein geworden zijn,

$\frac{\lambda}{n} = \mu$ waardoor $\frac{\mu_{\infty}}{\mu} = x'$ wordt, dat dan een maat zou zijn voor den

graad van associatie der opgeloste stof. Dit is volkomen overeenkomstig

met $t = 0,02 \frac{T^2}{W} \cdot \frac{x}{a} = 55,5$ voor water, bij zeer verdunde op-

lossingen, en $t_1 = 0,02 \frac{T^2}{W} \cdot \frac{x}{ax'} = \frac{55,5}{x'}$ bij geconcentreerde oplossingen, zoodat $\frac{t}{t_1} = x' = \frac{\mu_\infty}{\mu} = 3-i$.

Zoo blijkt derhalve, dat beide methoden van onderzoek voor de grootheid i dezelfde waarden moeten geven.

In een afzonderlijk artikel ¹ betoogt CROMPTON, dat de electrolytische dissociatietheorie ook niet noodig is om verklaring te geven van de gelijkheid der warmteontwikkeling bij neutralisatie van zuren door bases in verdunde oplossing. Hierbij gaat hij uit van den door THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Bd. IV) vastgestelden regel, dat bij de meeste organische verbindingen de verplaatsing van waterstof in een verbinding RH door een en hetzelfde radicaal M , gepaard gaat met een volkomen constante warmteverandering. Zoo is de verplaatsing van waterstof door methyl (CH_3), b. v. in methaan CH_4 , gepaard met een warmteontwikkeling van hetzelfde bedrag als die, welke wordt voortgebracht bij de verplaatsing van waterstof door methyl in aethyleen, acetyleen, alcohol, chlooraethyl, azijnzuur, phenol, enz. Zoo is ook de vervanging van waterstof door chloor, door zuurstof (in de aethers), door carboxyl (CO_2H) en door tal van andere groepen, gepaard met een warmteontwikkeling, die onafhankelijk is van den aard der verbinding, waarin de vervanging geschiedt.

Omtrent dit betoog moge opgemerkt worden, dat het zeker niet zoo eenvoudig is als de verklaring, welke de electrolytische dissociatietheorie van de gelijkheid der neutralisatiewarmte geeft. Bovendien berust het op de erkenning der door THOMSEN waargenomene, maar niet verklaarde verschijnselen.

Tegen de theorie der electrolytische dissociatie is een groot aantal bezwaren te berde gebracht door LOUIS KAHLENBERG. ²

In de eerste plaats een overzicht over de door verschillende onderzoekers waargenomen verschijnselen, welke in strijd zijn met de theorie. Zij hebben betrekking op stoffen opgelost in andere vloeistoffen dan water. Bij eenige dezer oplossingen neemt de moleculaire geleidbaarheid μ af bij toenemende verdunning.

¹ *L. c.*, p. 951.

² The theory of electrolytic dissociation as viewed in the light of facts recently ascertained. (*The Journal of physical chemistry*, 5, p. 339, 1901).

Ook komt het voor, dat zij eerst toeneemt en bij voortgezette verdunning weer afneemt. Verder is bij vele oplossingen gevonden, dat zij volgens de moleculairgewichts-bepalingen niet gedissocieerd zijn, maar toch den stroom goed geleiden. Onder de oplossingsmiddelen kwamen in dit geval ook voor vloeibaar zwavelig-zuur en tot vloeistof verdichte ammonia.

De moleculairgewichts-bepaling wordt gedaan hetzij uit de vriespunt-daling der oplossing of door de verhooging van het kookpunt. Is de waargenomen vriespunt-daling eener oplossing van p procent opgeloste stof $= \Delta$ en het moleculairgewicht dezer stof $= M$, dan is de moleculaire vriespunt-daling $t = \Delta \times \frac{M}{p}$, maar zij is volgens de theorie ook $t = 0,02 \frac{T^2}{W}$, waaruit $M = 0,02 \frac{T^2}{W} \times \frac{p}{\Delta}$.

Bij het kookpunt eener oplossing is de dampspanning gelijk aan de drukking der buitenlucht; heeft men nu de dampspanning van het zuivere oplossingsmiddel bij dezelfde temperatuur bepaald, dan kent men de dampspanningsvermindering, waaruit men de moleculaire dampspanningsvermindering kan berekenen, als het moleculairgewicht der opgeloste stof bekend is; maar volgens de theorie van VAN 'T HOFF moet dit $0,01 M'$ zijn, als $M' =$ moleculairgewicht van het oplossingsmiddel, zoodat men hierdoor het moleculairgewicht der opgeloste stof kan bepalen. Deze methode van moleculairgewichts-bepaling noemt men wel de *ebullioscopische* methode, terwijl men die uit de vriespunt-daling de *cryoscopische* noemt.

Voor oplossingen in andere vloeistoffen dan water is het KAHLENBERG gebleken¹, dat de bepaling van den dissociatiegraad onmogelijk is, omdat de moleculairgewichten in den regel normaal of grooter dan normaal zijn, hoewel de oplossingen goed geleiden.

»Het is een bekend feit dat moleculairgewichten, bepaald naar de cryoscopische of ebullioscopische methoden, soms toenemen met de verdunning, dan veranderen ze weer eens niet veel bij de verdunning en soms nemen ze ook wel af als de verdunning toeneemt. Het laatste gedrag is alleen in overeenstemming met de theorie van oplossingen en de theorie van electrolytische dissociatie. Verder komt het voor dat stoffen een abnormaal laag moleculairgewicht toonen en haar oplossingen toch geen geleiders zijn van electriciteit." Dit

¹ *Journ. of Phys. Chem.*, 3, p. 379, 1899, 4, p. 709, 1900.

heeft KAHLBERG aangetroffen bij oplossingen van diphenylamine in methyleyanide.

Hij komt tot de conclusie dat de electrolytische dissociatietheorie onhoudbaar is in het geval van oplossingen in andere vloeistoffen dan water. Omtrent de oplossingen in water heeft KAHLBERG zelf een nader experimenteel onderzoek ingesteld.

Onderzocht werden de volgende stoffen:

De *chloriden* van natrium, kalium, magnesium, baryum en kwik; broomkalium en joodkalium; kaliumchloraat; de nitraten van kalium en zilver.

De *sulfaten* van magnesium, zink, mangaan, cadmium, nikkel, cobalt, ferrosulfaat en cuprosulfaat.

In 't geheel 18 zouten.

Van de oplossingen dezer zouten, bij verschillende concentraties genomen, wordt gemeten het geleidend vermogen van den electrischen stroom bij 0° en bij 95°, de verlaging van het vriespunt en de verhooging van het kookpunt.

De resultaten der metingen van het geleidend vermogen worden graphisch voorgesteld, zoodat de ordinaten de derde machtswortel zijn van de volumina, waarin 1 gram aequivalent der stof is opgelost en de abscissen het moleculair (eigenlijk aequivalent) geleidend vermogen.

De chloriden geven overeenkomstige lijnen, ook de nitraten en de sulfaten. Tevens gelijken de lijnen der nitraten veel op die der chloriden, maar de kromme lijnen der sulfaten zijn meer kenmerkend voor deze groep.

Bij 0° neemt het moleculair geleidend vermogen toe met de verdunning en de kromme lijnen toonen duidelijk het streven van het moleculair geleidend vermogen om een maximumwaarde te bereiken. Bij 95° is de kromme lijn voor magnesiumsulfaat bijna een rechte lijn; maar ook die van de andere verbindingen toonen in mindere mate het streven een maximumwaarde te bereiken dan de kromme lijnen van 0°.

Men kan nu den dissociatiegraad der opgeloste stof bij verschillende concentraties uit deze waarnemingen afleiden, zoowel bij 0° als bij 95°. Eveneens kan men uit de vriespundaling en de verhooging van het kookpunt, bij verschillende concentratie der oplossingen, den dissociatiegraad der opgeloste stof bij die temperaturen vinden.

De moleculaire geleidbaarheidsbepalingen bij 0° leeren den dissociatie-

graad der opgeloste stoffen bij die temperatuur kennen, welke vergeleken kan worden met den uit de moleculaire vriespunddaling afgeleiden dissociatiegraad. Eveneens worden de uitkomsten der moleculaire geleidbaarheidsmetingen bij 95° vergeleken met de besluiten, die men trekt uit de kookpuntbepalingen.

Chloornatrium gaf voor oplossingen, wier concentratie varieerde tusschen 0,2—1 normaal, nagenoeg een constant moleculair gewicht 32,2, naar de methode der vriespunddaling, terwijl het werkelijk moleculairgewicht 58,5 bedraagt. Hieruit zou dan blijken, dat

$$\frac{58,5 - 32,2}{32,2} = 0,81, \text{ dus } 81 \text{ procent gedissocieerd is. Volgens het}$$

geleidend vermogen zou de dissociatie bij 0,2 normaal 79 procent en bij 1 normaal 70 procent zijn, zoodat deze methode een geregeld toenemende dissociatie bij verdunning toont.

Voor de sulfaten gaf de methode der geleidbaarheid over het algemeen weinig overeenstemmende uitkomsten, wat den graad van dissociatie betreft, met de methode der vriespunddaling, zelfs niet bij de meest verdunde oplossingen, waar het geleidend vermogen meestal een verderen graad van dissociatie aanwees. Bij de meest geconcentreerde oplossingen ontbreekt de overeenstemming geheel; de cryoscopische methode toont dan veelal geen dissociatie meer, terwijl die van het geleidend vermogen toch nog altijd een dissociatie van meer dan 20 procent aanwees.

Zooals boven is medegedeeld schreef ARRHENIUS het onregelmatige gedrag der sulfaten en van joodcadmium toe, in navolging van HITTORF, aan de vorming van dubbel-moleculen. Hierover merkt KAHLENBERG op, dat HITTORF dezelfde onregelmatigheid gevonden had voor de chloriden van magnesium, calcium en baryum en voor de nitraten van calcium en baryum; maar in dit geval neemt ARRHENIUS geen dubbel-moleculen aan, want deze zouten voldoen beter aan zijn theorie, als hij het niet doet.

»Het toeschrijven van polymerisatie aan de moleculen der chloriden van magnesium, calcium en baryum zou tot de grootste moeilijkheid leiden, wanneer men de resultaten der vriespuntbepalingen door JONES en CHAMBERS in overeenstemming wilde brengen met de dissociatietheorie. Zij vonden namelijk een minimumwaarde van de moleculaire vriespunddaling tusschen de concentraties 0,1 en 0,2 normaal, en dat in geconcentreerde oplossingen de daling even groot of grooter is dan de theoretische, wanneer de verbindingen volkomen electroly-

tisch gedissocieerd zijn. JONES en CHAMBERS trachten hun «abnormale» vriespundalingen in overeenstemming te brengen door aan te nemen, dat de zouten hydraten in de oplossingen vormen. Er kan moeilijk eenige twijfel bestaan, dat deze zouten zich met water verbinden om hydraten te vormen; maar wanneer de auteurs trachten dit te gebruiken om de «abnormaal» lage vriespunten der oplossingen te verklaren, dan zou het goed zijn hun te herinneren, dat de dissociatietheorie zelve was verkondigd om «abnormaal» lage vriespundalingen te verklaren; en als zij erkennen, dat deze daarvoor onvoldoende is, zoodat zij de hydraattheorie te hulp roepen, het goed zou zijn in het aangezicht der feiten ronduit de zwakte der dissociatietheorie te erkennen, en voortaan de feiten alleen te verklaren op de basis der hydraattheorie."

Verder beroept KAHLENBERG zich nog op dampspanningsbepalingen van DIETERICI van een reeks electrolyten en niet-electrolyten opgelost in water van 0°. Deze toonen b.v. geregelde afnemng der moleculaire dampspanningsvermindering bij toenemende verdunning. Hiertegen is echter reeds door ABEGG ¹ te recht de opmerking gemaakt, dat bij die lage temperatuur de metingen van DIETERICI niet nauwkeurig genoeg kunnen zijn om deze zaak uit te maken.

De kookpuntbepalingen van KAHLENBERG gaven zeer opmerkelijke uitkomsten.

Chloornatrium Na Cl, chloorkalium K Cl, broomkalium K Br, en joodkalium K J, toonden een moleculairgewicht dat, geheel in strijd met de theorie, *afneemt bij toenemende concentratie* en bij de meest geconcentreerde oplossing was het kleiner dan de helft van het eigenlijk moleculair gewicht, alsof de moleculen in meer dan twee ionen gesplitst waren.

De chloriden van baryum en magnesium ($Ba Cl_2$ en $Mg Cl_2$) gedragen zich evenzoo. Bij de grootste concentratie toonen de moleculen zich in meer dan drie ionen gesplitst.

Kwikchloride toont bij de kookpuntmethode geen dissociatie; het moleculairgewicht was hier bij sterkere concentratie grooter. Kaliumchloraat en de nitraten van kalium en zilver gedragen zich volgens kookpunt- en geleidingsmethode behoorlijk volgens de theorie.

De sulfaten van magnesium, zink en cuprosulfaat toonen bij de

¹ *Wird. Ann.*, 64, p. 486—506, 1898.

geringste concentratie iets grooter moleculairgewicht dan het theoretische. Dit neemt eenigermate toe bij vermeerdering der concentratie tot een maximum, waarna het afneemt en bij de grootste concentratie wordt het kleiner dan het theoretische.

Mangaan-, cadmium-, cobalt- en ferrosulfaat verschillen van de vorige slechts daardoor, dat de moleculairgewichten altijd boven het theoretische blijven.

Het moleculair geleidend vermogen dezer sulfaten wijst geen dezer onregelmatigheden aan.

De methode der vriespunctdaling geeft voor overeenkomstige concentraties van de sulfaten kleinere moleculairgewichten dan de methode van het kookpunt.

Bovendien werd door KAHLBERG de kookpuntmethode nog toegepast op rietsuikeroplossingen. Merkwaardigerwijze blijkt dan het moleculairgewicht merkbaar af te nemen, als de concentratie toeneemt. Geconcentreerde suikeroplossingen geleiden den stroom in 't geheel niet. Met FEHLING's vloeistof werd geconstateerd, dat door het koken geen inversie van de suiker ontstaan was.

De bezwaren, die KAHLBERG in deze verhandeling tegen de electrolytische dissociatietheorie bijeengebracht heeft, zijn zeker niet licht te tellen. Op grond daarvan een theorie te verwerpen, die in zooveel gevallen licht verspreid heeft over onbegrepen verschijnselen en door zulk een groot aantal waarnemingen ook wel degelijk bevestigd is, lijkt mij roekeloos. Zeer zeker moet er naar gestreefd worden de door hem opgesomde tegenstrijdigheden op te lossen en de mogelijkheid daartoe lijkt mij geenszins uitgesloten. Voor verklaring van verschillende verschijnselen bij oplossingen in water heeft men reeds aangenomen associatie van watermoleculen. Zie b.v. de verhandeling van VAN LAAR «*Ueber die teilweise Association der Flüssigkeitsmoleküle*». ¹

Zoo ook een verhandeling van HUGO WITT »*Ueber die Constitution des Wassers*» ² waarin hij ter verklaring van veel eigenschappen van water en van oplossingen in water het daarin voorkomen van ijsmoleculen en geassocieerde moleculen aanneemt, maar bij hogere temperaturen ook «enkelvoudige H_2O -(damp) moleculen». In meer geconcentreerde oplossingen kan men de mogelijkheid aannemen van het gelijktijdig daarin voorkomen van gedissocieerde, enkele en dubbele

¹ Jubelband, Zeitschr. f. phys. Chem., p. 1—16, 1899.

² Vorläufige Mittheilung, K. Vetensk. Akad. Förrhandl., Stockholm, 1900, p. 63—83.

moleculen, die bovendien nog hydraten kunnen gevormd hebben. Bij meer geconcentreerde oplossingen worden daardoor de verschijnselen zeer samengesteld en KAHLENBERG heeft voor zijn experimenten geen zeer verdunde oplossingen gebruikt. Over den invloed, die de verschillende soorten van watermoleculen op de vermindering der dampspanning bij zoutoplossingen moet hebben, sprak HUGO WITT ook reeds.¹ Wanneer men dien invloed experimenteel wil nagaan, dan is het noodig de dampspanningen niet alleen bij verschillende concentraties, van zeer geringe af, te onderzoeken, maar ook bij verschillende temperaturen. Bij dezelfde concentraties en temperaturen moet dan ook het geleidend vermogen bepaald worden. Dit is voorzeker wenschelijk om een goed beeld van de verschijnselen te verkrijgen. Dan kan men uagaan of het mogelijk is de afwijkingen van de electrolytische dissociatietheorie voor oplossingen in water voldoende te verklaren door hier genoemde invloeden.

AANTEKENING I.²

Men denke zich met een zeer verdunde oplossing van p procent een kringproces bij de constante temperatuur T uitgevoerd, waarbij geen warmte in arbeid omgezet wordt, want $\Delta T = 0$.

1. Door een cylinder met halfdoorlatende wand en zuiger wordt uit het oplossingsmiddel verwijderd een hoeveelheid, waarin de kilogrammolecule (M) van de opgeloste stof zich bevindt. De hoeveelheid oplossing is zoo groot, dat hierbij geen concentratieverandering ontstaat. De daardoor geleverde arbeid is $2 T$, terwijl de dampspanning verminderd is.

p K.G. is opgelost in 100 K.G. oplossingsmiddel.

$$M \text{ » in } 100 \times \frac{M}{p}$$

De $100 \times \frac{M}{p}$ K.G. oplossingsmiddel wordt nu als damp op omkeerbare wijze teruggevoerd. Dus eerst is het bij de maximumspanning F van het oplossingsmiddel verkregen, dan uitgezet tot de maximumspanning F_1 van de oplossing en eindelijk in aanraking daarmede tot vloeistof verdicht.

¹ L. c., p. 80—81.

² Zeitschr. f. phys. Chem., I, p. 194.

De kilogrammolecule van het oplossingsmiddel M^1 eischt hierbij een arbeidsverbruik $2 T \Delta$, wanneer Δ = de relatieve dampspanningsvermindering is. Want zij het volume van M^1 K.G. damp van het oplossingsmiddel V bij de spanning F , dan wordt dit V^1 bij de spanning F^1 en $V \times F = V^1 \times F^1$ en $V^1 = V \times \frac{F}{F^1}$, waaruit $V^1 - V = V \times \frac{F - F^1}{F}$ en $\frac{V^1 - V}{V} = \frac{F - F^1}{F} = \Delta$ = relatieve dampspanningsvermindering.

De arbeid bij een volumeverandering V is $2 T$, dus bij de volumeverandering $V^1 - V$ is zij $2 T \times \frac{V^1 - V}{V} = 2 T \times \Delta$.

Daar nu de kilogrammolecule M^1 van het oplossingsmiddel een arbeid $2 T \Delta$ eischt, is er voor $\frac{100 M}{p}$ noodig $\frac{2 T \Delta}{M^1} \times \frac{100 M}{p}$.

Nu is echter $\Delta \times \frac{M}{p}$ = moleculaire dampspanningsvermindering K , waardoor de uitdrukking wordt $\frac{200 T K}{M^1}$.

Nu moet volgens de tweede hoofdwet der thermodynamica de som van de hoeveelheden arbeid, bij dit kringproces geleverd, onder constante temperatuur = 0 zijn, dus moet de arbeid bij het eerste deel van het proces opgeleverd, gelijk zijn aan het verbruik bij het tweede deel, zoodat

$$2 T = \frac{200 T K}{M^1} \text{ of } K = 0,01 M^1.$$

AANTEKENING II.

Men denkt zich een zeer verdunde oplossing van p procent, met de vriespuntsdaling Δ . Het oplossingsmiddel befrist bij T^0 (absoluut) en de smeltingswarmte is W .

10. Ook nu wordt door zuiger en cylinder met halfdoorlatenden wand bij T^0 een hoeveelheid oplossingsmiddel verwijderd, waarin een kilogrammolecule (M) van de opgeloste stof aanwezig is. De hoeveelheid oplossing is zoo groot, dat hierdoor geen merkbare concentratieverandering ontstaat. De hoeveelheid opgeleverde arbeid is daarbij $2 T$.

2o. Men laat bij T^0 de $100 \times \frac{M}{p}$ oplossingsmiddel bevriezen, waarbij $100 \frac{M}{p} \times W$ caloriën vrij worden. De oplossing en het vaste oplossingsmiddel worden afgekoeld tot het vriespunt T^1 der oplossing, waarbij dus de afkoeling $T - T^1 = \Delta^0$ is.

Het vaste oplossingsmiddel laat men nu in de oplossing smelten, onder opname der eerst verkregen caloriën en brengt daarna de temperatuur weer op T^0 .

In dit omkeerbare proces zijn $100 \frac{M}{p}$ W caloriën van de temperatuur T^1 tot T^0 gebracht, dus Δ^0 verhoogd. Volgens de tweede wet der mechanische warmtetheorie kost dit een arbeid van

$100 \frac{M}{p} W \times \frac{\Delta}{T}$ caloriën. Hierin is $M \frac{\Delta}{p}$ de moleculaire vriespunt daling t , dus de verbruikte arbeid is $100 \frac{W t}{T}$ en dit moet gelijk zijn aan den bij het eerste proces verkregen arbeid $2 T$.

$$\frac{100 W t}{T} = 2 T, \text{ waaruit } t = 0,02 \frac{T^2}{W}.$$

A A N T E E K E N I N G III.

n moleculen stof van 't moleculairgewicht m opgelost in N moleculen oplossingsmiddel van 't moleculairgewicht M .

d = dichtheid van het oplossingsmiddel.

D = dampdichtheid.

De vloeistofhoogte in de buis meet de osmotische drukking P en tevens het verschil in dampspanning van oplossingsmiddel en oplossing $F - F'$, zoodat $P = F - F'$.

Is 1 kilogrammolecule stof opgelost, dan is de osmotische drukking $P = \frac{RT}{V}$, dus voor n kilogram-moleculen $P = \frac{nRT}{V}$, waarin

$$V = \frac{MN}{d}, \text{ dus } P = \frac{nRdT}{MN} = F - F'.$$

Bij 0^0 en normale drukking weegt 1 M^s waterstofgas 0.0896 K.G., dus $M = \frac{2 D}{0.0896}$ en $P = 0.0498 R \times \frac{n d T}{N D} = \text{constant} \times \frac{n d T}{N D}$.

A A N T E E K E N I N G IV.

Heeft men een oplossingsmiddel, waarvan het vriespunt = T (absolute temperatuur) en de smeltingswarmte = W .

Laat men hierin iets van een monomoleculaire stof oplossen, waardoor het vriespunt wordt $T - dT$.

Wordt een weinig van het oplossingsmiddel dv (b.v. 1 c.M³) door een half doorlaatbaren wand verwijderd, bij de temperatuur T en de osmotische drukking P van de oplossing, dan kost dit een hoeveelheid arbeid $P dv$.

Men laat nu die kleine hoeveelheid oplossingsmiddel bevroren, waardoor een hoeveelheid warmte $W \times d$ wordt geleverd, als d = dichtheid van het oplossingsmiddel. Koelt men nu het stelsel af tot $T - dT$, voegt de kleine hoeveelheid bevroren oplossingsmiddel weer bij de oplossing en laat ze smelten, en wordt daarna het geheele stelsel weer verhit tot de temperatuur T , dan is een volledig kringproces volbracht. Men heeft dan:

$$\frac{P dv}{W x d} = \frac{dT}{T} \text{ maar } PV = RT \cdot \frac{x}{a} \text{ dus } P dv = R \cdot \frac{x}{a} dT, \text{ waaruit}$$

$$\text{volgt } \frac{x}{a} = \frac{W d}{T} = \text{constant} \times \frac{x}{a}.$$
