

OP DE GRENZEN VAN
NATUUR- EN SCHEIKUNDIG GEBIED.

DOOR

Dr. J. E. ENKLAAR.

(Vervolg van bladz. 287)

Zooals wij zagen bepaalde DE VRIES het aantal gram-moleculen, hetwelk gelijke volumen van oplossingen van verschillende stoffen moet bevatten, om dezelfde osmotische drukking uit te oefenen. Hij werkte met zeer verdunde oplossingen en bracht door berekening de uitkomsten op meer geconcentreerde oplossingen over; uitgaande van de stelling, dat de osmotische drukking evenredig is met de concentratie. Uit de verkregen cijfers kan men gemakkelijk de osmotische drukkingen afleiden, welke die oplossingen moeten uitoefenen, als zij allen in een gelijk volume een gelijk aantal moleculen der opgeloste stof bevatten. De getallen, welke de verhouding uitdrukken, waarin die drukkingen tot elkander staan, noemde DE VRIES *isotonische coëfficiënten*, waarbij hij deze coëfficiënt voor een oplossing van kaliumnitraat gelijk 3 stelde¹.

¹ De isotonische coëfficiënten van DE VRIES gelden voor oplossingen van een concentratie van ongeveer 0.5 tot 5 proc., die een osmotische drukking van 4 tot 6 atmosferen uitoefenen.

Later bepaalde H. J. HAMBURGER de isotonische coëfficiënten uit de verschijnselen, die bloedlichaampjes vertoonen in oplossingen. Als de osmotische drukking der oplossing grooter is dan die van den inhoud der bloedlichaampjes zellen de laatste zich op den bodem van het vat af. Is de eerste drukking kleiner dan de laatste, dan treedt de roode kleurstof uit de bloedlichaampjes.

DE VRIES kon nu de onderzochte stoffen zoodanig in groepen rangschikken, dat de leden van elke groep denzelfden isotonischen coëfficiënt bezaten. Zoo vormden saccharose en eenige organische zuren een groep, waarvan de isotonische coëfficiënt ongeveer = 2 was; terwijl aan de nitraten en chloriden van kalium en natrium ongeveer de coëfficiënt 3 toekwam.

Ook RAOULT en vooral DE COPPET, die in dezelfde richting als de eerste arbeidde, rangschikten met het oog op de moleculaire vriespuntsverlaging de stoffen in groepen. RAOULT bracht alle metaalvrije organische verbindingen tot één groep; voor die alle was de moleculaire vriespuntsverlaging dezelfde. DE COPPET¹ onderzocht anorganische verbindingen en stelde meerdere groepen op. Voor de leden van elke groep was de moleculaire vriespuntsverlaging dezelfde, zij verschilde voor de groepen onderling.

DE VRIES wees er op, dat, hoewel het aantal der groepen bij hem en bij de beide genoemde natuurkundigen verschilde, er toch een volkomen overeenkomst bestond tusschen de verhouding van de isotonische coëfficiënten zijner groepen en tusschen die der moleculaire vriespuntsverlagingen van de groepen van RAOULT en DE COPPET. Hij toonde aan, dat stoffen, welke bij RAOULT en DE COPPET bijzondere afwijkingen vertoonden, dit ook en wel in denzelfden zin bij hem deden. Naar aanleiding van dit alles sprak DE VRIES de gedachte uit, dat beide reeksen van verschijnselen door dezelfde wet beheerscht werden. Tevens was het echter duidelijk, dat een bepaalde storende invloed in het spel was, die bij al de genoemde verschijnselen op dezelfde wijze werkte. Immers slechts binnen de grenzen van bepaalde groepen en niet voor alle stoffen zonder onderscheid bracht een gelijk aantal moleculen opgeloste stof in een gelijk volume oplossing isotonie en gelijke daling van het vriespunt te weeg. Het was de groote verdienste van ARRHENIUS dien invloed in de zoogenaamde electrolytische dissociatie te hebben leeren kennen.

Doch allereerst moest het gezichtspunt aangewezen worden, waaruit de uitkomsten van RAOULT, DE COPPET en DE VRIES zich vertoonden als één geheel. Het was VAN 'T HOFF, die het hooge standpunt wist in te nemen, dat zulk een vergezicht aanbood. Er waren wetten ge-

Bestaat er isotonie, dan blijven de bloedlichaampjes lang zweven en onveranderd. De coëfficiënten van HAMBURGER komen met die van DE VRIES overeen. H. J. HAMBURGER. Onderzoek physiol. lab. Utrecht. III reeks 9, 30 en 32.

¹ *Ann. Chim. Phys.*, 4de serie XXIII p. 366, XXV p. 502, XXVI p. 98.

vonden, die op een verband tusschen de physische eigenschappen eener oplossing en het aantal moleculen der opgeloste stof ontwijfelbaar wezen. Dit kon een betrekking zijn van denzelfden aard als die, welke de eigenschappen der gassen vastknoopte aan het aantal en den toestand van beweging der moleculen. Wat enkelen vermoedden, werd door VAN 'T HOFF beslist uitgesproken, scherp geformuleerd en met behulp van het wiskundig betoog en van proefneming tot in bijzonderheden getoetst en uitgewerkt. De uitkomsten, door VAN 'T HOFF op die wijze verkregen, zijn ongetwijfeld als de belangrijkste aanwinst te beschouwen, die de verklarende natuurwetenschap in het laatste tiental jaren verkregen heeft.

Om den arbeid van VAN 'T HOFF in hoofdtrekken te leeren kennen, moeten wij terugkeeren tot den toestand van osmotisch evenwicht, op bladz. 282 beschreven. Die toestand is zeer eigenaardig.

De watermoleculen kunnen binnen het vat en daarbuiten geen verschil in snelheid bezitten. Elk verschil van dien aard zou terstond vereffend worden, daar de wand de moleculen doorlaat. Met het oog op de drukking op den wand kan het water dus geheel buiten beschouwing blijven. De osmotische drukking wordt alleen veroorzaakt door de opgeloste stof. VAN 'T HOFF wist nu aan die drukking een beteekenis te geven, welke de genoemde verschijnselen in de hoogste mate belangrijk maakte. Hij was een van de dichters der wetenschap, toen hij de osmotische drukking opvatte als volkomen analoog met de drukking, die een opgesloten gas uitoefent. Hij beschouwde de osmotische drukking als voortvloeiende uit de stooten van de moleculen der opgeloste stof tegen den wand, evenals de drukking van een gas het gevolg is van de moleculaire stooten. Op het voetspoor van VAN 'T HOFF kunnen wij dus de ruimte in het vat als ledig beschouwen, uitgenomen het gedeelte, dat door de moleculen der opgeloste stof wordt ingenomen. De laatste bewegen zich daarin geheel als gasmoleculen zouden doen. Voor de theorie is het dus volkomen hetzelfde of wij in een gegeven ruimte een bepaalde hoeveelheid gas brengen of een bepaalde hoeveelheid vaste stof in verdunde oplossing in den beschreven toestand van osmotisch evenwicht.

VAN 'T HOFF heeft aangetoond,¹ dat de wetten, die voor gassen gelden, volkomen toepasselijk zijn op verdunde oplossingen, als men

¹ *Philosophical Magazine* vol. XXVI. Fifth Series. July—Dec. 1888 pag. 81. *Archives Néerlandaises*. 20, 1886. bladz. 239 en *Comptes rend. de l'Académie* 1884—1888.

voor de gasdrukking de osmotische drukking in de plaats stelt. Zeer verdunde oplossingen staan met ideale gassen geheel op ééne lijn. Heeft men een vat, met gas gevuld, waarvan een wand gevormd wordt door een beweegbaren zuiger en vermeerdert men de drukking op dien zuiger, zoodat het volume van het gas verkleind wordt, dan neemt de drukking toe. Dezelfde uitkomst verkrijgt men, als een zuiger nedergedrukt wordt in een vat met half doorlatende wanden, waarin zich een oplossing bevindt. De osmotische drukking klimt, terwijl er water door den wand naar buiten stroomt. Het laatste heeft ten gevolge, dat de concentratie der oplossing toeneemt en wel juist in die mate, welke de wet van BOYLE vereischt. De laatste kan voor gassen ook aldus uitgesproken worden, dat de dichtheid van een gas bij onveranderde temperatuur evenredig is met de drukking. VAN 'T HOFF wijst er op, dat PFEFFER in 1877 vond, dat de osmotische drukking bij standvastige temperatuur evenredig toeneemt met de concentratie der oplossingen. De laatste is analoog met de dichtheid van een gas. PFEFFER vond voor een suikeroplossing de volgende getallen:

concentratie	osmotische drukking	verhouding
1 procent	53.5 cM. kwikdruk.	53.5
2 »	101.6 » »	50.8
4 »	208.2 » »	52.1
6 »	307.5 » »	51.3

Uit deze cijfers blijkt tevens hoe aanzienlijk de osmotische drukking zijn kan. Een oplossing, die slechts 6 proc. suiker bevat, oefent reeds een osmotische drukking uit, welke met die van een kwikzuil van 307.5 cM. gelijk staat, d. i. ongeveer vier atmosfeeren bedraagt.

Bij gassen is de vermeerdere der drukking bij samenpersing onafhankelijk van den aard van het gas. Eveneens groeit de osmotische drukking bij het samendrukken der oplossing aan, onafhankelijk van den aard der opgeloste stoffen.

Volgens de wet van GAY-LUSSAC moet bij standvastig volume de drukking van een gas bij verwarming evenredig met de absolute temperatuur toenemen. VAN 'T HOFF heeft uit de waarnemingen van PFEFFER berekend, dat dezelfde wet voor de osmotische drukking geldt. PFEFFER had gevonden, dat een oplossing van wijnsteenzuur-natrium, die bij een temperatuur van 37° ($37 + 273 = 310$ absol. temp.) een osmotische drukking uitoefende van 98.3 cM. bij een temperatuur van $13^{\circ},3$ ($13^{\circ},3 + 273 = 286,3$ absol. temp.) een

osmotische drukking verkreeg van 90,8 c.M. Wordt hierbij de wet van GAY-LUSSAC gevolgd, dan zou de drukking bij 13°,3 (286,3 abs. temp.) moeten bedragen $98,3 \times 286,3 : 310 = 90,7$. De uitkomsten van proef en berekening komen dus nagenoeg geheel overeen.

Hebben wij dus een verdunde oplossing van een zout in een gesloten vat met half doorlatende wanden in water opgehangen en verhoogden wij de temperatuur, dan vertoont zich voor onze verbeelding een verschijnsel geheel overeenkomstig met dat, hetwelk de kinetische theorie ons voor oogen brengt bij het verwarmen van een opgesloten gas, dat zich niet kan uitzetten. De beweging der zoutmoleculen wordt versterkt, de stooten tegen den wand volgen na korter tijdsverloop elkander op en zijn heviger. De manometer wijst een stijgende drukking aan.

Het is een van de meest belangrijke gevolgtrekkingen van de nieuwe leer, dat de wet van AVOGADRO niet slechts voor gassen maar ook voor verdunde oplossingen gelden moet. *Hebben b. v. twee verdunde oplossingen van verschillende stoffen in water bij dezelfde temperatuur dezelfde osmotische drukking — zijn zij m. a. w. isotonisch — dan moet het aantal moleculen der opgeloste stoffen in een gelijk volume van beide oplossingen even groot zijn. Het aantal dier moleculen moet overeenkomen met dat, hetwelk een gelijke volume van een gas bij dezelfde temperatuur bevat, als de gasdrukking gelijk is aan de osmotische drukking.* M. a. w. bij een gelijk aantal moleculen in gelijke ruimte en bij gelijke temperatuur moeten gasdrukking en osmotische drukking gelijk zijn. Wij ontleenen tot toelichting een voorbeeld aan VAN 'T HOFF. PFEFFER vond voor de osmotische drukking van een éénprocents suikeroplossing, bij 7°, $\frac{2}{3}$ atmosfeer. Deze oplossing bevat 1 gr. suiker tegen 100 gr. water; d. i. 1 gr. suiker in 100,6 cM³. oplossing. Nemen wij nu waterstofgas ter vergelijking. Daar één molecule waterstof 2 en een molecule rietsuiker 342 weegt, zijn in $2 : 342 = 0,00585$ gram waterstof en 1 gram rietsuiker evenveel moleculen aanwezig. Bij 7° moet dus 0,00585 gram waterstof, in een ruimte van 100,6 cM³. verspreid, ook $\frac{2}{3}$ atmosfeer drukking uitoefenen. Dit is inderdaad het geval. Het gewicht van 1 cM³. waterstof bij 0° en een drukking van één atmosfeer is 0,000 0895 gr.¹ 0,00585 gr. waterstof oefenen dus in een ruimte van 1 cM³ een drukking uit van $0,00585 : 0,000 0895$

¹ VAN 'T HOFF neemt voor deze grootheid het getal 0,000 0896. Wij hebben het meer gebruikelijke getal 0,000 0895 genomen.

atmosf.; in 100,6 cM³. ruimte 0,00585: 0,0000895: 100,6 atmosf. en bij 7° onder dezelfde omstandigheden 0,00585: 0,0000895: 100,6 $\times \frac{280}{273} =$ ruim $\frac{2}{3}$ atmosfeer.

Wij kunnen ons dus voorstellen, dat de suiker in de oplossing in gasvormigen toestand aanwezig is.

Nu zoowel de wet van BOYLE als die van GAY-LUSSAC en van AVOGADRO voor verdunde oplossingen gelden, kunnen wij ook op de laatste de berekening toepassen, die de drie genoemde wetten tot grondslag heeft. Wij zagen, dat voor één gram-molecule van een gas het product van volume en drukking (het laatste uitgedrukt in het aantal grammen drukking op de cM².) gedeeld door de absolute temperatuur gelijk is aan het getal 84570. Uitgaande van de uitkomst van de proef van PFEFFER, dat een suikeroplossing van één proc. bij 7° een osmotische drukking uitoefent, gelijk staande aan de drukking van een kwikzuil van 50,6 cM. ($\frac{2}{3}$ atmosfeer) (d. i. $50,6 \times 13,59 = 687,6$ gr. per cM².) vinden wij, de berekening uitvoerend, vrij nauwkeurig het getal 84500. De overeenkomst is zoo groot, dat het verschil kan toegeschreven worden aan de fouten der waarneming.¹

Het spreekt wel van zelf, dat denkbeelden van zulk een verre strekking algemeen de aandacht trokken. Een keur van natuurkundigen, die zoowel op het gebied der wiskundige berekening als op dat der proefneming meesters waren, volgden weldra de richting, door VAN 'T HOFF aangewezen, die zulke belangwekkende uitkomsten beloofde en reeds opleverde. RAOULT had de wetten der moleculaire verlaging van vries- en kookpunt opgespoord. De groep van verschijnselen, waarop zij betrekking hadden, was daarmee echter niet verklaard in den hoogsten zin van het woord; zulk een verklaring is eerst gegeven, als de verschijnselen erkend zijn als een noodzakelijk uitvloeisel van een hooger beginsel; als zij zijn opgenomen in een meer algemeen verband; dat reeds feiten van een andere orde omvat. Het was weder VAN 'T HOFF, die de empirische wetten van RAOULT tot den rang van rationeele wetten verhief.

Hij toonde aan, dat oplossingen, die in gelijk volume hetzelfde aantal

¹ De berekening is, als volgt: Het molecuulair-gewicht van waterstof is 2, dat van rietsuiker = 342. In $342 \times 100,6 = 34405$ c.M³. der éénprocents suikeroplossing van 7°, die een osmotische drukking van 687,6 gr. per c.M². ($\frac{2}{3}$ atmosf.) uitoefende, was dus 1 gram-molecule suiker opgelost. De absolute temperatuur is $7 + 273 = 280$. De uitkomst wordt dan: $687,6 \times 34405 : 280 = 84500$. Het laatste getal is iets afgerond, de uitkomst is 84488.

moleculen opgeloste stof bevatten, dus isotonisch zijn, noodzakelijk hetzelfde vriespunt en dezelfde dampdrukking bezitten moeten. Ten opzichte van het laatste merkt hij op, dat reeds een eenvoudige overweging dit inzicht geven moet. Hij stelt zich twee isotonische oplossingen A en B voor in een gesloten vat door een halfdoordringbaren wand gescheiden, van boven echter gemeenschap hebbende op een wijze, dat dampen zich van A naar B en omgekeerd begeven kunnen. Waren de dampdrukkingen nu ongelijk, b. v. die van A grooter dan die van B, dan zou zich damp van A naar B bewegen en zich daar verdichten. De oplossing B zou dientengevolge verdund en dus van geringer osmotische drukking worden dan A. Er zou zich dus door den wand water van B naar A gaan bewegen, om de osmotische drukking van A en B weder gelijk te maken. Opnieuw zou dan van A naar B door verdamping water overgebracht worden, hetwelk weder door den wand van B naar A zou gaan. Wij hadden dan inderdaad een perpetuum mobile verkregen. De onderstelling, dat isotonische oplossingen bij gelijke temperatuur ongelijke dampdrukking uitoefenen, brengt ons dus in strijd met algemeen als waar erkende wetten. Reeds dit maakt het uitermate waarschijnlijk, dat gelijkheid van osmotische drukking ook gelijkheid van dampdrukking medebrengt.

Soortgelijke opmerkingen maakt VAN 'T HOFF naar aanleiding van RAOULT's wet der moleculaire vriespuntsverlaging.

Beide wetten heeft VAN 'T HOFF evenwel ook langs wiskundigen weg met behulp der beginselen van de mechanische theorie der warmte uit de kinetische theorie afgeleid.¹ Hiermede kwam VAN 'T HOFF in dezelfde verhouding tot RAOULT als NEWTON tot KEPLER. De laatste ontdekte de wetten, waaraan de planeten gehoorzamen bij hun omloop om de zon; de eerste wist door zijn conceptie van de algemeene zwaartekracht ze te leeren kennen als een noodzakelijk gevolg van een hoogere meer algemeene wet.

Volgens de wet van BOYLE in den meer algemeenen vorm, door VAN 'T HOFF haar gegeven, hebben *gelijke volumena van verdunde oplossingen, die een even groot aantal moleculen opgeloste stof bevatten, dezelfde osmotische drukking, die bij gelijke temperatuur gelijk is aan de drukking van een even groot volume gas, waarin hetzelfde aantal moleculen aanwezig is.*

Het feit, dat de isotonische coëfficiënten en de moleculaire verlaging

¹ Zie: *Philosophical Magazine* vol. XXVI. Fifth series July—December 1888, p. 92 en vervolg: J. VAN 'T HOFF *On the Function of osmotic Pressure in the Analogy between Solutions and Gases.*

van vriespunten en dampdrukkingen wel binnen de grenzen van bepaalde groepen, doch niet voor alle stoffen zonder onderscheid gelijk zijn, wekt het vermoeden, dat de eenvoudige en zuivere openbaring der wet gestoord wordt door een bijkomenden invloed. Wij vermeldden reeds, dat die storende factor door ARRHENIUS aangewezen werd. Een behandeling van het denkbeeld van ARRHENIUS mag dus in dit opstel niet ontbreken.

ARRHENIUS sprak de onderstelling uit, dat in vele vloeistoffen, die scheikundig beschouwd samengesteld zijn, de moleculen alle of voor een gedeelte in atomen of atoomgroepen zijn gesplitst. De laatste, *ionen* genaamd, achtte hij in vrijen toestand in de vloeistof aanwezig en electrisch geladen. Hij noemde het verschijnsel *electrolytische dissociatie*; een naam, die ons weldra begrijpelijk en daarmee goed gekozen zal voorkomen.

Het woord dissociatie heeft voor de scheikundigen een bekenden klank. Het duidt een groep van verschijnselen aan, die in 1857 door den Franschen scheikundige ST.-CLAIRE DEVILLE voor het eerst grondig bestudeerd zijn.¹ Dissociatie is een scheikundig proces, onder den invloed van warmte en drukking plaats grijpend, dat geleidelijk voortschrijdt met den aanvoer van warmte en de verandering der drukking en eerst bij een bepaalde temperatuur voltooid is. Onderstellen wij, dat het proces in een gegeven geval bestaat in de ontleding van de moleculen *a* van een verbinding in moleculen *b* en *c*. Bij elke bepaalde temperatuur ontstaat dan een toestand van evenwicht, waarbij een bepaald aantal moleculen *a* in *b* en *c* gesplitst is. Deze toestand van evenwicht, die uitsluitend van de temperatuur en de drukking afhankelijk is, is van dynamischen aard. Er worden bij elke bepaalde waarde van temperatuur en drukking in denzelfden tijd evenveel moleculen *a* gesplitst in *b* en *c* als er moleculen *b* en *c* tot *a* vereenigd worden. De verhouding van het aantal moleculen *a*, *b* en *c* ten opzichte van elkander is dan onveranderlijk, zolang temperatuur en drukking dezelfde blijven. ST.-CLAIRE DEVILLE vergeleek het verschijnsel met hetgeen er plaats vindt in een ruimte ten deele met een vloeistof, ten deele met haar verzadigden damp gevuld. De maximaal-spanning van den damp — en daarmee de grens van de vermeerdering der dampmoleculen in de ruimte — is dan bereikt, als er in denzelfden tijd evenveel

¹ De geheele dissociatie-leer is door H. ST.-CLAIRE DEVILLE ontwikkeld in zijn bekend boek: *Leçons sur la dissociation, professées devant la société chimique en 1864*, Paris 1866.

moleculen in de vloeistof worden opgenomen, als er de vloeistof verlaten en in den damp overgaan. Het is bekend, dat de maximaalspanning van verzadigden damp alleen afhankelijk is van de temperatuur.

De dissociatie is vooral bij gas- en dampvormige stoffen nauwkeurig nagegaan. Het kennen van den graad van dissociatie, waarin bepaalde dampen bij verschillende temperaturen en drukkingen verkeeren, is voor de scheikunde van direkte praktische waarde, omdat door dissociatie de dichtheid van den damp moet veranderen en deze grootheid de grondslag is voor de berekening der moleculair-gewichten. Een enkel voorbeeld zij voldoende, om het gezegde aangaande de verandering van dichtheid en de voortgaande ontleding der moleculen bij stijgende temperatuur in het licht te stellen.

Phosphorpentachloride is een verbinding, waarvan de moleculen uit één atoom phosphorus en vijf atomen chloor bestaan. De damp van deze stof wordt in moleculen phosphortrichloride, waarvan het molecuul uit één atoom phosphorus en drie atomen chloor bestaat, en in moleculen chloor gedissocieerd.

Het volgende tabelletje geeft een beeld van het voortschrijden van dit proces met de temperatuur.

Temperatuur	Dichtheid van den damp	Procent gehalte der ontlede moleculen
182°	5.08	41.7
190°	4.99	44.3
200°	4.85	48.5
230°	4.30	67.4
250°	4.00	80.0
274°	3.84	87.5
288°	3.67	96.2
289°	3.69	—
300°	3.65	97.3

De warmtegraad, waarop de helft der moleculen ontleed is, noemt men de ontledingstemperatuur. Zij ligt voor phosphorpentachloride ongeveer bij 202°.

De normale dampdichtheid van phosphorpentachloride — die, waarbij geen enkel molecule ontleed is — bedraagt 7,2. De dampdichtheid van het mengsel zijner ontledingsproducten, phosphortrichloride en chloor, is 3,6. Phosphorpentachloride is dus bij ongeveer

¹ De genoemde cijfers zijn ontleend aan de uitkomsten van CAHOURS, *Jahresber. für chem. f. 1847/48*. S 364. Zij vertegenwoordigen dus de oorspronkelijke klassieke uitkomsten.

300° volledig gesplitst in moleculen phosphortrichloride en chloor.

Als het soortelijk gewicht van een gas, dat voor dissociatie vatbaar is, en het aantal der moleculen, waarin de oorspronkelijke verbinding gesplitst wordt, bekend zijn, kan men uit de bij een bepaalde temperatuur waargenomen dichtheid van het gas langs wiskundigen weg het splitsingsbedrag, d. i. de verhouding tusschen het aantal der onveranderde en ontlede moleculen, berekenen. Verhit men het gas, dat gedissocieerd wordt, in een vat, dat geen uitzetting toelaat, dan zal de drukking klaarblijkelijk in veel sterkere mate toenemen dan de wet van GAY-LUSSAC aangeeft. Deze abnormale vermeerdering der drukking wordt bepaald door het bedrag der gedissocieerde moleculen.

Het zal nu duidelijk zijn waarom ARRHENIUS zijn onderstelde splitsing van moleculen in ionen dissociatie noemde. De dissociatie, welke ARRHENIUS op het oog had, verschilde echter daarin van de boven genoemde, dat de splitsingsproducten geen moleculen maar atomen en atoomgroepen waren. Hij noemde ze daarom electrolytische dissociatie. Bij de ontleding van samengestelde stoffen door den electricischen stroom worden de moleculen gesplitst op de wijze, waarvan ARRHENIUS spreekt. Wij moeten dus in de eerste plaats die electricische verschijnselen in het oog vatten.

Wanneer men door een oplossing van kopersulfaat in water een electricischen stroom laat gaan, worden aan de negatieve electrode atomen koperen aan de positieve atoomgroepen SO_4 afgescheiden. De laatstgenoemde kunnen in vrijen toestand niet bestaan, zoodat een secundaire scheikundige werking plaats vindt. Zijn de electroden van platina, dan werken de groepen SO_4 op water, waardoor zwavelzuur en zuurstof gevormd worden. De laatste ontwijkt dan daar ter plaatse in gasvorm. Bestaan de electroden uit koper, dan vormen de groepen SO_4 met het koper kopersulfaat.

Wij laten deze secundaire processen verder buiten beschouwing.

Het genoemde verschijnsel heet electrolyse. Een stof, die door den electricischen stroom ontleed kan worden, noemt men een *electrolyt*. De atomen of atoomgroepen, waarin de moleculen gesplitst worden, heeten *ionen*. Men stelde zich voor, dat deze splitsing in ionen in de vloeistof plaats greep onder den invloed der met positieve en negatieve electriciteit geladen electroden, welke in die vloeistof geplaatst zijn. Een gedeelte der ionen (atomen of atoomgroepen van dezelfde soort van elk der moleculen) zette zich dan in beweging naar de

ééne electrode, het andere gedeelte naar de andere. De in tegengestelde richting verschuivende deelen der moleculen ontmoetten zoo elk voor zich de atoomgroepen, die zij behoefden om weder een volledig molecule te vormen en vereenigden zich daarmede. Alleen voor de uiterste moleculen, die het dichtst bij de electroden waren, had deze ontmoeting niet plaats. De hereeniging bleef uit, zoodat zij zich aan de electroden afscheidden. Zoo werden in het geval van de electrolyse van kopersulfaat aan de electroden, en ook daar alleen, de atomen koper aan de ééne zijde en de atoomgroepen SO_4 aan de andere zijde vrij.

Nu onderstelde ARRHENIUS, dat in een oplossing van een electrolyt de moleculen reeds geheel of ten deele in ionen gesplitst zijn en dat deze ontleding dus niet door den electricischen stroom geschiedt. Laten wij eenvoudigheidshalve aannemen, dat deze splitsing overigens in alle opzichten overeenkomt met die, welke volgens het bovengezegde onder den invloed van de electriciteit der electroden zou tot stand komen, dat derhalve de ionen in aard en aantal dezelfde zijn. Wij verkrijgen dan een eenigszins andere voorstelling van de verschijnselen, die optreden als een electricische stroom door de oplossing van een electrolyt, bv. van kopersulfaat, gaat.

De ionen worden dan als het ware slechts gebruikt, om de electriciteit van de positieve electrode naar de negatieve en die van de negatieve naar de positieve te vervoeren en zodoende de electricische tegenstelling dier electroden te vereffenen. De arbeid van het verdeelen der moleculen in ionen wordt dan door den stroom niet verricht. In het geval van het kopersulfaat zouden de koperatomen, beladen met de positieve electriciteit der positieve electrode aangetrokken door de negatieve, zich naar de laatstgenoemde in beweging zetten, terwijl de atoomgroepen SO_4 met de negatieve electriciteit der negatieve electrode zich in de richting der positieve bewogen. Door de aldus aangevoerde electriciteit zouden zoo beide electroden voortdurend geneutraliseerd worden.

FARADAY, die in 1833 het verschijnsel der electrolyse bestudeerde, vond een belangrijke empirische wet. Hij leerde, dat, *als gelijke hoeveelheden electriciteit door oplossingen van verschillende electrolyten gevoerd worden de gewichtshoeveelheden der laatsten, die ontleed worden, zich verhouden als hunne æquivalent-gewichten.*¹ In het licht van het

¹ De beteekenis, die het woord æquivalent in de scheikunde heeft, kan in een kort bestek niet voldoende uiteengezet worden. Wij verwijzen te dezen opzichte naar de handboeken der scheikunde en bepalen ons tot de opmerking, dat æquivalente hoeveelheden

bovenstaande moet deze wet dan aldus opgevat worden, dat de stroom zich steeds van hetzelfde aantal æquivalenten der ionen bedient, om een bepaalde hoeveelheid electriciteit van de ééne electrode naar de andere over te voeren. Onderstellen wij bijv., dat dezelfde electricische stroom door achter elkander geplaatste oplossingen van cupro-chloride, cupri-chloride en zilversulfaat zijn weg neemt, dan zullen volgens de wet van FARADAY in denzelfden tijd in die oplossingen respectievelijk twee koper atomen, één koperatoom en twee zilveratomen aan de negatieve electrode en twee chlooratomen, twee chlooratomen en één atoomgroep SO_4 aan de positieve electrode worden afgescheiden, want dit zijn onderling æquivalente hoeveelheden der ionen. Elk der ionen brengt dan niet dezelfde hoeveelheid electriciteit over. In het genoemde geval staan met het oog op de overgevoerde lading twee koperatomen van de cupro-, één koperatoom van de cupri-verbinding en twee zilveratomen van het sulfaat gelijk. De genoemde groepen van twee koperatomen, één koperatoom en twee zilveratomen zijn æquivalent. Laten wij dit aldus uitdrukken, dat zij in scheikundige kracht gelijk staan. De electriciteit wordt dan over de ionen verdeeld in verhouding van hunne scheikundige kracht. Met de laatste neemt het vermogen der ionen om electriciteit op te nemen evenredig toe. Men zou de ionen tot zekere hoogte met schepen kunnen vergelijken, die tusschen de electroden in de vaart zijn voor het vervoer van electriciteit. Het genoemde vermogen der ionen voor het opnemen van electriciteit zou men dan op de schepen kunnen overbrengen als een verschil in ladingsruimte. Het gedeelte van een electrolyt, dat niet ontleed is, neemt geen aandeel aan het vervoer der electriciteit; m. a. w. niet de geheele moleculen maar uitsluitend de gescheiden gedeelten er van, de ionen, kunnen aan de electroden met electriciteit geladen worden.

Het is algemeen bekend, dat verschillende stoffen de electriciteit niet even goed geleiden. Dezelfde verschillen vertoonen zich ten opzichte van het voortplanten der warmte in verschillende lichamen. Ieder weet, waarom metalen voorwerpen, die verhit en aangevat moeten worden, van houten handvatsels voorzien worden. De kracht, die de electriciteit voortstuwt in een stroom, zetelt in de galvanische cellen;

van stoffen A en B enz. die zijn, welke zich met een gelijke hoeveelheid van een derde stof C verbinden en die elkander in de verbindingen verplaatsen. Aequivalente hoeveelheden van verschillende stoffen zijn die, welke in scheikundig opzicht vergelijkbaar zijn; zij vertegenwoordigen een gelijk bedrag scheikundige bindingskracht.

zij heet electromotische kracht en is afhankelijk van de soort van vaste stoffen en vloeistoffen, waaruit de cel is samengesteld. Vervangt men in een stroombaan, met behoud van dezelfde electromotische kracht, de goede geleiders door slechte — verwisselt men b.v. den koperen sluitdraad door een van platina van gelijke lengte en doorsnede — dan wordt de stroom verzwakt; m. a. w. dan stroomt er in denzelfden tijd minder electriciteit door een doorsnede van den draad. Sommige scheikundig samengestelde vloeistoffen geleiden den stroom niet, andere doen dit wel, dit zijn electrolyten. Op dit feit valt, in verband met het voorafgaande, een eigenaardig licht. De geleidbaarheid — het vervoer van electriciteit — is volgens het gezegde bij een electrolytische vloeistof afhankelijk van het bestaan van ionen er in.

Welnu, bij vloeistoffen die den stroom niet geleiden, zijn alle moleculen intact gebleven; zij hebben geen ionen.¹ Men kan verder gaan. Naarmate een vloeistof meer ionen bevat, is zij in meerdere mate een geleider voor de electriciteit. Zijn er geen schepen, dan kan er niets vervoerd worden. Hoe meer schepen er beschikbaar zijn, des te meer wordt er onder overigens gelijke omstandigheden langs dien weg overgebracht.

Men denke niet, dat dit in strijd zou zijn met de wet van FARADAY. De volstreckte hoeveelheid van een electrolyt, die ontleed wordt, hangt ook af van de stroomsterkte. Men laat een stroom door een electrolyt gaan, die ten deele in ionen gesplitst is. Men vermeerdert op een of andere wijze in den electrolyt het bedrag aan moleculen, dat de genoemde splitsing ondergaan heeft, alles overigens onveranderd latend. De stroomsterkte neemt toe. Men brengt die sterkte door inschakeling van weerstanden op hetzelfde bedrag terug. Nu wordt er in denzelfden tijd dezelfde hoeveelheid van den electrolyt ontleed als bij de voorafgaande proef het geval was. Men heeft nu wel het aantal schepen (ionen) vermeerderd, door eenige ongeschonden moleculen door ionen te vervangen. De hoeveelheid electriciteit, die vervoerd wordt, hield men echter op hetzelfde bedrag. Het verschil bestaat daarin, dat de schepen (ionen) zich nu minder snel tusschen de elektroden bewegen. Dezelfde hoeveelheid electriciteit wordt nu door een grooter aantal

¹ Men bedenke, dat alleen gesproken wordt van scheikundig samengestelde vloeistoffen. Elementaire vloeistoffen, b. v. kwik, kunnen zeer goede geleiders voor den stroom zijn.

ionen vervoerd, terwijl in denzelfden tijd zich weder van de laatste evenveel als vroeger aan de electroden afscheiden.

Laten wij in gedachte nogmaals een proef nemen. Een electrolytische vloeistof bevindt zich in een electriche stroombaan. Een gedeelte der moleculen is in ionen gesplitst, b. v. 10 procent. Wij verwijderen de vloeistof uit den sluitdraad en schakelen in plaats daarvan een koperdraad van a cM. lengte er in. De stroomsterkte is nu weder even groot. De weerstand der vloeistof was dus even groot als die van den genoemden koperdraad. Onderstellen wij nu de vloeistof weder in de oorspronkelijke stroombaan en het bedrag der gesplitste moleculen toegenomen tot 20 proc., terwijl dit de eenige verandering is, welke de vloeistof ondergaat¹. De stroomsterkte klimt. Om de vloeistof nu weder zonder verandering van stroomsterkte door een stuk van denzelfden koperdraad te vervangen, wordt van den laatsten slechts een lengte van $\frac{1}{2} a$ cM. vereischt. De weerstand van de vloeistof voor den stroom is dus op de helft verminderd; of, wat op hetzelfde neerkomt, haar geleidbaarheid voor de electriciteit is dubbel zoo groot geworden. Soortgelijke uitkomsten zou men verkrijgen met elk ander splitsingsbedrag. De gevolgtrekking ligt voor de hand. In 't algemeen neemt onder overigens gelijke omstandigheden de geleidbaarheid voor de electriciteit van een electrolytische vloeistof evenredig toe met het aantal der in ionen gesplitste moleculen.

ARRHENIUS stelde deze betrekking tusschen de geleidbaarheid voor electriciteit en het splitsingsbedrag der moleculen van den electrolyt voor het eerst in het licht. Hij berekende de proefondervindelijk vastgestelde en in een bepaalde eenheid uitgedrukte geleidbaarheid op moleculaire gewichtshoeveelheden van den electrolyt. Stelt men zich voor, dat de vloeistof, waardoor de stroom gaat, zich bevindt in een bakje, waarvan twee wanden geleiders en op een afstand van 1 cM. van elkander geplaatst zijn, en is in het bakje zooveel van de electrolytische vloeistof aanwezig, dat er juist één gram-molekule van den

¹ Op de boven beschreven wijze zou de proef feitelijk niet genomen kunnen worden, omdat verdunning noodzakelijk is, om het splitsingsbedrag der moleculen te doen toenemen. Men zou dus de bepaling met een gelijk volume van een meer verdunde oplossing moeten uitvoeren en de uitkomst door berekening herleiden tot die, welke bij gelijke concentratie verkregen zou zijn. De aldus omgerekende waarde zou met de uitkomst der proef, in de tekst beschreven, overeenkomen.

Men kan zich echter eenvoudigheidshalve voorstellen, dat de toedracht van zaken is, als de boven genoemde.

electrolyt in bevat is, dan wordt op het voetspoor van ARRHENIUS de geleidbaarheid van deze vloeistof *de moleculaire geleidbaarheid* genoemd.

Bij de proefondervindelijke bepaling der geleidbaarheid werkt men met oplossingen van zeer verschillende concentratie en met vaten van verschillende vorm en grootte. De uitkomsten moeten dus herleidingen ondergaan, om de moleculaire geleidbaarheid uit te drukken.

De invloed van de capaciteit van het vat wordt door een afzonderlijke proef bepaald en in rekening gebracht. De aldus gecorrigeerde waarde voor de geleidbaarheid wordt dan vermenigvuldigd met het getal, hetwelk het aantal liters uitdrukt, waarin één gram-molecule van den electrolyt is opgelost. Het aldus verkregen product geeft de gezochte moleculaire geleidbaarheid aan. Een voorbeeld lichte het gezegde toe.

Het moleculair-gewicht van keukenzout is 58.5. Onderstellen wij, dat de bepaling der geleidbaarheid is geschied met een oplossing, die 5,85 gram keukenzout per liter bevatte. Een oplossing van die concentratie verkrijgt men door 58,5 gr. (één gram-molecule) van het zout in 10 liter water op te lossen. Men moet dus de proefondervindelijk gevonden en gecorrigeerde waarde met het getal 10 vermenigvuldigen. Heeft men deze bewerking uitgevoerd, dan is de waarde voor de geleiding gevonden, omgerekend tot de moleculaire geleidbaarheid van keukenzout.

ARRHENIUS gaf dus in de leer van de dissociatie der electrolyten niet alleen een nieuw vruchtbaar denkbeeld; hij wees in de bepaling der moleculaire geleidbaarheid voor electriciteit tevens het middel aan, om den graad van dissociatie in elk bijzonder geval vast te stellen. Als men op bovengenoemde wijze de geleidbaarheid van een electrolytische vloeistof in verschillenden graad van verdunning met water door de proef bepaalt en ze door berekening herleidt tot getallen, die de moleculaire geleidbaarheid uitdrukken, moesten alle uitkomsten dezelfde waarde geven, als de graad van dissociatie der moleculen door de verdunning niet veranderde. Inderdaad echter wordt voor de moleculaire geleidbaarheid een des te grooter waarde gevonden, naarmate de proef met een sterker verdunde oplossing genomen wordt. Dit bewijst op het standpunt van ARRHENIUS, dat het bedrag der moleculen, die gesplitst zijn, met de verdunning der oplossing toeneemt. Zoo is voor mierenzuur de moleculaire geleidbaarheid bij 14°, bepaald met een oplossing, die 0,1 gram-molecule per liter bevat, 14, terwijl zij tot 108 toeneemt voor een oplossing, die het gram-

molecule in 100 liters bevat en een maximaal-waarde van ongeveer 330 bereikt, als met een oplossing geëxperimenteerd wordt, waarin in 800 liters oplossing één gram-molecule aanwezig is.

Eerst bij oneindig groote verdunning zouden dus alle moleculen van den electrolyt in ionen ontleed zijn. In vele gevallen, o. a. bij oplossingen van vele zouten, wordt die toestand van volkomen ontleding reeds bij een wel zeer groote doch bereikbare verdunning verkregen; n. l. door een verdunning van één gram-molecule zout op ongeveer 1000 liters water.

Volgens OSTWALD is een oplossing van kaliumchloride, die 74,5 gr. per liter bevat, reeds geheel in de ionen kalium en chloor gedissocieerd.

Uit het. voorafgaande is de volgende stelling af te leiden: *Het bedrag aan gesplitste moleculen van een opgelosten electrolyt bij een bepaalde verdunning is gelijk aan de verhouding van de moleculaire geleidbaarheid bij die verdunning tot die bij een onbegrensd groote verdunning.* Het bedoelde splitsingsbedrag kan dus in elk bijzonder geval uit de elektrische gegevens afgeleid worden.

Nu wij de onderstelling van ARRHENIUS hebben leeren kennen, rijst de vraag, of zij inderdaad rekenschap kan geven van de afwijkingen van de wet van BOYLE, zooals zij door VAN 'T HOFF werd uitgebreid tot verdunde oplossingen. Het antwoord is niet ver te zoeken. Reeds terstond valt het in het oog, dat alle stoffen, die een abnormale verlaging van vriespunt en dampspanning en abnormale isotonische coëfficiënten bezitten, electrolyten zijn. Reeds bij de bespreking der dissociatie in moleculen van ST-CLAIRE DEVILLE werd opgemerkt, dat, waar geen uitzetting kan plaats vinden, dissociatie van een gas de drukking op abnormale wijze moet verhoogen. Hetzelfde moet het geval zijn met de electrolytische dissociatie, want de ionen moeten met het oog op de osmotische drukking als geheele moleculen beschouwd worden. Lost men b. v. één gram-molecule rietsuiker, die geen electrolyt is en dus niet in ionen gesplitst wordt, en één gram-molecule salpeter, dat een electrolyt is, elk afzonderlijk in water op en brengt men de oplossing van elk op één liter, dan zouden volgens de wet van VAN 'T HOFF die oplossingen, welke een even groot aantal moleculen opgeloste stof in gelijk volume bevatten, een even groote osmotische drukking moeten uitoefenen. Inderdaad bevat echter de salpeteroplossing, ten gevolge der electrolytische dissociatie, een grooter aantal als moleculen werkende massa's der opgeloste stof dan de suikeroplossing. De abnormaal groote osmotische drukking, die de proef

bij eerstgenoemde oplossing leert kennen, is dus een noodzakelijk gevolg van den bijkomenden factor de dissociatie. Als DE VRIES voor kalisalpeteer en zuringzuur respectievelijk de isotonische coëfficiënten 3 en 2 vindt, dan wordt deze ongelijkheid in osmotische drukking, waar men gelijkheid zou verwachten, volkomen verklaard door de onderstelling, dat onder de omstandigheden der proef de salpetermoleculen zoodanig in ionen gesplitst zijn, dat feitelijk in een gelijk volume der oplossing 3 moleculen (de ionen als moleculen gerekend) salpeter tegen 2 moleculen zuringzuur aanwezig zijn. Dezelfde beschouwingen zijn toepasselijk op de wetten van RAOULT; waar hij een sterkere daling van het vriespunt verkrijgt dan volgens VAN 'T HOFF's wet moest verwacht worden, daar is het aantal moleculen door de electrolytische splitsing grooter dan het getal, dat hij in de berekening opneemt.

Langs den volgenden weg kan nu uitgemaakt worden, of de onderstelling van ARRHENIUS geheel voldoende is, om de afwijkingen van VAN 'T HOFF's wet te verklaren, die de drie genoemde empirische wetten aan het licht brachten. Men plaatst zich op het standpunt van ARRHENIUS; d. i. men neemt aan, dat het feit der electrolytische dissociatie aan geen twijfel onderhevig is. Nu wordt voor dezelfde electrolytische vloeistof met behulp van verschillende methoden, aan de genoemde empirische wetten ontleend, voor dezelfde omstandigheden het splitsingsbedrag der moleculen bepaald. Zijn de afwijkingen bij de verschillende groepen van verschijnselen alle uitsluitend van denzelfden factor afhankelijk en is dit de electrolytische dissociatie, dan moet langs die verschillende wegen dezelfde waarde voor het op dezelfde wijze uitgedrukte splitsingsbedrag gevonden worden. Leveren alle bepalingen de genoemde overeenkomst op, dan mag men het er voor houden, dat de wet van VAN 'T HOFF volstrekt algemeen is en dat men de uitkomsten, die zij geeft, slechts met de gevolgen der electrolytische dissociatie heeft te corrigeeren, om een volkomen beeld van de werkelijkheid te verkrijgen.

Tot toelichting van het gezegde diene een nadere beschouwing van de vergelijkende bepaling der genoemde grootheid uit electriche gegevens en met behulp van RAOULT's wet der moleculaire vriespuntverlaging. Gewoonlijk berekent men dan uit de gegevens der proeven de verhouding tusschen het aantal werkelijk aanwezige moleculen (de ionen als moleculen medegerekend) en dat, hetwelk aanwezig zou zijn, als er geen splitsing van moleculen plaats vond. Vindt men nu een moleculaire vriespuntsverlaging van t° en deelt men die door het

cijfer, dat voor het normale geval (waarin geen splitsing in ionen heeft plaats gehad) van moleculaire vriespuntsverlaging gevonden is, d. i. door 18.7, dan heeft het quotient de boven genoemde beteekenis. Immers volgens RAOULT's wet moet in het onderhavige geval elke daling van het vriespunt van 18.°7 één gram-molecule meer in de oplossing aanwijzen.

Om uit de electriche gegevens een uitdrukking van dezelfde beteekenis af te leiden, handelt men als volgt. Het splitsingsbedrag, op bladz. 319 aangegeven als de verhouding tusschen de moleculaire geleidbaarheid in het bepaalde geval en die bij oneindig groote verdunning, wijst aan welk gedeelte van het totaal aantal moleculen der opgeloste stof in ionen gesplitst is. Deze breuk zou met 100 vermenigvuldigd het procent gehalte der ontlede moleculen uitdrukken. Vindt men b.v. voor het splitsingsbedrag van mierenzuur bij 14°, als één gram-molecule in 10 liters water is opgelost, 0.04, dan is 4 proc. der moleculen van het mierenzuur gesplitst. Op elke 100 moleculen van het zuur zijn dan 4 ontleed en 96 intact gebleven. Laat elk ontleed molecule nu in a ionen gesplitst zijn. Elk honderdtal moleculen wordt dan door de splitsing op $96 + 4a$ moleculen gebracht (ionen als moleculen gerekend). De verhouding tusschen het aantal werkelijk aanwezige moleculen en dat, hetwelk zonder splitsing aanwezig zou zijn, wordt dan aangegeven door het quotient $\frac{96 + 4 \times a}{100}$ of $0.96 + 0.04a$.

Bepalingen als de genoemde hebben op groote schaal plaats gehad. Voor 90 verschillende stoffen, die aan het onderzoek onderworpen werden, bleken slechts 20 de bedoelde overeenkomst niet op te leveren. Bij 70 werd terstond voor het boven genoemde quotient uit de electriche gegevens en uit die, welke de methode der vriespuntsverlaging opleverde, dezelfde waarde berekend.

Het twintigtal, dat een uitzondering scheen te maken, werd op nieuw onderzocht. Het was n.l. gebleken, dat RAOULT dikwijls met geconcentreerde oplossingen de proef genomen had, terwijl de wet van VAN 'T HOFF zich alleen bij verdunde oplossingen doet gelden, omdat alleen bij deze de vergelijking met een gas kan gemaakt worden. De uitkomsten der nieuwe bepalingen met oplossingen, die sterker verdund waren, stemden voldoende overeen met die, welke uit de bepaling der moleculaire electriche geleidbaarheid afgeleid waren. Wij geven enkele voorbeelden, aan laatstgenoemd onderzoek ontleend.

Stof.	Aantal grammen opgeloste stof in 100 cM ³ . der oplossing.	Waargenomen verlaging van het vriespunt.	Verhouding van het aantal der werkelijk aanwezige moleculen tot dat, hetwelk zonder splitsing aanwezig zou zijn; afgeleid uit	
			vriespuntsverlaging.	electrische geleidbaarheid.
Phenol.	0.952	0.183	0.96	1
	2.029	0.392	0.96	1
	3.381	0.639	0.94	1
	5.244	0.967	0.93	1
Zilvernitraat.	0.952	0.214	2.02	1.86
	2.381	0.501	1.90	1.81
	5.932	1.143	1.77	1.73
Zuringzuur.	0.867	0.211	1.62	1.55
	1.651	0.375	1.51	1.47
	3.106	0.650	1.40	1.38
Calciumchloride.	1.224	0.594	2.62	2.42
	2.206	0.993	2.66	2.34
	3.677	1.706	2.73	2.24

Wij willen ten slotte door eenige cijfers in het licht stellen, dat dezelfde overeenkomst bestaat, wanneer dezelfde waarden uit de isotonische coëfficiënten en de electrische geleidbaarheid worden afgeleid en nemen te dien einde een gedeelte van een tabel over, die DE VRIES publiceerde.¹

Stoffen.	Aantal grammen der opgeloste stof in 100 cM ³ . oplossing.	Som van de moleculen en ionen, berekend uit de	
		isotonische coëfficiënten.	electrische geleidbaarheid.
Niet-geleiders.			
Glycerine.	—	100	100
Druivesuiker.	—	106	100
Rietsuiker.	—	101	100
Geleiders.			
Appelzuur.	—	111	107
Wijnsteenzuur.	—	113	111
Kaliumnitraat.	1.313	169	180
Natriumnitraat.	1.105	169	173
Kaliumchloride.	1.490	169	184
Natriumchloride.	0.936	171	182
Ammoniumchloride.	0.695	169	185
Magnesium- en calciumchloride.	0.999 ²	243	246 ³

¹ *Zeitschrift für physik. chemie.* II. 6. S 430.

² Berekend, alsof de oplossing calciumchloride bevatte. DE VRIES geeft de concentraties in gram-aequivalenten per liter.

³ Dit cijfer is eigenlijk voor bariumchloride gevonden, gelijk DE VRIES mededeelt.

De lezer zal inzien, dat men de cijfers in de laatste beide kolommen van de eerste tabel op de voorafgaande bladzijde met 100 moet vermenigvuldigen, om ze volkomen dezelfde beteekenis te geven als de cijfers in de laatste twee kolommen der laatste tabel.

De cijfers in de tabellen zullen geen nadere toelichting vereischen. Zij zeggen ons ondubbelzinnig, dat de onderstelling van ARRHENIUS inderdaad voldoet aan het doel, waarvoor zij opgesteld werd.¹ Zij verklaart uiterst bevredigend de verschillen, die de waargenomen werkelijkheid in vele gevallen vertoonde, vergeleken met de wijze, waarop zij zich volgens de wet van VAN 'T HOFF moest voordoen. Wij hebben te dezen opzichte geen nieuwe onderstelling noodig en mogen de algemeenheid der wet van VAN 'T HOFF niet meer in twijfel trekken.

Zoo plaatste ARRHENIUS den sluitsteen aan het schoone gebouw, waarvan DE COPPET, DE VRIES en PFEFFER de grondslagen legden, waaraan OSTWALD krachtig medewerkte en dat in den gevel den naam vertoont van VAN 'T HOFF, den bouwmeester, die de hoofdlijnen van het bouwplan ontwierp, die eenheid en leiding gaf aan den gemeenschappelijken arbeid.

Deventer, Mei 1890.

¹ Aanvankelijk werd van de zijde der scheikundigen met het oog op de dissociatie-leer van ARRHENIUS het bezwaar geopperd, dat vrije ionen, b. v. atomen chloor en jodium, in een vloeistof aanwezig zouden zijn zonder hunne tegenwoordigheid door eenige hunner bekende eigenschappen te openbaren; wat onaannemelijk scheen. ARRHENIUS heeft deze tegenspraak voor een goed deel opgeheven door de opmerking, dat de ionen zeer sterke elektrische ladingen bezitten, die hunne scheikundige eigenschappen in den grond wijzigen. De vrije elementen, die wij kennen, bestaan uit moleculen, samengesteld uit een grooter of kleiner aantal atomen, die geen elektrische lading bezitten.

Wij merken nog in het voorbijgaan op, dat de leer der electrolytische dissociatie een groote beteekenis heeft voor sommige grondbegrippen der scheikunde. Op het standpunt van ARRHENIUS zijn die zuren en basen het sterkst en in het algemeen die stoffen het meest geschikt, om in scheikundige werking met andere te treden, waarvan het grootste aantal moleculen in ionen gesplitst is. Bij het sterke salpeterzuur en zoutzuur is de dissociatie reeds ver voortgeschreden, bij het zwakke azijnzuur is zij nauwelijks begonnen.