

# DE VACANTIE-CURSUS TE AMSTERDAM

DOOR

Dr. J. E. ENKLAAR.

(Vervolg van blz. 207).

## II

Voor den tweeden dag gaf het programma het vaststellen van moleculairgewichten door bepaling van vriespuntsdaling en van kookpuntsverhooging en de bepaling van het electrisch geleidingsvermogen en van reactie-snelheden. De laatsten werden wel besproken, doch door geen der laboranten praktisch in behandeling genomen, zoodat ze hier met stilzwijgen voorbij gegaan worden. Des te ijveriger werd er aan de bepaling van het moleculairgewicht volgens de verschillende methoden gewerkt.

Het is bekend, dat het oplossen van vaste stoffen in vloeistoffen ten gevolge heeft, dat de laatsten eerst bij een temperatuur vast worden, welke lager ligt dan die, waarbij het verschijnsel zich bij de zuivere vloeistof vertoont. Nu is het uitgemaakt, dat het bij niet te groote concentraties in 't algemeen in beide gevallen de zuivere vloeistof is, waarvan zich een gedeelte in den vasten toestand afscheidt.

Wij hebben bij het bevrozen van een vloeistof met een zoogenaamd gecondenseerd stelsel te doen. Er zijn hier alleen fasen van onveranderlijke concentratie (vaste stof en homogene vloeistof). Slechts GIBBS en VAN 'T HOFF hebben de theorie van deze stelsels ontwikkeld. Alleen bij een bepaalde temperatuur en drukking kunnen beide fasen naast elkander bestaan en dan in onbepaalde hoeveelheden. IJs en water b. v. kunnen bij de gewone dampkringsdrukking slechts bij 0° met

elkander in aanraking blijven bestaan. Men spreekt hier van het *smeltpunt*. In het algemeen heet de temperatuur, waarbij beide fasen van het stelsel naast elkander bestaanbaar zijn, het *overgangspunt*. Daarboven gaat A in B, daaronder B in A over. Het overgangspunt verschuift met de drukking. Elke vermeerdering van de drukking met 1 atmosfeer verlaagt het smeltpunt van ijs met  $0^{\circ},0075$ . Temperatuursverhooging doet de stof A in den toestand B overgaan, als die overgang met opslorping van warmte gepaard gaat.

VAN 'T HOFF heeft met behulp van de onderstelde dampphase al deze betrekkingen theoretisch afgeleid. IJs en water b. v. zijn elk op zichzelf in evenwicht met den damp, dien zij uitzenden. De spanning van dien damp is bij beiden een verschillende functie van de temperatuur. Bij  $0^{\circ}$  is bij gewone dampkringsdrukking de spanning van den damp van ijs en water gelijk; bij die temperatuur kunnen ijs en water dus naast elkander bestaan. Boven  $0^{\circ}$  is de dampspanning van ijs grooter dan die van water. Onder  $0^{\circ}$  heeft water de grootste dampspanning. Daarom gaat boven  $0^{\circ}$  ijs over in water en onder  $0^{\circ}$  water in ijs.

Aan RAOULT komt de eer toe de merkwaardige empirische wet gevonden te hebben, dat elk grammeule of bepaald gedeelte daarvan van een of andere stof, die in een bepaalde vloeistof oplost, het vriespunt van de laatste in dezelfde mate verlaagt. Deze verlaging wordt dus geheel bepaald door het aantal grammeulen in een bepaalde hoeveelheid van de vloeistof opgelost en door een constante, die uitsluitend afhankelijk is van den aard der vloeistof. Is de verlaging  $\Delta$ , het aantal der in  $g$  gr. vloeistof opgeloste grammeulen  $n$ , dan bestaat de betrekking

$$\Delta = \frac{kn}{g}$$

waarin  $k$  de genoemde constante is.

Is nu het moleculairgewicht van de stof  $m$  en zijn er  $p$  gr. vaste stof in de  $g$  gr. vloeistof opgelost, dan is  $n = p/m$ . Substitueert men deze waarde voor  $n$  in bovenstaande vergelijking, dan wordt zij de volgende:

$$\Delta = \frac{kp}{gm} \text{ en dus } m = \frac{kp}{\Delta g}$$

De constante  $k$  is voor water 1850 en voor azijnzuur 3860. Men kan ze voor een gegeven vloeistof gemakkelijk bepalen door met de laatste een daling van het vriespunt na te gaan, als een bepaalde hoeveelheid van een stof van bekend moleculairgewicht er in opgelost

wordt. De proef leert dan  $p$ ,  $\Delta$  en  $g$  vinden en door berekening vindt men een waarde voor  $k$ .

De electrolyten maakten een uitzondering op genoemde wet. Het denkbeeld van de electrolytische dissociatie van ARRHENIUS stelde echter later in staat, om ook de electrolyten onder het gebied der wet te brengen.

In het laboratorium werden met het bekende apparaat van BECKMANN met eenige zouten bepalingen van de vriespuntsdaling verricht. In de buis bevond zich een thermometer met schaal tot in tiendeelen van graden en een platina roertoestel. Daarin werd eerst zuiver water gebracht en alles in het wijdere glas geplaatst, dat als lucht-mantel dienst doet. Het geheel werd opgehangen in een glazen vat, waarin zich een koudmakend mengsel (keukenzout en ijs) bevond met een roertoestel. Onder voortdurend roeren werd de gang van den thermometer nagegaan. Het verschijnsel van oversmelting vertoonde zich sterk, totdat er plotseling ijs in het water kwam, waarop de thermometer tot het vriespunt steeg.

Nu werd de proef herhaald, nadat in het water een bepaalde hoeveelheid zout gebracht was. Ook hier daalde de temperatuur der oplossing tot ver onder het vriespunt. Plotseling ziet men den draad van den thermometer naar boven schieten. Het hoogste punt, dat hij bereikte, werd als vriespunt der zoutoplossing opgeteekend. Het is bekend en gemakkelijk te verklaren, dat bij vloeistoffen, die in den toestand van oversmelting verkeerden, de temperatuur tot het vriespunt stijgt, zoodra het stollen van de vloeistof begint.

Het was reeds lang bekend, dat bij een zoutoplossing de dampspanning bij dezelfde temperatuur geringer is dan die van het zuivere oplosmiddel; of wat op hetzelfde neerkomt, dat het kookpunt van de eerste hooger is dan dat van het laatste. Men wist zelfs, dat die vermindering van de dampspanning evenredig is met de vermeerdering van het zout in de oplossing.

RAOULT heeft ook op dit gebied empirische wetten ontdekt van groote praktische beteekenis, die het uitgangspunt geweest zijn voor verstrekkende theoretische beschouwingen van v. 'T HOFF. Hij vond, dat men, in een bepaalde hoeveelheid van een bepaalde vloeistof een gelijk aantal grammoleculen van verschillende stoffen oploosend, een reeks oplossingen verkreeg van gelijke dampspanning bij dezelfde temperatuur. Aan deze wet gaf hij den volgenden vorm. *De moleculaire vermindering van de dampdrukking, die willekeurige stoffen in hetzelfde oplosmiddel teweeg*

*brenge*, is *standvastig*. Hier lost men in een bepaalde hoeveelheid van het oplosmiddel hoeveelheden van verschillende stoffen op, die zich tot elkander verhouden als de moleculairgewichten.

Men kan ook gelijke hoeveelheden van een stof oplossen in een gelijk aantal grammoleculen van verschillende vloeistoffen en dan de betrekkelijke vermindering van de dampdrukking bepalen. Onder de laatste verstaat men dan de verhouding  $\frac{f-f'}{f}$  (waarin  $f$  en  $f'$  resp. de dampdrukking van zuiver oplosmiddel en van oplossing zijn); d. i. de vermindering van de dampdrukking, uitgedrukt in breukdeelen van de dampdrukking van het zuivere oplosmiddel.

Het bleek, dat ook hier de vermindering van de betrekkelijke dampdrukking een gelijk bedrag had, als gelijke hoeveelheden van dezelfde stof in een even groot aantal grammoleculen van verschillende vloeistoffen opgelost werden. De verhouding van de dampdrukking van de oplossing tot die van het zuivere oplosmiddel is hier die van het aantal moleculen van het oplosmiddel tot het gezamenlijke aantal moleculen, waaruit de oplossing bestaat.

Zijn weder  $f$  en  $f'$  resp. de dampdrukkingen van oplosmiddel en oplossing,  $n$  en  $n'$  het aantal der moleculen van oplosmiddel en opgeloste stof, dan heeft men dus de betrekking:

$$\frac{f'}{f} = \frac{n}{n+n'} \text{ of } \frac{f-f'}{f} = \frac{n'}{n+n'}$$

Heeft men nu  $p$  gr. van het oplosmiddel en  $q$  gr. van de opgeloste stof genomen en zijn de moleculairgewichten van beiden resp.  $m$  en  $m'$ , dan zijn klaarblijkelijk  $p/m = n$  en  $q/m' = n'$ ; welke waarden in de bovenstaande vergelijking gesubstitueerd kunnen worden. Door de substitutie verkrijgt zij dan den vorm:

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{qm}{pm' + qm}$$

Het voorafgaande bevat een korte uiteenzetting van de empirische wetten, die wij op het gebied der dampspanning aan RAOULT verschuldigd zijn en hare wiskundige formuleering. Waar het praktisch werken op den voorgrond kwam, bleven de beschouwingen van VAN 'T HOFF achterwege, hoe belangwekkend zij ook mogen zijn. Wij weten, dat VAN 'T HOFF de empirische betrekkingen aangaande vriespunts- en kookpuntsverlaging onder hoogere gezichtspunten samenvatte en er rationeele wetten uit afleidde, die de meest ongelijksortige verschijnselen tot een groot gebied vereenigden.

Het blijkt terstond, dat men in de empirische wetten van *RAOULT* de middelen verkregen heeft, om het moleculairgewicht van stoffen te bepalen. Dit is dan ook de groote praktische beteekenis er van. Onder de werkzaamheden, die de laboranten op het laboratorium verrichtten, behoorde dan ook de bepaling van kookpunten, om daardoor tot de kennis van het moleculairgewicht van gegeven stoffen te komen. Een toestel van *BECKMANN* werd voor dit doel beschikbaar gesteld. Het voornaamste is een kookkolf, die in drie halzen uitloopt. Een van de laatste neemt een thermometer op met een schaal tot  $\frac{1}{10}$  graden verdeeld. De middelste voert naar een terugvloeiende koeler, die den gecondenseerden damp weder onder in de kolf terug brengt. De derde buis dient, om de stof in de kookkolf te brengen. In den bodem van de laatste is een platinadraad gesmolten; bij dien draad, waarvan de temperatuur 't hoogst is, heeft het koken uitsluitend plaats, zoodat het bekende en zoo lastige stooten voorkomen wordt. De kolf wordt ook nog van uitgekookte glaskralen of granaatkorrels voorzien, opdat de dampbellen overal in de vloeistof temperatuurverschillen zouden vereffenen. Het geheel was in flanel gepakt, om uitwisseling van warmte met de omgeving tegen te gaan. Eerst werd een afgewogen hoeveelheid van het zuivere oplosmiddel in de kolf aan 't koken gebracht. Daarna werd bij de gewogen hoeveelheid oplosmiddel een bepaald gewicht van de vaste stof gevoegd en met een kleine vlam het rustig koken weder ingesteld. Het kookpunt werd na eenigen tijd standvastig en dan afgelezen.

De stand van den barometer was gedurende de proefneming niet veranderd. Hij gaf de drukking aan van den damp van de oplossing. In een tabel slaat men nu de drukking op van den damp van het zuivere oplosmiddel bij dezelfde temperatuur. De waarde van  $\frac{f}{f-f'}$  in de laatste formule is dan bekend. De hoeveelheden van 't oplosmiddel en van de opgeloste stof,  $p$  en  $q$ , weet men door de weging. Is nu ook het moleculairgewicht  $m$  van het oplosmiddel bekend, dan kan het moleculairgewicht  $m'$  van de opgeloste stof berekend worden. Men kan ook aan de formule zoodanigen vorm geven, dat zij in plaats van de drukverschillen de kookpuntsverschillen van oplosmiddel en oplossing bevat. Men behoeft dan bij de berekening niet op de drukverschillen terug te gaan, terwijl de proef onmiddellijk kookpunten geeft. De vorm van de formule kan dan volkomen gelijk worden aan dien van de formule voor de vriespuntsverlaging.

Het electricisch geleidingsvermogen stond als laatste nummer op het programma. Een kijkje in de geschiedenis der physische chemie, die vooral op Nederlandschen bodem is afgespeeld, stelt ons in staat, om het verband tusschen dit onderwerp en de voorafgaande te begrijpen. Tal van stoffen maakten uitzondering op de wetten betreffende het verband tusschen de verlaging der dampdrukking en van het vriespunt en het moleculairgewicht. Een grammolecule suiker b.v., in een kilogram water opgelost, verlaagde het vriespunt  $1,85^{\circ}$ . Een grammolecule kaliumchloride, aan dezelfde hoeveelheid water toegevoegd, moest dus dezelfde verlaging geven, maar de waarneming gaf voor die vriespuntverlaging  $3,^{\circ}36$ . VAN 'T HOFF zag zich genoodzaakt, om het moleculairgewicht van electrolyten, uit de verlaging van dampdrukking en vriespunt afgeleid, met een factor  $i$  te vermenigvuldigen, om de waarde te verkrijgen, die in de scheikunde als de juiste erkend was. De physische beteekenis van dien factor kende hij niet. Wel wist hij, dat deze niet van het oplosmiddel maar van de opgeloste stof afhankelijk was.

Merkwaardigerwijze bleek het, dat  $i$  alleen voor electrolyten — d. z. scheikundig samengestelde vloeistoffen, die den electricischen stroom geleiden — een waarde had, die van de eenheid verschilde; m. a. w. dat alleen electrolyten een uitzondering op de genoemde wetten maakten.

Bij uitzondering was 't ditmaal niet VAN 'T HOFF maar een buitenlandsche geleerde, SVANTE ARRHENIUS, die in deze duisternis het licht ontstak. Sedert den klassieken arbeid van ST. CLAIR DEVILLE waren de scheikundigen met het begrip »dissociatie" vertrouwd en hier zou men de aanknooppingspunten vinden.

Als een stof A zich kan splitsen in twee stoffen B en C en de beide laatste zich weder tot A kunnen vereenigen, dan kan de reactie aanleiding geven tot wat men een omkeerbaar proces noemt. De hoeveelheid van A, die in de tijdseenheid omgezet wordt in B en C en die van de laatsten, welke in de tijdseenheid A worden, noemt men de *reactie-snelheden*. Bij een omkeerbaar proces kunnen bij een bepaalde temperatuur, drukking enz. — in 't algemeen bij een bepaald geheel van omstandigheden — de beide reactie-snelheden aan elkander gelijk worden. Is die gelijkheid ingesteld, dan bestaat er een bewegelijk evenwicht. Men kan aannemen, dat er dan in denzelfden tijd evenveel van A in B en C, als van B en C in A overgaat. Een verandering, hoe klein ook, van temperatuur en van

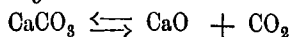
drukking en van andere omstandigheden, heft in het algemeen het bestaande evenwicht op, om 't na eenigen tijd plaats te doen maken voor een ander. Terugkeer tot dezelfde omstandigheden brengt ook terugkeer tot denzelfden toestand van evenwicht mede. Een omkeerbaar proces loopt dus niet geheel in ééne richting af. Is het evenwicht ingesteld, dan veranderen de betrekkelijke hoeveelheden der verschillende stoffen niet meer. Bij zulk een proces is het met 't oog op den eindtoestand onverschillig van welke groep van stoffen, die in elkander kunnen overgaan, men uitgaat. Onder gelijke omstandigheden stelt zich in elk geval hetzelfde evenwicht in.

Het vraagstuk van het evenwicht alleen zou reeds te omvangrijk zijn voor een opstel. De algemeene beginselen zijn in het voorafgaande genoemd en besproken.

Thans nog enkele bijzonderheden, die hier niet gemist kunnen worden. De voorwaarden van het evenwicht worden anders geformuleerd, naarmate men met een *homogeen* stelsel of met een *heterogeen* te doen heeft; d. i. naarmate het geheel van stoffen in zijn verschillende deelen al of niet gelijksoortig is in samenstelling en eigenschappen; al gelden ook steeds dezelfde wetten (uitgedrukt in de formules van WAAGE en GULDBERG en van v. 'T HOFF). Een noodzakelijke voorwaarden voor elk evenwicht is het, dat temperatuur, drukking en scheikundige samenstelling zich in de ruimte, door elk der stoffen ingenomen, continu veranderen kunnen.

Het evenwicht wordt bij standvastige temperatuur en drukking bepaald door de concentraties der stoffen, waarbij die grootheid veranderlijk is.

Nemen wij als voorbeeld *het heterogene stelsel* calciumcarbonaat-calciumoxyde en koolstofdioxyde. Het genoemde zout ontleedt zich bij verhitting in calciumoxyde en koolstofdioxyde, terwijl zich ook uit de laatste twee weder de eerste stof vormt. Onderstellen wij, dat alles in een besloten ruimte plaats vindt, dan is bij een bepaalde temperatuur het evenwicht spoedig ingesteld. Schijnbaar houdt de ontleding dan op. Wij kunnen echter aannemen, dat dan in denzelfden tijd evenveel moleculen calciumcarbonaat in calciumoxyde en koolstofdioxyde als van de laatsten in het eerste worden omgezet. Men duidt dezen toestand op de volgende wijze aan.



Er bevindt zich nu in de ruimte boven het calciumcarbonaat per  $\text{cm}^3$  een bepaalde hoeveelheid koolstofdioxyde. Men kan ook zeggen,

dat het laatste een bepaalde drukking uitoefent — en deze concentratie of drukking van het koolstofdioxyde is de evenwichtsvoorwaarde bij de gegeven temperatuur. Tracht men die drukking te wijzigen, b.v., door met een zuiger de ruimte te verkleinen, dan vormen zich uit  $\text{CaO}$  en  $\text{CO}_2$  zooveel moleculen  $\text{CaCO}_3$ , dat de concentratie en de drukking van het  $\text{CO}_2$  onveranderd blijven. Dit geschiedt dus volgens de algemeene meermalen genoemde beginselen. Het stelsel antwoordt op het streven naar drukvermeerdering, dat de evenwichtsvoorwaarde — de bepaalde concentratie van het koolstofdioxyde — verstoren zoude, met de genoemde omzetting van stoffen in elkander, die door het doen afnemen van het aantal gasmoleculen in de ruimte de drukking vermindert.

Daar men bij het heterogene evenwicht onder de voorwaarden niet opneemt de verhouding tusschen de hoeveelheden der verschillende stoffen — de verdeeling der verschillende vormen over het stelsel — die in het laatste geval veranderde, wel de concentratie van den meest verdunnen vorm, kan men zeggen, dat dit evenwicht gasvaste stof onafhankelijk is van de drukking. Men heeft hier één scheikundig onafhankelijke stof en 2 fasen — vaste stof en gas — met de temperatuur is dus alles, ook de drukking bepaald.

De invloed van de temperatuur er op is gemakkelijk na te gaan. De ontleding van  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  en  $\text{CO}_2$  gaat gepaard met een vernietiging van warmte als zoodanig, die met de verdampingswarmte van vloeistoffen te vergelijken is. De algemeene beginselen eischen derhalve, dat temperatuursverhooging een ontleding in genoemden zin ten gevolge zal hebben, waardoor bij het nieuwe evenwicht de concentratie van het  $\text{CO}_2$  grooter geworden is.<sup>1</sup>

Een verschijnsel als de bovenstaande ontleding van calciumcarbonaat in een besloten ruimte, noemt men *dissociatie*. Men zegt, dat calciumcarbonaat zich dissocieert en noemt de drukking van het koolstofdioxyde de *dissociatie-spanning*.

Wat aan het besproken evenwicht zulk een bijzondere beteekenis geeft, is het hooge en algemeene standpunt, waarop men zich daarmede geplaatst heeft. Het zou te ver voeren, om hierop in te gaan. Ik merk slechts op, dat o. a. het bekende physische proces van de verdamping van een vloeistof in een besloten ruimte op dezelfde

<sup>1</sup> Heterogene stelsels, waarin naast stoffen van veranderlijke concentratie (gassen, oplossingen) stoffen voorkomen van onveranderlijke concentratie (vaste stoffen, homogene vloeistoffen) behandelt men als homogene stelsels, nadat men de actieve massa der laatste als constante aangenomen heeft.



wijze kan beschreven worden. Ook hier is een bewegelijk evenwicht ingesteld, zoodra geacht kan worden in denzelfden tijd evenveel vloeistof in damp als damp in vloeistof over te gaan. Ook hier is de evenwichtsvoorwaarde uitsluitend een bepaalde concentratie of spanning van den damp. Ook hier verandert de concentratie of spanning niet, als men door middel van een zuiger de ruimte van den damp vergroot of verkleint; wel als de temperatuur verhoogd wordt. Is water met zijn damp in evenwicht, dan doet temperatuursverhoging een nieuwe hoeveelheid water onder vernietiging van warmte als zoodanig verdampen en ontstaat een nieuw evenwicht bij grootere concentratie van den damp.

In het begin van dit opstel was ook sprake van een heteroogeen evenwicht, nl. van een vaste stof en een verzadigde oplossing. Over den invloed van de temperatuur op het evenwicht werd daar reeds gehandeld. Hij was weder van denzelfden aard. De evenwichtsvoorwaarde was een bepaalde concentratie van de oplossing. Bij hogere temperaturen bestond het evenwicht bij een grootere of kleinere concentratie der oplossing, naarmate het oplossen van de vaste stof in de vloeistof al of niet met vernietiging van warmte als zoodanig gepaard ging; geheel overeenkomstig de algemeene beginselen.

Verandering van de drukking zal hier invloed hebben, als het volume van de oplossing verschilt van de som van dat van de vaste stof en van de vloeistof, waarin het oplossen plaats vindt, wat in den regel het geval is. Waar bijv. een zoutoplossing onder contractie ontstaat, zal drukverhoging de oplosbaarheid van het zout vermeerderen. De verandering van het volume en daarmede de invloed van de drukking op de oplosbaarheid is hier echter niet groot. Verhoging van drukking moet volgens de algemeene beginselen een werking te weeg brengen, die de drukking tracht te verminderen. Gaat nu het oplossen der vaste stof met vermindering van volume (contractie) gepaard, dat drukvermindering ten gevolge kan hebben, dan zal drukking de oplosbaarheid bevorderen. Gaat het oplossen met uitzetting gepaard, dan moet drukverhoging vermindering van oplosbaarheid te weeg brengen. De uitkomsten van het onderzoek beantwoorden geheel aan die opvatting. Ammoniumchloride lost onder uitzetting in water op. SORBY vond voor de oplosbaarheid van dit zout in water bij 20°, bij een drukking van 164 atmosferen, 1,045 procent minder dan bij de gewone drukking. Keukenzout lost onder contractie in water op; MÖLLER vond bij drukkingen van 1, 20 en 40 bij 0° voor de oplosbaarheid van dit zout in water respectievelijk 35.59, 35.79 en 35.95.

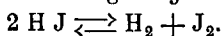
Men ziet exenwel, dat de verschillen in oplosbaarheid bij verschillende drukkingen zeer gering zijn.

Geheel anders staat het bij het oplossen van een gas in een vloeistof, waar de volumina zoo sterk veranderen en de drukking dus een groote rol speelt.

Het stelsel vloeistof-gas, dat aan de orde kwam bij het bespreken der bepaling van den absorptie-coëfficiënt van gassen was ook heterogeen en het evenwicht vereischte een bepaalde concentratie van het gas in de oplossing. Bij hogere temperaturen is deze concentratie bij het evenwicht geringer, omdat de overgang van vloeistof in gas met opslorping van warmte vergezeld gaat. De invloed van de drukking is besproken.

Het oplossen van vloeistoffen in vloeistoffen is in het voorafgaande zoo uitvoerig behandeld, dat er hier niets aan toegevoegd behoeft te worden.

Een *homogeen stelsel* heeft men b.v., als alles gas is, o. a. bij de ontleding van waterdamp in waterstof en zuurstof in een gesloten ruimte. Er zijn drie veranderlijke concentraties, die van de waterstof, van de zuurstof en van den waterdamp en het evenwicht vereischt een bepaalde verhouding dier concentraties tot elkander; d. i. een bepaalde verdeling der verschillende vormen over het stelsel. Een stof van onveranderlijke concentratie — zooals calciumcarbonaat, het vaste zout en het water bij de in het voorafgaande genoemde stelsels — ontbreekt hier. Het evenwicht is hier klaarblijkelijk afhankelijk van drukking en temperatuur en wel op de bekende wijze; want er is één stof en slechts één der drie fasen. Vermeerdering van temperatuur bevordert b.v. de ontleding van den waterdamp, omdat dit opslorping van warmte geeft. Bij 't evenwicht bij hogere temperatuur is de concentratie van den waterdamp geringer, die van waterstof en zuurstof grooter geworden. Bij grootere drukking zullen omgekeerd de laatst genoemde concentraties geringer, de eerste grooter worden, omdat overgang van waterstof en zuurstof in water het aantal moleculen van den damp en daarmede de drukking vermindert. Gaat een omzetting van stoffen in een of andere richting niet gepaard met een verandering van het aantal der moleculen, dan is het evenwicht onafhankelijk van de drukking. Dit is o. a. het geval bij de ontleding van jodwaterstofgas door verhitting. Wij hebben dan

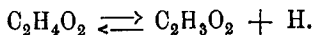


Een homogeen stelsel heeft men ook in een vloeistof, waarin verschillende opgeloste stoffen op elkander werken; b. v. zwavelzuur op

kaliumnitraat. Is de werking omkeerbaar, dan vereischt het evenwicht weder een bepaalde betrekking tusschen de veranderlijke concentraties der verschillende stoffen. Ontstaat er een neerslag, dan gaat het homogene evenwicht in een heteroëen over.

Men spreekt alleen bij exotherme verbindingen van dissociatie; d. i. bij verbindingen, wier vorming uit de bestanddeelen onder omzetting van scheikundig arbeidsvermogen in warmte verloopt. De ontleding van waterdamp door verhitting in waterstof en zuurstof behoort dus ook tot de dissociaties. Verhooging van temperatuur zal dus de dissociatie van een stof doen toenemen. Vermeerdering van drukking zal haar al of niet verminderen, d. i. al of niet een terugvorming der producten in de ongedissocieerde stof bewerken, naarmate het volume der producten grooter of gelijk is aan dat der dissociërende stof.

Wij kunnen nu terugkomen op ARRHENIUS. De laatste had de vruchtbare gedachte, om het begrip van dissociatie ook toe te passen op moleculen en atoomgroepen. Hij stelde zich voor, dat in de oplossing de moleculen van een electrolyt geheel of ten deele in atomen en atoomgroepen gesplitst waren, die hij den naam van *ionen* of *ionten* gaf. In een oplossing van natriumchloride b. v. bestaan naast moleculen van het zout, de ionten natrium en chloor; in verdund zwavelzuur had men als ionten de atoomgroepen  $H_2$  en  $SO_4$ . Die splitsing is een verschijnsel van dissociatie. Er stelt zich een evenwicht in tusschen de onontlede moleculen en de ionten. Een verdunde oplossing vormt dan een homogeen stelsel. Als een molecule zich in twee ionten splitst, heeft men dan drie veranderlijke concentraties, waardoor bij een bepaalde temperatuur en drukking het evenwicht bepaald is. Azijnzuur splitst zich b. v. in de ionten  $C_2H_3O_2$  en  $H$ . In den toestand van evenwicht zijn dan de producten der concentraties  $C_2$  en  $C_3$  van de ionten evenredig met de concentratie  $C_1$  van het ongesplitste azijnzuur. Voor het product van  $C_2$  en  $C_3$ , die hier aan elkander gelijk zijn, kan men dan  $C_2^2$  zetten.



Het homogene evenwicht is afhankelijk van drukking en temperatuur. Daarmede overeenkomstig neemt het aantal electrolytisch gesplitste moleculen toe met de verdunning der oplossing en met de temperatuur.

De wetten, die voor de dissociatie-verschijnselen in gassen gelden, moeten dus ook van kracht zijn bij de electrolytische dissociatie in oplossingen, want beide behooren tot het homogene stelsel. De invloed

van drukking en van temperatuur is hierom dus gemakkelijk na te gaan. Men bedenke, dat hier door de geniale gedachte van VAN 'T HOFF voor de gasdrukking de osmotische drukking in de plaats komt, waardoor de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC ook voor verdunde oplossingen gaan gelden. Het zou te ver voeren, om dit belangrijke onderwerp verder te behandelen. De schrijver kan met het oog daarop naar een opstel van vroeger datum verwijzen (*Album der Natuur*, jaarg. 1890 bladz. 287 en 303). De lezer zal gemakkelijk inzien, dat verdunning der oplossing, die de osmotische drukking vermindert, en temperatuursverhoging de splitsing van een electrolyt in ionten moeten doen toenemen.

Beperken wij ons tot de splitsing in twee ionten, bijv. die van azijnzuur. Voor de evenwichtsvoorwaarden hebben wij dan de vergelijking:

$$KC_1 = C_2^2 \text{ of } K = \frac{C_2^2}{C_1}$$

waarin  $C_1$  en  $C_2$  resp. de concentratie van 't azijnzuur en van elk der ionten en  $K$  een proportionaliteitsfactor beteekenen.

Deze formule is in een vorm te brengen, die haar geschikt maakt voor proefondervindelijke verificatie. Zij één grammolecule azijnzuur in  $V$   $\text{cm}^3$  water opgelost en zij  $X$  de fractie van het in ionten gesplitste gedeelte, dan is er een gedeelte  $1-X$  ongesplitst; wij hebben dan voor de concentratie van het eerste gedeelte  $\frac{X}{V}$  en voor het tweede  $\frac{1-X}{V}$ . Substitueeren wij deze waarden in de vergelijking voor  $C_1$  en  $C_2$ , dan wordt zij:

$$\frac{C_2^2}{C_1} = \frac{X^2/V^2}{\frac{1-X}{V}} = \frac{X^2}{V(1-X)} = K$$

Maar hoe nu die  $X$  te bepalen? Dit geschiedt door het onderzoek van het electrisch geleidingsvermogen van den electrolyt. Welk verband kan er tusschen schijnbaar zoo geheel ongelijksoortige verschijnselen bestaan? De nieuwere denkbeelden aangaande de electrische geleiding geven het antwoord op deze vraag.

Brengt men een electrolyt, bijv. een oplossing van keukenzout, tusschen de electroden van een electrische batterij, dan belasten zich alleen de ionten met het vervoer der electriciteit. Elke ionte neemt, wat haar samenstelling ook zij, dezelfde electrische lading van de ééne electrode op, om die naar de andere over te brengen. Dit heeft FARADAY in zijn bekende wet reeds in een anderen vorm uitgespro-

ken. De hoeveelheid electriciteit, die in de tijdseenheid onder gelijke omstandigheden door de oplossing gaat, hangt uitsluitend af van het aantal der ionten en van de snelheid, waarmede zij zich bewegen. En de vorm der afhankelijkheid is zeer eenvoudig. Zijn  $U$  en  $V$  in centimeters de genoemde snelheden der ionten, dan is het electricisch geleidingsvermogen evenredig aan  $U + V$ .

Noemen wij het electricisch geleidingsvermogen van een binaire electrolyt bij een bepaalden graad van dissociatie  $\lambda_v$ . Bij de verdunning van de oplossing — d. i. de vermindering van de osmotische drukking — neemt de electrolytische splitsing toe, om volkomen te worden bij een oneindig groote verdunning. Bij onveranderde temperatuur klimt daarmede evenredig het electricisch geleidingsvermogen. Noemen wij het laatste bij oneindig groote verdunning  $\lambda_\infty$ , dan heeft men  $X = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ . Dat wil zeggen de verhouding tusschen het geleidingsvermogen bij een bepaalde verdunning en bij een oneindige geeft het breukdeel aan van de bij die verdunning in ionten gesplitste moleculen en dit was juist de  $X$  van de voorafgaande bladzijde.

Substitueeren wij nu voor  $X$  de gevonden waarde, dan wordt de formule:

$$K = \frac{(\lambda_v/\lambda_\infty)^2}{V(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty})} = \frac{\lambda_v^2}{V \lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}$$

Wij merken nog op, dat de invloed van een oneindig groote verdunning in de praktijk met een zeer groote verdunning gelijk staat.

Stellen wij ons nu een vat voor met twee evenwijdige geleidende en verder niet geleidende wanden. Laten de eerste 1 cM. van elkander verwijderd en het vat gevuld zijn met zulk een hoeveelheid der oplossing, dat zij juist één grammolecule van den electrolyt bevat.

Het geleidingsvermogen van dit stelsel of het omgekeerde de weerstand voor den electricischen stroom heet dan het *moleculair geleidings- of weerstandsvermogen*.

Het bepalen van het electricische geleidingsvermogen (of den weerstand) van een electrolyt is dus een voortreffelijk middel, om den graad van zijn electrolytische dissociatie te beoordeelen. En van den laatsten is zijn chemische activiteit weder grootendeels afhankelijk. Deze bepaling nu werd met  $1/50$  normaal oplossing van keukenzout door de laboranten gedaan.

Zij gebruikten daarbij een apparaat van KOHLRAUSCH, waarin de

bekende Wheatstone's brug een rol speelt. Wij moeten dien toestel in hoofdzaak bekend onderstellen. Een kleine Rumkorff geeft wisselstroommen, waardoor het optreden van potentiaalverschillen door polarisatie belet wordt. De draad vertakt zich. Een der stroombanen, zoo gevormd, bevat een weerstandsbank en het vat met de oplossing (de electrolyt), waarin platina-electroden uitkomen. De andere stroomvertakking bestaat uit een platinadraad van 1 meter lengte, uitgespannen over een in millimeters verdeelde schaal. De beide stroomtakken worden verbonden door een metalen draad, waarin een telefoon geschakeld is. Het ééne uiteinde van dien verbindingsdraad kan over den platinadraad verschoven worden. Nu leert men in de natuurkunde, dat de stroomsterkte in dien draad nul is, als het bewegelijke uiteinde den platinadraad in stukken verdeelt, waarvan de electriche weerstanden zich verhouden als die van de aangrenzende stroomtakken.

Noemen wij de lengten van die stukken  $a$  en  $b$  en zij de weerstand in de aangrenzende stroombanen alleen die van den weerstandsbank  $= R$  en die van den electrolyt  $= W$ , dan hebben wij

$$W = R \times \frac{b}{a} \text{ of } L = \frac{I}{W} = \frac{a}{R \times b},$$

waarin  $L$  het electriche geleidingsvermogen van den electrolyt aanduidt.

Om dit uit te drukken in het moleculair electriche geleidingsvermogen, dat wij  $M$  noemen, moet men het nog met de capaciteit van het vat en met de verdunning  $V$  — d. i. met het getal, dat het aantal liters aangeeft, waarin één gramme moleculen is opgelost — vermenigvuldigen. De formule wordt dan:

$$M = K \frac{V \times a}{R \times b}, \text{ waaruit } K = \frac{M \times R \times b}{V \times a}$$

Nu is  $K$  de factor, waarmede men het in het bepaalde vat gemeten electriche geleidingsvermogen moet vermenigvuldigen, om het moleculaire geleidingsvermogen te vinden.

De laboranten bepaalden eerst  $K$  door uit te gaan van een  $1/50$  normaal oplossing van kaliumchloride, waarvan  $M$ , het moleculaire geleidingsvermogen, bekend is. Een bepaling van de waarden van  $R$ ,  $a$ ,  $b$  ( $V$  is gelijk aan 50) deed  $K$  kennen, die nu gesubstitueerd kon worden. Vervolgens werden in hetzelfde vat met denzelfden afstand der electroden bij dezelfde temperatuur ( $25^\circ$ ), de grootheden  $R$ ,  $a$  en  $b$  bepaald met een  $1/50$  normaal oplossing van keuzenzout; waardoor  $M$ , het electriche geleidingsvermogen daarvan, berekend kon worden. Betreffende het onderzoek zij nog medegedeeld, dat het uit-

einde van den verbindingsdraad zoolang over de schaal geschoven werd, totdat de telefoon volkomen zweeg. Dit punt, waarbij de stroomsterkte in den verbindingsdraad nul was, kon door verschillende auditoren zeer scherp bepaald worden.

Deze nauwkeurige methode van onderzoek heeft, zooals bekend is, het middel verschaft, om de wetten van het scheikundig evenwicht bij homogene stelsels proefondervindelijk te verifiëren over een uitgestrektheid van verdunning, dat is voor een gebied van verschillende waarden der determineerende grootheden, grooter dan langs eenigen anderen weg bereikbaar was.

De lezer heeft zeker reeds ingezien, dat de electrolytische dissociatie een volkomen verklaring gaf van de afwijkingen bij electrolyten van de wetten der verlaging van de vries- en der verhooging van de kookpunten. De ionten tellen als moleculen mede met het oog op die wetten. Dissociatie van den electrolyt vergroot dus het aantal der moleculen in de vloeistof en daarmede de verlaging van het vries- en de verhooging van het kookpunt, die van het betrekkelijk aantal moleculen van de opgeloste stof afhangen. De factor  $i$ , die VAN 'T HOFF aan het uit de vries- en kookpunten afgeleide molecuulgewicht van electrolyten moest geven, om het werkelijke te vinden, is het getal, hetwelk den graad van dissociatie aangeeft, waarin de electrolyt verkeert. De laatste neemt met de verdunning toe en nadert een grenswaarde. Geheel duidelijk is het nu, dat VAN 'T HOFF hetzelfde verschijnsel bij den factor  $i$  waarnam bij het verdunnen van de oplossingen.

Aan de genoemde werkzaamheden was de tweede dag besteed. Den volgenden morgen verzamelden zich de laboranten in de college-kamer, waar prof. BAKHUIS ROZEBOOM het woord nam, om het terrein aan te wijzen, waarop met de methoden, die de laboranten hadden leeren kennen, eenvoudige onderzoekingen te doen waren, waardoor hangende vraagstukken geheel of gedeeltelijk opgelost zouden kunnen worden.

Als zoodanig werd een systematisch onderzoek van de oplosbaarheid van zouten in organische oplosmiddelen of in mengsels van water en organische vloeistoffen genoemd en van de oplosbaarheid van dubbelverbindingen; vooral van die, waarvan het ééne bestanddeel weinig oplosbaar was, zooals van kwikjodide en kaliumjodide en dit op verschillend temperatuurgebied.

Uit de studie van de smeltpunten van een stelsel van twee elementen, b. v. van phosphorus en jodium, verbonden met een analyse

van de afgescheiden vaste stoffen; zou veel af te leiden zijn betreffende de bestaansgrenzen van scheikundige verbindingen dier elementen. Daarvan is nog weinig bekend. Welke vaste verbindingen zetten zich af, als men amalgama's maakt door bij het kwik b.v. kalium en natrium in toenemende hoeveelheden te voegen? Welke scheikundige verbindingen zijn daaruit af te scheiden? Ook hier is men op onbekend terrein.

Verder werd de studie aanbevolen van de smeltingsverschijnselen bij organische polymeren, om zoo het verband te vinden tusschen de vaste modificaties onderling en de vloeistof. Ook de samenhang van smeltpunten met oplosbaarheden is nog op te sporen bij optische isomeren, die racemische verbindingen leveren.

De vaststelling van de verdeelingscoëfficiënten van organische zuren en basen, b.v. van alkaloiden, tusschen water en organische vloeistoffen vormde ook een veelbelovend arbeidsveld.

De bovengenoemde onderzoeken hadden allen betrekking op het gebied der oplosbaarheidsverschijnselen of van de smeltpunten.

De bepaling van de oplosingswarmte van vaste stoffen in water bij het ontstaan van geconcentreerde oplossingen zou nog veel nieuws en wellicht verrassende uitkomsten opleveren.

Het nagaan van de dampspanningen bij colloïde hydraten zou van veel belang zijn. Men zou er enkele chemische individuen onder vinden. Worden de reactie-snelheden ook veranderd door de inwendige wrijving in het oplosmiddel, die bijv. door toevoeging van agar agar vermeerderd zou kunnen worden. Bij zulk een onderzoek zou een bepaling van de viscositeit te pas komen.

Deze onderwerpen en nog vele anderen — de lijst is verre van volledig — werden door prof. BAKHUIS ROOZEBOOM ter bestudeering aanbevolen en Dr. COHEN voegde er nog vele bij. Zij moesten beschouwd worden als voorbeelden van onderzoeken, die met de genoemde methoden verricht konden worden.

Nadat er woorden van dank gesproken waren tot dr. COHEN, dr. CAMPERT en prof. BAKHUIS ROOZEBOOM door dr. J. W. DOYER, gingen de auditoren nog eenige uren op het laboratorium werken, om daarna den cursus als afgeloopen te beschouwen.

Deze vacantie-cursus mag zeker volkomen geslaagd geacht worden. Het denkbeeld van dr. CAMPERT was gelukkig en de welwillendheid van dr. COHEN en prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, die zich zooveel moeite wilden getroosten, maakte de uitvoering er van mogelijk. De deel-



nemers zijn naar huis gegaan rijker aan kennis van fysieke chemie. Dit beteekent niet zooveel. Uit boeken en tijdschriften is zooveel te leeren. Zij hebben praktisch kennis gemaakt met methoden en toestellen. Dit zegt meer. Het zal tot eigen zelfstandige werkzaamheid in eigen laboratorium in verloren oogenblikken kunnen leiden. Als er ten minste bij docenten, zwaar belast met de dagelijksche lessen en vaak nog met zooveel werkzaamheden van anderen aard, zulke oogenblikken in voldoende aantal te vinden zullen zijn. Er is daarenboven, zooals prof. BAKHUIS ROOZEBOOM het zoo goed uitdrukte, contact verkregen tusschen den hoogleeraar en den privatdocent in de fysieke chemie te Amsterdam en beoefenaars der scheikunde daarbuiten, tusschen de groote centrale werkplaats in de hoofdstad en kleine werkplaatsen in de provincie, zou ik er willen bijvoegen. De hoogleeraar hoopte, dat er een volgende maal behalve de oude contacten nieuwe ingesteld zouden worden. Dit is zeker zeer gewenscht, als die contacten er toe leiden, dat vele laboratoria van hoogere burgerscholen in betrekking komen met die van de universiteiten in dien zin, dat de docenten voortdurend voorlichting, steun en inspiratie uit de groote centra ontvangen; dan zal het aantal arbeiders op het wetenschappelijk veld en in het bijzonder op dat der fysieke chemie, hetwelk ten onzent zoo ijverig en met succes bewerkt is, in Nederland nog aanmerkelijk toenemen. De welwillendheid, waarmede prof. BAKHUIS ROOZEBOOM en dr. COHEN zich bereid verklaarden, om behulpzaam te zijn bij het aanschaffen van deugdzaam instrumenten, was reeds een goed voortteeken. De volgende vacantie-cursussen van deze soort, die zeker niet zullen uitblijven, zullen wel het hunne tot dit alles bijdragen.