

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

DOOR

Dr. G. J. W. BREMER.

I

Den 14^{en} October 1885 werd door J. H. VAN 'T HOFF een verhandeling aangeboden aan de Koninklijke academie van Zweden, welke verhandeling getiteld was: »Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous».

Merkwaardiger verhandeling komt zeker op het gebied der scheikundige wetenschap niet voor. Hierin wordt door VAN 'T HOFF de stelling verkondigd, dat de moleculen eener opgeloste stof, bij voldoende verdunning, vrij rondzweven tusschen de vloeistofdeelen evenals gasmoleculen in de stoflooze ruimte. In een gesloten vat zouden zij bij gelijk aantal ook evenveel drukking op den wand uitoefenen als gasmoleculen. Tot deze overtuiging was hij gekomen door een proef van PFEFFER. Deze had zich een vat gemaakt, waarvan de wand doordringbaar was voor het oplossingsmiddel, maar niet voor de opgeloste stof, een semi-permeabele wand. Daarvoor wordt een poreuse pot, zooals gebruikt wordt in een galvanische cel, gevuld met een kopersulfaatoplossing en daarna geplaatst in een vat gevuld met ferro-cyaankalium-oplossing. De oplossingen ontmoeten elkaar in den wand, waaruit de lucht verdreven was door bevochtiging met water. In den wand vormt zich dan de half doordringbare laag van ferro-cyaankoper. Het vat wordt daarna afgewasschen, gevuld met een suikeroplossing van 1 pct. en dan afgesloten in een bak met water gezet. De suiker kan nu niet

door den wand, maar het water wel. Er heeft osmose plaats waarbij meer water in de cel dringt, dan naar buiten gaat. Het gevolg daarvan is een vermeerdering van drukking. De wateraantrekkende werking der suikeroplossing heeft het binnendringen van water bevorderd, maar dit zal spoedig belet worden, als een zeer kleine hoeveelheid water naar binnengedrongen is, door de ontstane overdrukking. Nu is er evenwicht ontstaan en de drukking, op den wand uitgeoefend, wordt door VAN 'T HOFF *osmotische drukking* genoemd. Deze is geheel analoog aan de spankracht van een gas, want hier stooten de gasmoleculen tegen den wand, terwijl de moleculen der opgeloste stof tegen den semi-permeabelen wand botsen, daar de moleculen van het aan weerskanten zich bevindende oplossingsmiddel, welke door den wand gaan, buiten beschouwing blijven.

Het praktische voordeel hiervan is dat de tweede hoofdwet der thermodynamica toepasselijk wordt op oplossingen, omdat nu hierop omkeerbare kringprocessen kunnen volbracht worden. Heeft men namelijk een cylinder met half-doorlatenden wand en zuiger, gevuld met een oplossing, in een bak met het oplosmiddel geplaatst, dan zal door het naar binnen persen van den zuiger het oplossingsmiddel naar buiten gedreven en daardoor de concentratie der oplossing vergroot worden. Beweegt men integendeel den zuiger terug dan wordt het oplossingsmiddel in den cylinder gezogen en de oplossing verdund. Dit is geheel overeenkomstig met de drukverandering van een gas bij volumeverandering. Zulk een proces kan omkeerbaar gemaakt worden, wanneer er slechts voor gezorgd wordt, dat de drukking tegen den zuiger steeds evenwicht maakt met de tegendrukking, in dit geval de osmotische.

Van dit praktische voordeel werd door VAN 'T HOFF gebruik gemaakt in het bijzonder voor het onderzoek der wetten van «ideale oplossingen», dat zijn zoodanig verdunde, dat zij analoog worden aan «ideale gassen», waarbij de onderlinge werking der opgeloste moleculen verwaarloosd kan worden, als ook de door deze moleculen ingenomen ruimte ten opzichte van het volume der oplossing zelf.

Door deze analogie mag men verwachten, dat de osmotische drukking evenredig is aan de concentratie der oplossing, evenals de drukking van een gas, volgens BOYLE's wet, toeneemt met het aantal moleculen in de ruimte-eenheid. Dat dit werkelijk zoo is, blijkt uit de proeven van PFEFFER omtrent de osmotische drukking (P) van suikeroplossingen bij dezelfde temperatuur (13.2° — 16.1°) en verschillende concentraties (c):

C	P	$\frac{P}{C}$
1 pct.	535 m.M.	535
2 „	1016 „	508
2.74 „	1518 „	554
4 „	2082 „	521
6 „	3075 „	513

Dit wordt bevestigd door vergelijking van osmotische drukkingen langs physiologischen weg, door HUGO DE VRIES. De osmotische drukking werd gemeten met behulp van plantenprotoplasma, dat samentrekt als het gedompeld wordt in een oplossing van grootere osmotische drukking dan die van het protoplasma. Men kan dan de concentratie bepalen, die een oplossing moet hebben om gelijke osmotische spanning te geven. Dat kan men doen voor verschillende opgeloste stoffen en zoo vloeistoffen van gelijke osmotische drukking, *isotonische* vloeistoffen, vinden. Wanneer men dit herhaalt met celweefsels, die verschillende osmotische drukking hebben, dan krijgt men meerdere reeksen van isotonische vloeistoffen. Nu vond DE VRIES hierbij, dat de verhouding der concentraties in de verschillende reeksen dezelfde was, dat wil zeggen, dat de osmotische spanning altijd evenredig was aan de concentratie.

Volgens de wet van GAY-LUSSAC moet, bij constant volume, de drukking eener bepaalde gasmassa evenredig zijn aan de absolute temperatuur. Dat dit voor verdunde oplossingen met de osmotische drukking eveneens moet gelden, bij constante concentratie, werd door VAN 'T HOFF op eenvoudige wijze uit de tweede wet der thermodynamica afgeleid. Experimenteele bewijzen werden daarvoor aangehaald uit de proeven van PFEFFER betreffende osmotische spanning van oplossingen van suiker en van natriumtartraat. Voor oplossingen van dezelfde concentratie, maar bij verschillende temperatuur, werd gevonden, dat de osmotische spanning voldeed aan de wet van GAY-LUSSAC.

Verder werd dit bevestigd door physiologische proeven van DONDERS en HAMBURGER, die naar de methode van DE VRIES met bloedlichaampjes werkten, en door proeven van SORET omtrent de concentratie van verschillende deelen eener zoutoplossing, die op verschillende temperatuur waren gehouden, waarbij dan in die van de hoogste temperatuur de concentratie het kleinst bleek te zijn.¹

¹ Zie: *Kongl. Sv. Vet. Akademiens Handlingar*, Bd. 21, No. 17, p. 11 en 12. *Zeitschr. für phys. Chem.* I p. 487, 1887.

Wanneer, in plaats van de spankracht bij een gas, bij oplossingen gesproken wordt van osmotische drukking, dan geldt voor oplossingen ook de wet van AVOGADRO. Zij luidt dan aldus:

Bij gelijke osmotische drukking en gelijke temperatuur bevatten gelijke volumina van verschillende oplossingen evenveel moleculen, en wel zooveel als een gas bij dezelfde drukking en temperatuur in dezelfde ruimte zou bevatten.

De wet van BOYLE en die van GAY-LUSSAC worden voor een gas uitgedrukt door de formule $P V = R T$, waarin $P =$ drukking, $V =$ volume, $T =$ absolute temperatuur van het gas en $R =$ een constante, alleen afhankelijk van de gewichtshoeveelheid gas, waarmee de proef genomen wordt. Deze wet geldt nu eveneens voor een oplossing als men voor P de osmotische drukking neemt. Hierbij moest ook dezelfde beperking in acht genomen worden als bij gassen, namelijk dat de verdunning voldoende is om de wederkeerige werking en het ingenomen volume der opgeloste stofdeeltjes te kunnen verwaarlozen.

Wil men in deze formule ook de wet van AVOGADRO uitdrukken, dan kan men dit doen door ze toe te passen op gewichtshoeveelheden stof, uitgedrukt door de moleculairgewichten («kilogrammoleculen») b. v. 2 k.g. waterstof, 44 k.g. koolzuur, enz. In dit geval wordt R voor alle gassen even groot, want bij gelijke temperatuur en drukking hebben deze hoeveelheden stof hetzelfde volume.

V wordt uitgedrukt in M^3 , P in $\frac{K.G.}{M^3}$. Zoo is voor waterstof bij

0° en 1 atmosfeer drukking, $P = 10336 \frac{K.G.}{M^3}$ $V = \frac{2}{0,0896} M^3$
 $T = 273^\circ$, waaruit $R = 848,25 K.G. M.$ en $P V = 848 T$.

Drukt men den arbeid uit in calorieën, terwijl men het mechanisch aequivalent J der warmte 424 K.G. M. stelt, dan wordt

$$\frac{P V}{J} = \frac{848}{424} T = 2 T \text{ calorieën.}$$

In dit geval is $R = 2$.

Wanneer derhalve een gas of een oplossing, bij constante drukking P en constante absolute temperatuur T , een volumevermeerdering V krijgt, en in V een kilogrammolecule is opgelost, dan is de in calorieën uitgedrukte arbeid $2 T$. Door de proeven van PFEFFER over de osmotische drukking van suikeroplossingen wordt merkwaardig bevestigd, dat de wet van AVOGADRO ook op opgeloste stoffen toepasselijk is.

De proef werd genomen met een oplossing die in 100,6 c.M³ 1 gram suiker bevatte. Van suiker is het moleculairgewicht 342. Als de osmotische drukking van de suikeroplossing even groot is als de drukking van de waterstof bij dezelfde temperatuur, dan moet 2 gram waterstof evenveel moleculen bevatten als 342 gram suiker.

In 100,6 c.M³ moet de waterstof dus $\frac{2}{342}$ gram bevatten of in 1 liter

$\frac{2000}{342 \times 100,6}$ gram om dezelfde drukking te geven. Nu weegt 1 liter waterstof bij 0° en 1 atmosfeer drukking 0,0896 gram. Is er dus

$\frac{2000}{342 \times 100,6}$ gram waterstof in 1 liter, dan moet de drukking zijn

$\frac{2000}{342 \times 100,6 \times 0,0896}$ atmosfeer = 0,649 atmosfeer bij 0° en bij t°: 0,649 (1 + 0,00367 t). Vergelijkt men deze uitkomst met de proeven van PFEFFER, dan krijgt men:

,Temperatuur (t). Osmotische drukking. 0,649 (1 + 0,00367 t).

6,8	0,664	0,665
13,7	691	681
14,2	671	682
15,5	684	686

ERRATA.

p. 132 regel 12 v. o. staat	$\frac{K. G.}{M^3}$	moet zijn	$\frac{K. G.}{M^2}$
p. 138	> 7 v. b.	> M	> > μ .
	> 17 v. b.	> u_{∞}	> > μ_{∞} .

ongelijke zouten. Stel nu dat men een kleine hoeveelheid van het oplossingsmiddel uit de eene oplossing als damp overbrengt in de andere op omkeerbare wijze, met zuiger en cylinder. Daar deze overbrenging plaats heeft bij gelijkheid der maximumspanningen, kost zij geen arbeid; dus moet dit ook het geval zijn bij terugvoering van het oplossingsmiddel, daar over het geheel geen arbeid geleverd kan worden. Wordt dus het oplossingsmiddel door een

Past men deze grondstelling toe op verdunde oplossingen, dan volgt daaruit, dat bij gelijk aantal opgeloste moleculen ook de maximumspanning gelijk moet zijn. Dit is echter niets anders dan de door RAOULT ontdekte wet van de constantie der moleculaire dampspanningsvermindering.

Is de maximumspanning eener oplossing F^1 , die van het oplossingsmiddel F , dan is $\frac{F-F^1}{F} = \Delta$ de relatieve dampspanningsvermindering. Zij het procentgehalte der oplossing P en het moleculairgewicht der opgeloste stof M , dan is $\frac{F-F^1}{F} \times \frac{M}{P} = \Delta \frac{M}{P} = K =$ de moleculaire dampspanningsvermindering.

De gelijkheid van de moleculaire dampspanningsvermindering heeft dus betrekking op oplossingen, die evenveel opgeloste moleculen bevatten. Hierbij is dan aangenomen, dat de dampspanningsvermindering evenredig is aan de hoeveelheid opgelost zout. Voor aether was zij bij 13 onderzochte stoffen tusschen 0.67 en 0.74, gemiddeld 0.71.

Op zeer elegante wijze heeft VAN 'T HOFF nu de moleculaire dampspanningsvermindering voor verschillende oplosmiddelen berekend. Daarvoor heeft hij zich een kringproces bij constante temperatuur uitgevoerd gedacht, met een cylinder met halfdoorlatenden wand en zuiger.

Voor deze berekening verwijzen wij naar de aantekeningen aan het einde van dit opstel. (Zie Aant. I.)

Het resultaat der berekening is, dat de moleculaire dampspanningsvermindering eener oplossing is 0,01 van het moleculairgewicht van het oplossingsmiddel.

In hoeverre deze uitkomst overeenstemt met die van de door RAOULT genomen proeven, moge blijken uit de volgende getallen:

Oplossingsmidd.	Mol. gew. (M^1)	Mol. dampsp.v.m. K, volg. RAOULT .	Oploss.midd.	Mol. gew. (M^1)	Mol. dampsp.v.m. K, volg. RAOULT .
water	18	0,185	benzol	78	0,83
chloorphosphor	137,5	1,49	joodmethyl	142	1,49
zwavelkoolstof	76	0,80	broommethyl	109	1,18
chloorkoolstof	154	1,62	aether	74	0,71
chloroform	119,5	1,30	aceton	58	0,59
amyleen	70	0,74	methylalcohol	32	0,33

halfdoorlatenden wand, die beide oplossingen scheidt, teruggebracht, zoo moet dit geschieden zonder dat het arbeid kost. Daaruit volgt de isotonie der oplossingen, want anders zou deze overbrenging niet zonder arbeid hebben kunnen geschieden,

Een belangrijke betrekking kan men ook afleiden tusschen osmotische spanning en vriespunt eener oplossing n.l. dat oplossingen van hetzelfde oplossingsmiddel en van gelijk vriespunt bij deze temperatuur isotonisch zijn. ¹

Hieruit blijkt, dat oplossingen, die in hetzelfde volume evenveel moleculen bevatten en dus isotonisch zijn, ook gelijk vriespunt hebben. Dit is door RAOULT ontdekt en werd door hem uitgedrukt als «normale moleculaire vriespundaling». ² Dit beteekent dat oplossingen, die hoeveelheden stof bevatten uitgedrukt door de moleculairgewichten, gelijke daling van het vriespunt toonen. Dit heeft dus betrekking op oplossingen met een gelijk aantal moleculen van de opgeloste stof, waarbij aangenomen wordt, dat de vriespundaling evenredig is aan de concentratie. De waarde van de moleculaire vriespundaling is voor bijna alle organische stoffen in water 18,5. Zij staat in eenvoudige betrekking tot de smeltingswarmte van het oplossingsmiddel. VAN 'THOFF vond daarvoor, langs theoretischen weg de formule:

$$t = 0,02 \frac{T^2}{W} \text{ (Zie Aant. II.) waarin}$$

t = moleculaire vriespundaling

T = absolute temperatuur van het vriespunt

W = smeltingswarmte van het oplossingsmiddel.

Dit komt goed overeen met de waarnemingen van RAOULT:

Oploss.middel.	Vriespunt T.	Smeltwarmte W.	$t = 0,02 \frac{T^2}{W}$	Waargenomen moleculaire vriesp.daling.
water	273°	79	18,9	18,5
azijnzuur	273 + 16,7	43,2	38,8	38,6
mierenzuur	273 + 8,5	55,6	28,4	27,7
benzol	273 + 4,9	29,1	53	50
nitrobenzol	273 + 5,3	22,3	69,5	70,7

Hieraan werd nog de mededeeling toegevoegd, dat uit de waar-

¹) Ook dit kan door een omkeerbaar kringproces bij het vriespunt van beide oplossingen bewezen worden. In dit geval wordt echter het oplossingsmiddel niet als damp maar als ijs weggevoerd. Het terugbrengen heeft dan plaats door een halfdoorlatenden wand en daar het geen arbeid mag kosten, moet er isotonie zijn.

²) Is Δ de vriespundaling eener oplossing van p procent, dan is, volgens de wet van RÜDORFF, die eener oplossing van p procent $\frac{\Delta}{p}$ en van een oplossing, waarin het moleculair gewicht M der stof opgelost is, $\Delta \times \frac{M}{p} = t$.

genomen moleculaire vriespundaling van aethyleenbromide 117,9, de toen nog onbekende smeltwarmte dezer stof berekend werd te zijn 13 en dat PETTERSON later daarvoor vond 12,94.

Afwijkingen van AVOGADRO's wet bij oplossingen.

Evenals men vroeger afwijkingen van AVOGADRO's wet gevonden heeft bij gassen, zoo mocht men ze ook hier bij de »ideale» oplossingen verwachten. Zij komen echter in veel sterkere mate voor, want bij de oplossing in water toonen de meeste zouten, sterke zuren en basen afwijkingen. Bij de gassen als chloorammoniumdamp bleek de afwijking het gevolg te zijn van een splitsing in ammonia en chloorwaterstof, waardoor de spanning grooter werd dan mocht verwacht worden. Bij de oplossingen komen eveneens te groote osmotische drukkingen voor. RAOULT vond dan ook het bestaan der zoogenaamde normale moleculaire vriespundaling en dampspanningsvermindering pas toen hij organische verbindingen onderzocht. Daar treft men de normale verhouding bijna zonder uitzondering aan. VAN 'T HOFF zegt hieromtrent:

»Daarom schijnt het gewaagd, een wet van AVOGADRO voor oplossingen zoo op den voorgrond te plaatsen, als hier geschiedde, en ik zou dan ook daartoe niet besloten hebben, als ARRHENIUS mij niet per brief gewezen had op de waarschijnlijkheid, dat bij zouten en dergelijke verbindingen een oplossing in ionen voorkomt; in werkelijkheid zijn, voor zoover het onderzocht is, de oplossingen, welke de wet van AVOGADRO volgen, niet-geleiders, dat een niet gesplitst zijn in ionen aanduidt en een verder experimenteel onderzoek voor de andere oplossingen toont, dat volgens de voorstelling van ARRHENIUS de afwijking van AVOGADRO's wet berekend kan worden uit het geleidend vermogen.»

Voor de stoffen, die afwijkingen toonen, moet de wet van BOYLE, GAY-LUSSAC, AVOGADRO veranderd worden in $\frac{P V}{J} = 2 i T$, waarin i een getal is grooter dan 1.

Bepaling van i voor oplossingen:

Het meest geschikt wordt door VAN 'T HOFF daarvoor geacht de verlaging van het vriespunt, omdat daarvan de meeste en meest zorgvuldige onderzoekingen gedaan zijn. Het kringproces gaf daarvoor de formule: $\frac{100 W t}{T} = 2 T$; dit wordt nu: $\frac{100 W t}{T} = 2 i T$,

want $2T$ was de arbeid geleverd door de verwijdering van de hoeveelheid oplossingsmiddel waarin 1 kilogrammolecule stof is opgelost, voor i kilogrammoleculen, dus i maal meer.

Men ziet, dat i evenredig is aan de moleculaire vriespunt-daling t , want de smeltingswarmte W en de absolute temperatuur van het vriespunt T van het oplossingsmiddel zijn constant.

Nu is voor rietsuiker, dat de wet goed volgt, de moleculaire vriespunt-daling 18,5, terwijl daar $i = 1$ is. Bij andere stoffen is dus $i = \frac{t}{18,5}$, want $i = \frac{100 W}{2T^2} \times t = \frac{t}{18,5}$.

Ongeveer tot hetzelfde resultaat komt men door in de formule $t = 0,02 \frac{T^2}{W}$ voor $T = 273$ en $W = 79,25$, de waarden van ijs, in te voeren; dan wordt namelijk $t = 18,8$.

De door een in water opgeloste stof uitgeoefende osmotische drukking is meestal grooter dan die welke door een gas, bij gelijk aantal moleculen in de ruimte-eenheid, wordt uitgeoefend.

Om hiervoor een verklaring te geven nam ARRHENIUS¹ aan, dat de moleculen der stof bij de oplossing in water in ionen gesplitst worden. Tot dit besluit was CLAUSIUS² reeds gekomen in het jaar 1857, toen hij wilde verklaren, waarom ook de zwakste elektrische stroom electrolyse veroorzaakt. De bestanddeelen der moleculen, die aan de electroden vrij komen, zouden bij de oplossing reeds vrij geworden zijn. Deze splitsing der moleculen wordt *electrolytische dissociatie* genoemd.

Wanneer een stof zich bij de oplossing in water in ionen splitst, dan wordt de vermeerdering der osmotische drukking verklaarbaar, want elk ion moet door botsing tegen de wanden van het vat een drukking veroorzaken. Kon men berekenen, hoe groot gedeelte van de moleculen van een electrolyt in ionen gesplitst werd, dan zou men ook de osmotische drukking naar de wet van VAN 'T HOFF kunnen berekenen.

¹ SVANTE ARRHENIUS. Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe. (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 1, p. 631, 1887.)

² CLAUSIUS. *Pogg. Ann.* 101, p. 347, 1857.

Worde het specifiek geleidend vermogen, dat is het electrisch geleidend vermogen eener laag van 1 c.M. lang en 1 c.M.² doorsnede, voorgesteld door λ . Zij A het aantal grammoleculen opgelost in 1 c.M.³, dan is het moleculair geleidend vermogen $\mu = \frac{\lambda}{A}$. Men zou mogen verwachten, dat dit voor verschillende electrolyten even groot was, maar het is niet zoo. Naar gelang A kleiner wordt en dus de oplossing meer verdund, wordt M grooter, doch nadert tot een grenswaarde μ_{∞} . Is deze grenswaarde bereikt, dan zijn alle moleculen in ionen gesplitst. $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ is dan de verhouding tusschen het aantal gesplitste en het geheel aantal moleculen. Is dus van het geheel aantal N moleculen een gedeelte k N gesplitst, dan is $k = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$.

Wanneer elke molecule in α ionen gesplitst wordt, dan krijgt men in het geheel $\alpha k N$ ionen en $N - \alpha k N$ ongesplitste moleculen, dus $N - \alpha k N + \alpha k N = N(1 - \alpha k + \alpha k)$ stofdeeltjes, die tegen de wanden botsen. Dit is $1 - \alpha k + \alpha k$ maal grooter dan wanneer de stof niet gedissocieerd was, daarom is:

$$i = 1 + (\alpha - 1) k = 1 + (\alpha - 1) \frac{\mu}{\mu_{\infty}}.$$

ARRHENIUS geeft nu een lange lijst van stoffen, voor wier oplossingen de waarde van i bepaald is uit de daling van het vriespunt en i' uit het geleidend vermogen,

In de eerste plaats 12 stoffen, die niet gesplitst worden, bij welke dus $i = 1$ is.

2e. 15 basische stoffen, waarvan de sterke bases voor een groot deel gesplitst worden, de zwakke daarentegen zeer weinig of niet. De naar beide methoden bepaalde waarden van i stemmen goed met elkander overeen.

3e. 23 zuren, de sterke worden gedissociëerd, de zwakke niet of weinig. De waarden van i , naar beide methoden bepaald, komen goed overeen, behalve voor zwaveligzuur en boorzuur. Voor het eerste zuur is de naar de methode der vriespuntdaling gemeten i kleiner dan i' , die uit den moleculairen geleidingscoëfficiënt is afgeleid. Voor het tweede zuur is integendeel i grooter dan i' .

4e. 40 zouten. Allen, behalve kwikchloride, worden min of meer gedissocieerd. Magnesiumsulfaat, ferrosulfaat, cuprosulfaat, zinksulfaat, cadmiumsulfaat en joodcadmium gaven, naar de methode der

vriespunctdaling merkbaar kleiner waarden van i , dan volgens de methode van het geleidend vermogen.

Een omstandigheid, die eenigermate de vergelijkbaarheid der naar beide methoden bepaalde waarden van i vermindert, is gelegen in de verschillende temperaturen voor welke de waarden gelden. De cijfers voor i gelden voor temperaturen zeer weinig beneden 0° , die van i' , uit het geleidend vermogen voor zuren en bases (OSTWALD's proeven) gelden voor 25° , de andere voor 18° . Natuurlijk zijn voor niet-geleiders de cijfers van i' ook geldig bij 0° , daar die stoffen bij deze temperatuur ook niet merkbaar geassocieerd zijn.

Uit de groote overeenkomst tusschen de waarden gevonden voor i en i' besluit ARRHENIUS, dat naar alle waarschijnlijkheid de veronderstellingen, waarvan hij uitgegaan is bij de berekening dezer waarden, in hoofdzaak juist zijn.

Deze veronderstellingen waren:

1. Dat de wet van VAN 'T HOFF niet alleen voor de meeste, maar voor *alle* stoffen geldig is, ook voor diegene, die vroeger als uitzonderingen golden, de electrolyten opgelost in water.

2. Dat ieder in water opgelost electrolyt gedeeltelijk in ionen gesplitst is en de splitsing toeneemt bij verdunning, zoodat zij volkomen wordt bij oneindige verdunning.

Bij de berekening van i heeft ARRHENIUS aangenomen, dat de niet-gesplitste moleculen als enkelvoudige moleculen en niet vereenigd tot groepen van moleculen in de oplossing voorkomen. De overeenstemming tusschen de waarden van i en i' toont, dat deze veronderstelling over het algemeen gerechtvaardigd is. In het tegenovergestelde geval zouden die van i kleiner hebben moeten uitvallen dan die van i' . Dit laatste komt voor bij de hierboven onder 4e opgegeven zouten. Voor dit geval neemt ARRHENIUS aan, dat de niet-gesplitste moleculen dezer zouten zich gedeeltelijk tot molecule-groepen vereenigd hebben, en hij beroept zich daarbij op HITTORF, die, ter verklaring van de groote verandering in transportatiesnelheid der ionen voor joodcadmium, ook aannam, dat zich groepen van moleculen gevormd hebben.

Een steun voor zijn theorie vindt ARRHENIUS in den zoogenaamden additieven aard van de meeste eigenschappen der verdunde zoutoplossingen. Hiermede is bedoeld, dat deze eigenschappen, uitgedrukt in getalswaarden, kunnen beschouwd worden als een som van die der bestanddeelen der oplossing. Zoo kan het geleidend vermogen eener zoutoplossing verkregen worden door optelling van het ge-

leidend vermogen van het oplossingsmiddel (in de meeste gevallen gelijk nul), van de positieve ionen en van de negatieve ionen (KOHRAUSCH). Meestal wordt dit op deze wijze aangetoond, dat men twee zouten (b.v. van kalium K en natrium Na) van één zuur (b.v. zoutzuur, HCl) vergelijkt met de corresponderende zouten van een ander zuur (b.v. salpeterzuur HNO_3). Dan is het verschil der eigenschappen van chloorkalium KCl en chloornatrium NaCl gelijk aan dat van kaliumnitraat KNO_3 en natriumnitraat NaNO_3 . Dit geldt in de meeste gevallen voor verschillende eigenschappen als geleidend vermogen, verlaging van vriespunt, brekend vermogen, neutralisatiewarmte, enz.

Wanneer een in water opgelost zout volkomen in zijn ionen gesplitst is, dan moeten natuurlijk de meeste eigenschappen van dit zout uitgedrukt kunnen worden als de som van de eigenschappen der ionen, daar de ionen meestal onafhankelijk van elkander zijn, en ieder ion een kenmerkende eigenschap heeft, onafhankelijk van die het andere ion bezit, waarmede het in de oplossing voorkomt.

Dit wordt nu in het algemeen bevestigd voor die verbindingen, die grootendeels (80 of 90 procent) gedissociëerd zijn, als men de eigenschappen berekent in de veronderstelling dat zij geheel gedissociëerd zijn. Wanneer echter de dissociatie veel minder volkomen is, dan blijken de eigenschappen over het algemeen niet van denzelfden additieven aard te zijn. Wat de neutralisatiewarmte in verdunde oplossingen betreft, zoo geeft de electrolytische dissociatietheorie al een zeer eenvoudige verklaring van de volgende eigenschap:

Wanneer men equivalenten hoeveelheden van een zuur en een basis in zeer verdunde oplossing vermengt, dan is de ontwikkelde warmte onafhankelijk van den aard van het zuur of van de basis, en heeft een constant bedrag. In de verdunde oplossing van het zuur komen voor zuurionen en waterstofionen, in die der basis metaalionen en hydroxyl (OH) ionen. Bij de vermenging worden geen zouten gevormd, de zuurionen en de metaalionen blijven vrij zweven. Er vormt zich slechts uit de H - en de OH ionen moleculen water H_2O . Daarom wordt er altijd dezelfde hoeveelheid warmte ontwikkeld, als equivalenten hoeveelheden zuur en basis gemengd worden. In dit geval ontstaat immers altijd dezelfde hoeveelheid water.

Onafhankelijk van VAN 'T HOFF en ARRHENIUS, hoewel later, heeft MAX PLANCK een theorie van oplossingen gegeven¹ waarin hij tot de-

¹ PLANCK, Wied. Ann. 32, p. 499. 1887. (*Zeitschr. f. phys. Chem.* I p. 577. 1887).

zelfde gevolgtrekkingen komt als genoemde geleerden. Deze theorie is ook afgeleid uit de beide hoofdwetten der mechanische warmte-theorie.

De moleculaire vriespundaling (t) wordt hiernaar berekend uit de absolute temperatuur van het vriespunt T en de smeltwarmte W van het oplossingsmiddel, het aantal moleculen n en het moleculairgewicht M der opgeloste stof, het aantal moleculen n^0 en het moleculairgewicht M^0 van het oplossingsmiddel, door deze formule:

$$t = 1.97 \frac{T^2}{W} \times \frac{n M}{n^0 M^0} \quad (1)$$

Denkt men zich als RAOULT een oplossing van 1 gewichtsdeel opgeloste stof in 100 gewichtsdeelen van het oplossingsmiddel, dan is de verhouding van beide 1 : 100. De hoeveelheid oplossingsmiddel is $n^0 M^0$, maar die der opgeloste stof kan in het algemeen niet door $n M$ uitgedrukt worden. Dit is slechts geoorloofd als ieder der n moleculen opgeloste stof in de oplossing werkelijk het moleculairgewicht M heeft. Zijn er onder de n moleculen der opgeloste stof samengestelde moleculen, dan is $n M$ kleiner dan het gewicht der stof; wordt van de n moleculen een deel gesplitst, dan is $n M$ grooter dan het gewicht der opgeloste stof. Dit wordt daarom uitgedrukt door $\frac{n M}{i}$,

waarbij het getal i een maatstaf is voor den graad van ontleding der opgeloste moleculen. Hebben de opgeloste moleculen het normale moleculairgewicht, dan is $i = 1$; hebben zij een kleiner moleculairgewicht, dan is i grooter dan 1; b.v. bij een splitsing van alle moleculen in 2 of 3 bestanddeelen, zou $i = 2$ respectievelijk 3 worden. Hebben de opgeloste moleculen een grooter moleculairgewicht dan het normale, dan is i kleiner dan 1, voor enkel dubbelmoleculen wordt $i = \frac{1}{2}$.

In de oplossing krijgt men nu als betrekking tusschen de gewichten der opgeloste stof en oplossingsmiddel $\frac{n M}{i} = 0.01 n^0 M^0$.

Hierdoor wordt de formule van PLANCK identisch met die van VAN 'T HOFF: $t = 0.0197 \frac{T^2}{W} \cdot i$.

De door RAOULT waargenomen moleculaire vriespundaling voor

¹ PLANCK gebruikte andere letters voor t , T en W . Hier zijn de hiervoren reeds door VAN 'T HOFF gebruikte letters gekozen.

verschillende opgeloste stoffen in de oplossingsmiddelen azijnzuur, mierenzuur, benzol, nitrobenzol en water zijn:

Oplossings- middel	T	W	t norm.	t
Azijnzuur....	290.2	44.34	37.5	36-40; 19
Mierenzuur...	281.9	58.44	26.8	28; 14
Benzol.....	278.4	29.09	52.5	47-51; 25
Nitrobenzol..	278.7	22.30	68.7	48; 34
Water.....	273.4	79.58	18.5	33-43; 17-20

In de rubriek onder *t norm.* zijn de getallen opgegeven, die door de formule berekend zijn. In de rubriek onder *t* zijn de waargenomen waarden opgegeven, de in de eerste plaats genoemde getallen komen het meest voor. Men ziet uit deze tabel, dat er voor alle opgegeven oplossingsmiddelen stoffen zijn, die in de oplossing haar moleculairgewicht behouden, waarvoor dus $i = 1$. Terwijl echter voor de eerste vier oplossingsmiddelen de grootste der beide waarden van *t* de normale is, zoo is dit voor water juist niet het geval. Bij de oplossing in water is voor de meeste stoffen de moleculaire vriespunt-daling, nagenoeg 2 maal de berekende waarde, dus $i = 2$; iedere molecule splitst zich derhalve in twee deelen. Terwijl in verdunde oplossingen in azijnzuur, mierenzuur, benzol en nitrobenzol de meeste stoffen de normale grootte van moleculen behouden ($i = 1$), zoo komen er voor die in de oplossing dubbelmoleculen vormen ($i = \frac{1}{2}$).

In water ondergaan echter de meeste anorganische stoffen een ontleding, waarvan de graad door de waarde van *i* bepaald wordt. Voor de oplossingen van barium- en strontiumchloride vond RAOULT b.v. *t* ongeveer = 50. Daaruit volgt $i = 3$, dus een splitsing van de moleculen in drie ionen.

Wanneer *i* niet nauwkeurig een geheel getal is of de reciproque-waarde van een geheel getal, dan moet men aannemen, dat er een onvolledige ontleding, respectievelijk verbinding, der moleculen in de oplossing bestond. Ook is het mogelijk, dat de oplossing dan onvoldoende verdund was. Deze voorwaarde met die, dat bij het bevriezen der oplossing het oplossingsmiddel in zuiveren staat zich af-

scheidt, vormt de hoofdvoorwaarde ter afleiding van de formule.

Hoezeer nu ook de theorieën van PLANCK en van ARRHENIUS licht verspreiden over de onverklaarde afwijkingen van den regel, die de daling van het vriespunt en de vermindering van dampspanning bij het oplossen van stoffen zouden moeten volgen, zoo zijn toch reeds dadelijk bezwaren tegen die theorieën te berde gebracht. Eenige van deze bezwaren werden spoedig weerlegd door OSTWALD.¹ In de eerste plaats het bezwaar, dat men ontleding van moleculen aanneemt juist van die stoffen als chloorkalium, chloorwaterstofzuur, kaliumhydroxyde, die »door de sterkste verwantschap samengehouden worden». In de tweede plaats dit, dat men zich niet kon denken, dat kaliumatomen vrij in water zouden rondzweven en daarop niet inwerken om kaliumhydroxyde en waterstof te vormen.

Tegen het eerste bezwaar voert OSTWALD aan, dat er een verwarring bestaat tusschen de verwantschap, die de elementen eener verbinding samenhoudt en die, welke deze verbinding tegenover andere stoffen openbaart. Beide eigenschappen komen niet overeen, maar zijn tegengesteld. Hoe sterker een stof kan inwerken op een andere, des te gemakkelijker splitst zij atomen af, en hoe vaster haar elementen onderling verbonden zijn, des te trager moet zij reageeren. »Wanneer stoffen, als zoutzuur en kaliumhydroxyde met het grootste gemak inwerken op andere stoffen onder verlies van waterstof of hydroxyl, zoo mogen wij toch niet besluiten, dat zij deze bijzonder vasthouden; wanneer van den anderen kant methaan en alcohol waterstof of hydroxyl slechts moeilijk en langzaam, of slechts onder zeer energische invloeden afgeven, dan kunnen wij de verwantschap, die deze met de overige moleculairgroep verbinden, moeilijk anders aanduiden dan als sterk en moeilijk te overwinnen.» Hiermede is in overeenstemming de voorstelling, dat de electrolyten zich bij de oplossing in water in ionen splitsen, want dit zijn ook de stoffen, die het vermogen hebben gemakkelijk en snel te reageeren.

Omtrent het tweede bezwaar heeft ARRHENIUS reeds opgemerkt, dat de toestand der ionen met hunne groote electrische ladingen geenszins vergelijkbaar is met die van elementen in den zoogenaamden vrijen staat. Een stuk zink, dat onder gewone omstandigheden door zoutzuur sterk aangetast wordt, verliest deze eigenschap volkomen

¹ W. OSTWALD. Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte. (*Zeitschr. f. phys. Chem.* 2, p. 270, 1888.

als het met de positieve pool van een galvanisch element van voldoende electromotorische kracht verbonden is. Zoo zouden dus de kalium-ionen, die bij de oplossing van chloorkalium in water ontstaan, door hun sterke positieve lading op het water niet kunnen inwerken. Wanneer zij echter, bij de electrolyse eener chloorkalium-oplossing, hun positieve electriciteit aan de negatieve pool (kathode) hebben afgestaan, dan werken zij op het water in en vormen kaliumhydroxyde.

(Wordt vervolgd.)