

RIT LIBRARY RESEARCH LIBRARIES



3 3433 06641320 8

OVER

WARMTE-ONTWIKKELING BIJ SCHEIKUN-
DIGE VERBINDINGEN.

OVER
WARMTE-ONTWIKKELING BIJ SCHEI-
KUNDIGE VERBINDINGEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

DR. J. J. PRINS,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

OP VRIJDAG DEN 5^{den} OCTOBER 1866, DES NAMIDDAGS TE 3 UREN,

DOOR

HENDRIK VAN DE STADT,

GEBOREN TE AMSTERDAM.

LEIDEN,

S. C. VAN DOESBURGH.

1866.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

91264

ASTOR LENOX TILDEN
FOUNDATION
1897

Aan mijne geliefde Pleegouders.

VOORREDE.



Bij het verlaten der academie voel ik mij gedrongen openlijk mijnen dank te betuigen aan allen, die tot mijne wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In de eerste plaats denk ik daarbij aan U, Hooggeleerde RIJKE, Hooggeschatte Promotor! de bliken van belangstelling, van U door mij ondervonden, zijn zeer menigvuldig; nimmer was het U te veel om mij met raad en daad bij te staan en vooral bij de bewerking van mijn proefschrift is Uwe krachtige hulp niet van mij geweken. Ontvang voor dat alles mijnen hartelijken dank!

Ook van U, Hooggeleerde Heeren KAISER en VERDAM, mocht ik tallooze bewijzen van welwillendheid ontvangen. Steeds stond de rijke schat Uwer kennis voor mij open, steeds waart gij bereid Uwen kostbaren tijd voor mij op te offeren. Nimmer zal ik dat vergeten!

Ook U, Hooggeleerde Heeren VAN DER BOON MESCH, VAN DER HOEVEN en SURINGAR zij mijn dank gebracht voor de lessen, die ik van U mocht genieten, voor de vriendschap, die ik van U mocht ondervinden.

Hoewel ik slechts korten tijd, Hooggeleerde BIERENS DE HAAN, Uwe lessen mocht bijwonen, zoo ben ik U niet minder dank verschuldigd voor Uwe belangstelling en Uw nuttig onderricht.

Gretig vat ik de gelegenheid aan, om U, Zeer Geleerde ARONSTEIN mijn' hartelijken dank te betuigen voor Uwe onontbeerlijke hulp, mij bij het samenstellen van mijn proefschrift betoond. Moge de vriendschap, die wij voor elkander hebben opgevat ook na onze scheiding voortduren!

Ook U, Zeer Geleerde LEVOIR en VAN CALKER breng ik mijnen dank, Uwe voorlichting was mij bij mijne oefeningen op het Physisch Kabinet dikwijls noodig; gij onthieldt mij haar nooit.

En U, mijne vrienden, roep ik niet een vaartwel! maar een tot wederziens! toe; mijne woning staat immer voor U open: komt! steeds zult ge welkom zijn.

INLEIDING.

Dat de warmte in het algemeen eene groote rol bij chemische werkingen speelt, dat zij dikwijls scheikundige processen in het leven roept en dat chemische reacties met ontwikkeling of opslorping van warmte vergezeld gaan is een feit, zoozeer in het oog vallende, dat het reeds bij het eerste beoefenen der scheikundige wetenschap bekend moest worden.

Echter is het eerst in lateren tijd, dat men het hooge belang eener meer nauwkeurige beschouwing van het verband tusschen deze verschijnselen heeft leeren inzien en zich tevens de overtuiging gevestigd heeft, dat men door zulk eene beschouwing tot een dieper inzicht in de natuur der lichamen kan geraken. Wel vinden wij in de vorige eeuw enkele pogingen, om deze warmteverschijnselen, vooral bij verbranding, met eenigen graad van nauwkeurigheid na te gaan, doch die pogingen zijn weinige en het

doel, dat er mede beoogd werd, meer van practisch dan van wetenschappelijk gewicht.

Thans ziet men deze zaak geheel anders in.

De warmte-ontwikkeling en opslorping heeft men bij vele scheikundige reacties met een' hoogen graad van nauwkeurigheid trachten te bepalen, vooral ook, omdat men begreep, dat hier misschien een sleutel zou te vinden zijn, voor een juister inzicht in de geheimzinnige oorzaak der scheikundige werkingen, die men *affiniteit* heeft genoemd, eene kracht, zeker niet onnuttig, om de ontzaglijke menigte van bekende feiten onder een gemeenschappelijk gezichtspunt te brengen en alzoo het overzicht van den chaos mogelijk te maken, maar toch eigenlijk niets meer dan een woord, een naam voor eene geheel en al onbekende zaak, voor eene kracht, waarvan wij de wijze van werken slechts in uiterst ruwe trekken kunnen voorstellen, waarvan wij de uitingen, zoo verschillend onder verschillende omstandigheden, niet kunnen verklaren, waarvan wij het verband met de andere natuurkrachten in de meeste gevallen in het minst niet kunnen aangeven.

In de warmte-ontwikkeling en opslorping die de chemische reacties vergezellen alsook in de electriche verschijnselen, die daarbij zich openbaren, meent men echter een middel te hebben gevonden, om de scheikunde met de natuurkunde (in engeren zin) meer in betrekking te brengen en om het verband

tusschen affiniteit, warmte, electriciteit (en dan ook licht, enz.) te leeren kennen.

Dat onderzoekingen omtrent thermo- en electrochemie alzoo van het hoogste belang zijn, valt niet te betwijfelen, maar evenmin behoeft men te aarzelen, de bereiking van het doel, dat men door die onderzoekingen beoogt, nog verre te achten, en dit vindt eenen natuurlijken grond in de verbazende uitgebreidheid en eigenaardige moeilijkheid van de oplossing der vraagstukken, die zich voordoen.

Dit proefschrift is gewijd aan thermochemie; derhalve aan de beschouwing der warmte-verschijnselen, die zich bij scheikundige reactiën openbaren. Eenige zullen meer bijzonder behandeld worden. Dat het stuk in geen opzicht op volledigheid of hooge belangrijkheid aanspraak maakt, spreekt van zelf. Een enkel woord over de indeeling.

Na in de inleiding eenige verklaringen te hebben gegeven omtrent sommige benamingen en notatiën behandel ik in het eerste hoofdstuk de bepalingen, omtrent verbrandingswarmten verricht; — in het tweede tracht ik een overzicht te geven van hetgeen gedaan is, om de warmte-werkingen bij oplossen van gassen en vaste lichamen in vloeistoffen en het mengen van vloeistoffen onderling te leeren kennen, terwijl ik in het derde overgaande tot de verbindingen naar vaste verhoudingen, aanleiding vind om de vorming der zouten en de verschijnselen bij dubbele

ontleding te bespreken; in het vierde hoofdstuk vindt men iets aangaande indirecte bepalingen, zoowel van verbindings- door verbrandings-warmten als omgekeerd, terwijl in het vijfde de indirecte bepalingen langs galvanischen weg besproken worden.

In het zesde hoofdstuk eindelijk vermeld ik eenige uitkomsten door mijzelf verkregen.

Wanneer een lichaam warmte afgeeft of zijne afmetingen verandert, ondanks zich krachten daartegen verzetten, verricht het uitwendigen arbeid, welke of in het overwinnen van weêrstanden bestaat of in het opwekken van warmte-bewegingen, of in beide te gelijk. Noemen wij nu met THOMSON ¹⁾ al de mechanische arbeid die een lichaam zoowel in warmte als in overwonnen weêrstanden zou voortbrengen als men het liet afkoelen tot absoluut *nul* en zich onbepaald liet inkrimpen of uitzetten, naardat de krachten, die tusschen de deeltjes werken, aantrekkend of afstootend zijn, de *totale mechanische energie* van dat lichaam, dan ziet men, dat deze grootheid nimmer bepaald kan worden in absolute grootte.

Doch iets anders is het de betrekkelijke mechanische energie van twee lichamen of van een lichaam in verschillende omstandigheden te vinden, of liever het verschil aan te wijzen, dat tusschen de mechanische energie bij een lichaam in eenen toestand en die zelfde

¹⁾ Phil. Mag. 4^e Series. vol. 9. p. 523.

grootheid bij dat lichaam in eenen anderen toestand verkeerende, wordt waargenomen. CLAUSIUS ¹⁾ had dezelfde grootheid vroeger reeds als de som aangeduid van de vrije warmte en de tot inwendigen arbeid verbruikte warmte; hij nam echter de uitdrukking *Energie* over, doch stelde tevens voor, de beide bestanddeelen der energie, waarvan ze de som uitmaakt, *Wärme* en *Werk-inhalt* te noemen. ²⁾

KIRCHHOFF heeft overigens het begrip energie, doch met tegenovergesteld teeken als *Wirkungsfunction* ook aangegeven ³⁾. Een lichaam heeft derhalve meer energie, naarmate het meer warmte kan ontwikkelen of meer weêrstanden overwinnen.

Een stuk steenkool b. v. heeft eene bepaalde hoeveelheid energie, wordt er nu gas uit gestookt, dan hebben de overblijvende cokes minder energie dan de oorspronkelijke kool en worden de cokes vervolgens in zuurstof verbrand, dan ontwikkelen ze warmte, en het mengsel van cokes en zuurstof heeft dus ná de verbranding minder energie, dan beide stoffen vóór de verbinding te zamen bezaten.

De energie zelve is overigens constant: een verlies daarvan zou eene vernietiging van arbeid zijn; aan het verlies aan energie van een lichaam correspondeert altijd toenemen in energie van andere lichamen.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 79. S. 385.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 125. S. 354.

³⁾ Pogg. Ann. Bd. 103. S. 177.

Als algemeene wet kan men stellen, dat, wanneer eenige stoffen met elkander aan een scheikundig proces deelnemen, van alle verbindingen, die mogelijk zijn, die zullen gevormd worden, welke de minste energie bezitten, en dit door de ondervinding aangegeven besluit was ook a priori waarschijnlijk. In de natuur zien we eene neiging (sit venia verbo) om temperatuursverschillen te vereffenen en meer algemeen om de hoeveelheid beweging, welke een lichaam bezit over de omringende lichamen te verspreiden; de snelheid der beweging zal dan minder worden, daar meer massa aan de beweging gaat deelnemen; van daar dan ook het verschijnsel, dat schoon mechanische arbeid en warmte equivalent zijn, men wel arbeid in warmte kan omzetten en dat dit overal „van zelf” geschiedt, doch dat omgekeerd warmte zich niet ten volle in arbeid laat omzetten, zonder dat tevens (elders) arbeid in warmte overgaat. Twee lichamen stellen nu voor hunne verbinding eene bepaalde hoeveelheid beschikbaar arbeidsvermogen voor, dat na hunne vereeniging als zoodanig is verloren gegaan en als warmte is opgetreden en nu kan het niet verwonderen dat die lichamen het gemakkelijkst ontstaan, bij wier vorming veel warmte ontwikkeld wordt, die dus na hunne wording de minste energie hebben. Nu zegt men dat tusschen twee lichamen, die zich gaarne met elkander verbinden eene groote *verwantschap* bestaat en dus is het zeer begrijp-

pelijk, waarom juist de lichamen, die eene groote affiniteit tot elkander betoonen, ook bij hunne verbinding veel warmte ontwikkelen, en ook waarom die verbindingen het meest *stabiel* zijn, bij wier wording de meeste warmte is vrijgeworden. ¹⁾ Die lichamen toch hebben bij hunne vorming uit de samenstellende deelen veel energie verloren: zullen ze nu weêr gescheiden en in den vorigen toestand teruggebracht worden, dan moet hun energie worden toegevoerd, hetgeen meestal in den vorm van warmte plaats heeft; van daar dat bij zeer hooge temperaturen, door toevoeren van veel energie, bijna alle (volgens *St. Claire Deville* zelfs alle ²⁾) samengestelde lichamen zich in hunne bestanddeelen ontleden; overigens zijn er echter ook verbindingen, die bij hunne vorming warmte binden en bij hunne ontleding warmte ontwikkelen, deze zijn echter weinige in getal en vormen zich niet direct uit hunne bestanddeelen, ³⁾ doch kunnen slechts langs omwegen verkregen worden (b. v. N_2O , H_2O_2); eens door verhitting ontleed treden ze bij bekoeling niet weder in hunne vroegere vereeniging terug. ⁴⁾

Ik moet thans nog eenige benamingen en notatiën

¹⁾ Zie *Ann. de Ch. et de Ph.* 3^e Série. t. 37. p. 485.

²⁾ *Fortschr. der Physik*, 1860. S. 379.

³⁾ Zie o. a. *FAVRE*, Thèses prés. à la faculté des Sc. de Paris. p. 52.

⁴⁾ Zie s. v. *D. KOLK* in *Ann. de Ch. et Ph.* 4^e Série. t. 4. p. 193.

vermelden, die ik hier en daar gebezigd en van JULIUS THOMSEN overgenomen heb. ¹⁾

THOMSEN voert het woord *Wärmetönung* in, om zoowel ontwikkeling als opslorping van warmte aan te duiden; het komt mij voor, dat men het woord warmte-ontwikkeling zou kunnen behouden, en dit dan in den ruimsten zin zoowel positief als negatief opvatten; duidelijker echter scheen het mij toe, het woord *warmtewerking* in den zin van *Wärmetönung* te bezigen.

Om de thermochemische werkingen eenvoudig te kunnen aanduiden is het nuttig eene bepaalde wijze van notatie aan te nemen, waardoor telkens herhaalde omschrijvingen kunnen worden vermeden. THOMSEN stelt daartoe de volgende methode voor, die weinig gebruikt wordt en toch aan de vereischten, die men aan eene notatie stellen mag, als daar zijn, kortheid, ondubbelzinnigheid, algemeenheid, zeer goed voldoet.

Laat een lichaam zijn samengesteld uit a at. X, b at. Y en c at. Z, dan stelt THOMSEN de *Wärmetönung*, als het uit zijne bestanddeelen a X, b Y, c Z wordt gevormd, voor door:

$$w = (X^a, Y^b, Z^c)$$

was het daarentegen uit $X^a Y^b$ door toevoeging van c Z ontstaan, dan zou men hebben:

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 88. S. 349.

$$w = (X^a Y^b, Z^c)$$

werd het eindelijk geboren uit $X^a Y^{b-d}$ en $Y^d Z^c$, dan zou men stellen:

$$w = (X^a Y^{b-d}, Y^d Z^c) \text{ enz.}$$

Hebben we nu een lichaam $X^a Y^b$ en brengt men daarbij een ander Z^c , zoodanig, dat Y^b wordt uitgedreven en de verbinding $X^a Z^c$ ontstaat, dan is de warmte-ontwikkeling de som der warmte-ontwikkelingen bij de verbinding van X^a en Z^c en bij de ontleding van X^a en Y^b ; het laatste lid is negatief, dus:

$$w = (X^a, Z^c) - (X^a, Y^b).$$

Bij dubbele ontledingen:

$$X^a Y^b + Z^c V^d = X^a Z^c + Y^b V^d$$

is de warmte-ontwikkeling:

$$w = (X^a, Z^c) + (Y^b, V^d) - (X^a, Y^b) - (Z^c, V^d).$$

Voor oplossingswarmten neemt hij de notatie aan:

$$w = (X^a Y^b Z^c, Aq).$$

Dit weinige zij genoegzaam tot verklaring der schrijfwijze, die nu en dan in de volgende bladzijden gebezigd wordt.

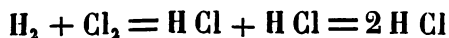
Een paar voorbeelden echter nog tot toelichting, vooral ook, omdat daaruit tevens blijkt, dat de notatie van THOMSEN dienen kan, om op eene gemakke-

lijke wijze aan te duiden, hoe men zich de wijze van samenstelling en tot zekere hoogte, hoe men zich de onderlinge ligging der atomen in eene verbinding denkt.

Bij de vorming van chloorwaterstofgas uit waterstof en chloor kan men met THOMSEN stellen:

$$w = (\text{H}, \text{Cl});$$

is men echter de wijze van zien toegedaan, die thans meer en meer onder de scheikundigen veld wint, dat vrij waterstofgas eene verbinding is van twee atomen H tot eene molecule H_2 , en dat het met chloorgas evenzoo gesteld is, doch dat in verbindingen het atoom H kan intreden en bij vorming van HCl werkelijk met een atoom Cl verbonden is, zoodat de vorming van zoutzuurgas naar de volgende formule plaats vindt:



dan moet men schrijven:

$$w = 2 (\text{H}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{H}) - (\text{Cl}, \text{Cl}).$$

Stelt men, om een ander voorbeeld te nemen, dat neutrale zwavelzure kali gevormd is uit het zuur zwavelzuur (S O_3) en de basis kali (K O), dan zal men hebben

$$w = (\text{S O}_3, \text{K O})$$

of eigenlijk, als alles in waterige oplossing geschiedt:

$$w = (\text{S O}_3, \text{K O}) - (\text{S O}_3, \text{H O}) - (\text{K O}, \text{H O});$$

doch neemt men aan dat zwavelzuurkalium is zwavelzuur ($\text{S O}_4 \text{H}_2$) waarin H_2 door 2 atomen K is vervangen, dan heeft men:

$$w = (\text{S O}_4, \text{K}_2) - (\text{S O}_4, \text{H}_2) - 2 (\text{K}, \text{H O}) + 2 (\text{H}, \text{H O}).$$

Heeft men metallisch natrium in eene oplossing van zwavelzuur gebracht, dan heeft men:

$$w = (\text{S O}_3, \text{N a O}) - (\text{S O}_3, \text{H O}) - (\text{H}, \text{O}) + (\text{N a}, \text{O})$$

óf:

$$w = (\text{S O}_4, \text{N a}_2) - (\text{S O}_4, \text{H}_2) - (\text{N a}, \text{N a}) + (\text{H}, \text{H}).$$

Bereidt men salpeter uit salpeterzuur en kalium, dan zou men hebben:

$$(\text{N O}_5, \text{K O}) - (\text{N O}_5, \text{H O}) + (\text{K}, \text{O}) - (\text{H}, \text{O})$$

óf naar de atomiciteitstheorie:

$$2 (\text{N O}_3, \text{K}) - 2 (\text{N O}_3, \text{H}) + (\text{H}, \text{H}) - (\text{K}, \text{K})$$

et sic de ceteris.

Waar het tegendeel niet vermeld wordt zijn de formules der verbindingen in het volgende *atoomformulen naar de nieuwere atoomgewichten*. ($\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{C} = 12$ enz.).

EERSTE HOOFDSTUK.

WARMTE-ONTWIKKELING BIJ VERBRANDING.

Van alle middelen, die de natuur ons aan de hand doet, om kunstmatig warmte voort te brengen, bekleedt het verbrandingsproces, de verbinding van daartoe geschikte zelfstandigheden met zuurstof wel de allereerste plaats, — en is het reeds moeilijk ons eenig volk te denken, geheel beroofd van het vuur, dat voor velen zelfs een voorwerp van goddelijke vereering was, de tegenwoordige maatschappij is zonder dien machtigen hefboom geheel ondenkbaar.

Eene schoone mythe, ons van de oude Grieken overgeleverd, toont duidelijk aan, hoe reeds in de oudste tijden de belangrijkheid van het vuur en de warmte, als levenwekkende beginselen, duidelijk werd ingezien. — Prometheus (d. i. die vooruit bedenkt) moest immers, vuur uit den hemel zich verschaf-

fen, om zijne scheppingen tot levende wezens, tot menschen te maken; — slechts door de kracht van zonnestralen, die voor de Grieken uit een' eeuwig gloeienden vuurklomp afkomstig waren, kon hij leven in zijne beelden opwekken.

Het kan ons dan ook niet verwonderen, dat de eerste pogingen, om de warmten, bij chemische verbindingen ontwikkeld, te meten, betrekking hadden op de warmten door verbranding ontwikkeld. Niet alleen uit een wetenschappelijk, ook uit een practisch oogpunt waren zulke bepalingen van het hoogste belang.

LAVOISIER en LAPLACE ¹⁾ waren de eersten, die de warmten, ontwikkeld door de verbranding van verschillende stoffen quantitatief trachtten te bepalen. — Zij wendden daartoe den bekenden ijscalorimeter aan, welke hun ook bij de bepaling der specifieke warmten gediend heeft. — Hunne resultaten verdienen uit den aard der zaak geen vertrouwen; om redenen, dikwijls vermeld en licht na te gaan, is het niet wel mogelijk met den ijscalorimeter uitkomsten te verkrijgen, waarop men met zekerheid vertrouwen kan. Het vermelden dezer proeven heeft dan ook alleen eene historische beteekenis.

CRAWFORD, RUMFORD en DALTON gebruikten voor hetzelfde doel een' watercalorimeter, die reeds meer ge-

¹⁾ LAVOISIER, Hist. de l'Ac. de Fr. 1781.

schikt was, om juiste uitkomsten op te leveren, maar echter nog in menig opzicht tot fouten kon aanleiding geven.

Toch meende WELTER ¹⁾, uit deze onderzoeken, verbonden met die van LAVOISIER en LAPLACE reeds eenige besluiten te kunnen trekken.

De warmten namelijk door verbinding van dezelfde hoeveelheid zuurstof met verschillende zelfstandigheden ontwikkeld, schenen gelijk te zijn of althans in eene zeer eenvoudige verhouding tot elkander te staan; zoo zou b. v. een gram zuurstof zich verbindende (door verbranding) met was, olijfolie, alcohol, waterstof, aether dezelfde hoeveelheid warmte opleveren, terwijl door de verbranding van phosphorus dubbel zooveel warmte zou vrij worden.

De koolstof maakte eene uitzondering: WELTER schreef dit toe aan de moeilijkheid, die er in gelegen is om koolstof volkomen tot koolzuur te verbranden, een bezwaar, waarmede ook alle latere onderzoekers te strijden hadden. WELTER geeft overigens deze beschouwingen niet als afdoende bewijzen zijner stelling; latere onderzoeken hebben haar als ten eenenmale valsch doen kennen.

Reeds in 1824 toonde DESPRETZ aan, dat de onderzoeken omtrent de verbrandingswarmten de vereischte nauwkeurigheid niet bezaten, en door het be-

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 2e Série, t. 19. p. 425.

studeeren der dierlijke warmte werd hij er toe geleid, om zelf proefondervindelijk verbrandingswarmten te bepalen.

De toestel, die hij bezigde, bestond voornamelijk uit een cilinder van dun rood koper, die in gemeenschap was met eene schroefvormig gebogen buis, waardoor de verbrandingsproducten moesten ontwijken. Dit alles was geplaatst in een' wijderen cilinder, waarin zich het water bevond, waarvan de stijging in temperatuur gemeten werd; de verbranding had plaats in een platina kroes onder toevoer van zuurstof. De warmte, die door straling verloren kon gaan, werd in rekening gebracht door de wet van NEWTON omtrent de afkoeling aan te nemen; daar het verschil in temperatuur van het water des calorimeters met de temperatuur der omgeving hoogstens 3^o bedroeg, kon DESPRETZ de wet zonder eene groote fout te begaan aanwenden; enkele malen echter wendde hij ook de compensatiemethode van RUMFORD^{*} aan, welke daarin bestaat, dat men door eene voorloopige proef bepaalt, hoeveel graden het water ongeveer in temperatuur zal stijgen, en daarna zorgt, dat het bij het begin der proef zooveel graden onder de temperatuur der omgeving is als het na de proef zich daarboven zal verheffen. Men kan, zoo handelende, binnen zekere grenzen aannemen, dat de afkoeling gedurende het tweede gedeelte der proef gecompenseerd zal zijn door de warmte, gedu-

rende het begin der proef aan de omgeving ontleend.

DESPRETZ gaf zich veel moeite, om zuivere koolstof te verkrijgen: hij gebruikte daartoe suiker en verkreeg eene glanzende, zeer moeielijk brandende kool, die geen 0,00002% waterstof bevatte.

Later (1827) heeft DESPRETZ ¹⁾ deze onderzoeken hervat en zelfs metalen in zijn calorimeter verbrand. Hij vond, dat bij verbinding met 1 gram zuurstof ontwikkeld werden door

waterstof	2578°
koolstof	2967°
ijzer	5325°

voor phosphorus, zink en tin vond hij nagenoeg hetzelfde als voor ijzer. Deze resultaten zijn echter door latere onderzoekers met beter ingerichte werktuigen in hooge mate onjuist bevonden.

Door DULONG zijn uitgebreide onderzoeken omtrent verbrandingswarmten volbracht. Ook hij werd evenals DESPRETZ daartoe vooral geleid door zijne studiën omtrent de dierlijke warmte; doch DULONG stierf voor hij zijne onderzoeken die reeds voor geruimen tijd een zekeren graad van voltooiing bereik hadden, openbaar had gemaakt. Van dit voor de wetenschap schadelijk uitstel heeft men later de waarschijnlijke oorzaak kunnen aanwijzen. HESS schreef

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 2^e Série. t. 37 p. 180. Pogg. Ann. Bd. 12. S. 519

aan ARAGO, dat DULONG hem, toen hij in 1837 te Parijs was, mondeling eenige resultaten had medegedeeld, welke deze uit zijne onderzoekingen meende te mogen afleiden; hierdoor werd ARAGO aangespoord, om onder de nagelaten papieren van DULONG naar een verslag zijner proefnemingen te zoeken en werkelijk vond hij eene lijst van uitkomsten door DULONG verkregen. Deze uitkomsten weken zeer van die der vroegere onderzoekers af, en vooral was het verschil voor de waterstof aanmerkelijk. LAVOISIER had namelijk gevonden, dat bij het verbranden van 1 gram waterstof tot water ontwikkeld werden 23400 warmteëenheden; volgens DULONG daarentegen moest dit getal op ongeveer 34600 gebracht worden. Dit groote verschil was nu niet slechts van belang voor de schei- en natuurkunde maar ook voor de physiologie, met name voor de oplossing van het vraagstuk van den oorsprong der dierlijke warmte; hierom schijnt het vooral geweest te zijn, dat DULONG steeds geaarzeld heeft, zijne onderzoekingen openbaar te maken; waarschijnlijk had hij zich voorgenomen zijne bepalingen later te herhalen.

De uitkomsten van DULONG zouden voor ons nageenoege geene waarde hebben, zoo men de methode niet kende, waarmede hij die verkregen heeft; — dit toch is in het algemeen voor alle onderzoekingen waar, dat alleen eene nauwkeurige opgave van de gebruikte toestellen, handelwijzen en bijkomende om-

standigheden blijvende waarde aan de geleverde uitkomsten schenken kan. Dan alleen toch kan men een oordeel vellen over de waarschijnlijkheid, of een gevonden grootheid binnen zekere grenzen juist is, dan alleen ook is het mogelijk latere onderzoekingen en uitkomsten dienstbaar te maken aan het verbeteren van vroeger verkregen resultaten. De waarheid hiervan springt in het oog, doch, schoon elk haar toestemt, wordt gedurig in strijd met dit eenvoudig beginsel gehandeld.

De uitkomsten dan, door DULONG verkregen, hebben waarde ook nog voor onzen tijd behouden, doordien CABART, die DULONG bij zijne proefnemingen had ter zijde gestaan, eene uitvoerige beschrijving van den calorimeter en van de wijze, waarop daarmede geëxperimenteerd werd, heeft gegeven ¹⁾.

De toestel van DULONG komt in beginsel geheel overeen met dien van DESPRETZ, doch de verschillende deelen zijn beter ingericht; zoo kan men bij den calorimeter van DULONG de eindtemperatuur der gasvormige verbrandingsproducten bepalen, hetgeen bij de proefnemingen van DESPRETZ niet mogelijk was; zoo is de deksel van den calorimeter luchtdicht sluitend gemaakt doordien deze in den gootvormigen bovenrand past, welke met kwik gevuld is.

De gassen die in de verbrandingskamer stroomden,

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série t. 8. p. 183. Pogg. Ann. Bd. 45. S. 462.

om zich daar met zuurstof te verbinden, vloeiden uit eene opening die grooter of kleiner gemaakt kon worden, naarmate het gas, waarmede men experimenteerde meer of minder gemakkelijk brandbaar was; omtrent de verbranding van vloeistoffen bestaat eenige twijfel, vooral wat de wijze van aansteken betreft; metalen werden in poedervorm genomen (behalve ijzer, dat in spiraalvorm gebruikt werd) en in een koperen of platina vaasje verbrand. Om kool te verbranden werden cilinders die in scherpe kegels uitliepen aan den top gloeiend gemaakt en daarna snel in de zuurstof van de verbrandingskamer gedompeld. Ten einde het verlies door straling enz. zooveel mogelijk te ontgaan, werd de Rumfordsche compensatiemethode gebruikt.

De uitkomsten van DULONG wijken, zooals gezegd is, dikwijls aanmerkelijk van die zijner voorgangers af. Zoo geeft RUMFORD voor de warmte, ontwikkeld door de verbranding van alcohol (1 gram 0) 6195 cal., DULONG daarentegen 6962, van olijsolie RUMFORD 9044, DULONG 9862 enz.; het grootste verschil bestaat echter zooals reeds gemeld is bij waterstof; de uitkomst van DULONG is door de latere onderzoekingen van JOULE, ANDREWS en FAVRE en SILBERMANN dagenoeg volkomen bevestigd. ¹⁾

JOULE ²⁾ heeft (1842) eenige bepalingen van ver-

¹⁾ Zie nog EBELMEN in Pogg. Ann. Bd. 52. S. 118 of Comp. Rend. t. 11.
D. 210

brandingswarmten (H, Zn, Fe, K) in een' eenvoudigen toestel, bestaande uit twee in elkander geplaatste glazen vaten, waarvan het binnenste met zuurstof werd gevuld en voor verbrandingskamer diende, verricht. Het buitenste vat met water voorzien vervulde de rol van calorimeter.

In Maart 1845 zond THS. ANDREWS, eene verhandeling aan de Académie des Sciences, waarin hij zijne onderzoekingen betreffende de warmteontwikkeling bij de verbinding van verschillende lichamen met zuurstof en chloor mededeelde ¹⁾.

De toestellen voor deze proefnemingen gebruikt en de methode daarbij gevolgd verschilden in vele opzichten van die, waarmede DESPRETZ, DULONG en JOULE hunne bepalingen hadden verricht.

Om de verbandingswarmte van gassen te bepalen, werden deze met de tot de verbranding noodige zuurstof in een cilindrisch koperen vat gebracht, hetgeen in een ruimer vat, met water gevuld, was opgehangen; dit laatste vat was nog weder in twee om elkander liggende cilinders besloten en de buitenste van deze was met een deksel voorzien, die gesloten zijnde, geene beweging der verschillende deelen van den toestel ten opzichte van elkander toeliet; de buitenste cilinder was bovendien om eene as loodrecht door het midden zijner as van figuur gericht draai-

¹⁾ Phil. Mag. 3^e Series. vol. 32. p. 321. Pogg. Ann. Bd. 75. S. 27.

baar, zoodat men door aan eene kruk te draaien, den geheelen apparaat in eene snelle rotatie kon brengen.

In den binnensten cilinder bevond zich een platinadraad en dezen door een' galvanischen stroom gloeiend makende ontplofte het mengsel en had alzoo de verbinding plaats; aanstonds werd nu de deksel gesloten en alles gedurende ruim eene halve minuut snel in de rondte gedraaid: de ondervinding leerde, dat dan de ontwikkelde warmte zich overal gelijkmatig verspreid had. Door waarneming van begin- en eindtemperatuur van het water, waarvan de gebruikte hoeveelheid telkens door weging bepaald werd en hij gebruik van de meergenoemde compensatiemethode verkreeg ANDREWS onder andere deze resultaten:

1	gram	H	ontw. bij verbr.	33808	cal.
1	•	CO	» » »	2431	•
1	•	CH ₄	» » »	13108	•

FAVRE en SILBERMANN ¹⁾, die door hunne uitgebreide onderzoekingen wel het meest van alle waarnemers hebben toegebracht tot de kennis van de hoeveelheden warmte, die bij verschillende scheikundige verbindingen ontwikkeld worden, hebben zich ook met onderzoekingen betrekkelijk verbrandingswarmten bezig gehouden.

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 34. p. 357. Liebig's Annalen, Bd. 88. S. 149. L'Institut, t. 12, 13, 14 passim.

Hun watercalorimeter was eene navolging van die van DULONG, doch in zeer vele opzichten nauwkeuriger uitkomsten belovende, doordien r. en s. zooveel mogelijk alle bronnen van fouten bij de samenstelling van hunnen apparaat hadden pogen te vermijden. Een zeer kenmerkend verschil tusschen hunne en de vroegere onderzoekingen bestaat daarin, dat zij de in werking tredende hoeveelheid eener brandstof niet bepaalden door deze, hetzij dan door weging, hetzij voluminometrisch te bepalen, maar dat zij tot de kennis der gebruikte hoeveelheid geraakten door het quantitatief bepalen der verbrandingsproducten; slechts enkele malen moesten zij wegens bijzondere redenen van dezen gestelden regel afwijken; wij zullen zien, dat deze wijze van handelen in het algemeen de voorkeur verdient, en de resultaten daardoor meestal in nauwkeurigheid moeten winnen.

Voor de bepaling der verbrandingswarmte van waterstof, werd de slang, die aan de verbrandingskamer verbonden was, om in andere gevallen de gasvormige producten af te voeren en tot de temperatuur van het water van den calorimeter te doen afkoelen, gesloten, omdat er door de verbranding slechts water gevormd werd, dat zich in de verbrandingskamer condenseerde; de hoeveelheid verbrande waterstof werd nu bepaald door de verbrandingskamer voor en na de proef te wegen; de waterstof en de zuurstof werden aangebracht door eene blaaspomp.

nagenoeg ingericht als later de knalgasbranders van DEVILLE ¹⁾, overigens werd de aanvoer van H en O op het oog geregeld: er was namelijk op de verbrandingskamer eene buis geplaatst, die met eene dikke glasplaat was gesloten; een spiegeltje boven die buis in schuinschen stand bevestigd, liet toe om de verbranding van ter zijde waar te nemen.

Het is hier de plaats niet, om verder in bijzonderheden te treden, aangaande alle en dikwijls vernuftige voorzorgsmaatregelen, door F. en S. aangewend; in een kort overzicht, als dit uit zijnen aard zijn moet, kunnen slechts enkele hoofdkenmerken worden opgegeven, waardoor de verschillende onderzoekingen zich van elkander onderscheiden.

Het duidelijkst blijkt misschien de meerdere voorzorg door F. en S. bij hunne proeven in acht genomen, als men hunne bepalingen van de verbrandingswarmte der koolstof met die van andere waarnemers vergelijkt; het groote bezwaar bij deze bepalingen was de onvolkomen verbranding der koolstof, die, in welken vorm men haar ook aanwendde en hoeveel zuurstof men ook toevoerde nooit volkomen tot CO_2 verbrandde, doch steeds sporen van CO opleverde en dat in veranderlijke hoeveelheden; nu geeft de oxydatie van C tot CO minder warmte dan die tot CO_2 , en derhalve zal men voor de verbrandings-

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 61.

warmte van C tot CO_2 eene te kleine waarde bekomen.

F. en s. ontgingen dezen storenden invloed, door hunne gewone methode om niet de brandstof maar de verbrandings-producten te doseeren.

Zij lieten namelijk de verbrandings-producten eerst door zwavelzuur en vervolgens door U-buizen met kaliumhydraat vloeien, zoodat het gevormde CO_2 werd opgenomen, doch het mogelijk ontstane CO werd doorgelaten; dit kooloxyde-gas met veel zuurstof vermengd, (daar er steeds, zooals gezegd is, eene ruime overmaat van dit gas in de verbrandingskamer stroomde,) werd nu door eene buis geleid, waarin koperoxyde voortdurend gloeiend werd gehouden: hierdoor werd nu CO geheel tot CO_2 verbrand, en dit laatste gas werd dan in een soortgelijk systeem van U-buizen, als waarvan zoo even gesproken is, opgenomen en gewogen.

Uit de gegevens, die men op deze wijze verzamelde, was het dus mogelijk, af te leiden, hoeveel kool oorspronkelijk tot kooloxyde en hoeveel tot koolzuur verbrand was; kende men nu de waarde der verbindingswarmte van C met O tot CO, dan kon men ook de nauwkeurige waarde voor de vorming van koolzuur uit de samenstellende elementen vinden. Nu is echter de genoemde verbindingswarmte niet direct te bepalen, en derhalve bedienden zich F. en s. van een' indirecten weg en van eene redeneering, die in vele

andere dergelijke gevallen gebruikt wordt en, voorzichtig en met oordeel aangewend, ook juiste resultaten oplevert; zij bepaalden namelijk de verbrandingswarmte van kooloxyde tot koolzuur en concludeerden nu:

$$\begin{aligned} & (C, O_2) - (C, O) = (CO, O) \\ \text{of} & \\ & (C, O) = (C, O_2) - (CO, O) \end{aligned}$$

D. i.: de verbindingswarmte voor kool met zuurstof ter vorming van kooloxyde, is gelijk aan het verschil der verbindingswarmten van C en O en van CO en O beiden tot vorming van koolzuur ¹⁾).

Deze vergelijking is overigens een bijzonder geval der meer algemeene:

$$(X^a, Y^b) + (X^a Y^b, Z^c) = (X^a, Y^b, Z^c)$$

d. i. de warmteontwikkeling bij de verbinding van a atomen X, b at. Y, c at. Z tot $X^a Y^b Z^c$ is gelijk aan de som der warmteontwikkelingen van ^{1°} a at. X en b at. Y tot $X^a Y^b$ en ^{2°} van $X^a Y^b$ en c at. Z tot $X^a Y^b Z^c$, of korter: de totale warmte ontwikkeld door het vormen eener verbinding is dezelfde, hetzij dat dit lichaam aanstonds uit zijne elementen ontsta, hetzij het indirect met tijdelijke vorming van tusschenleden (hier kooloxyde) gevormd worde.

¹⁾ Deze notatie is afkomstig van THOMSEN en even duidelijk als eenvoudig. Zie Pogg. Ann. Bd. 88. S. 349, en hiervoor, de inleiding.

Op deze grondstelling kom ik later meer uitvoerig terug.

De bepaling der verbindingswarmte van CO en O tot CO₂ had wegens de moeilijke brandbaarheid van CO eigenaardige bezwaren, welke F. en S. overwonnen door de kooloxyde met waterstof te vermengen ¹⁾, waarvan de verbindingswarmte bekend was.

Men had nu in eene vergelijking van den vorm $p(C, O_2) + q(C, O) = t$, bekend: 1° p en q , de hoeveelheden koolstof respectievelijk tot koolzuur en tot kooloxyde verbrand, door weging der kalibuizen bepaald, en in aequivalenten aangeduid, 2° t het waargenomen totale aantal warmte-eenheden, en als onbekenden (C, O_2) en (C, O) , die echter door de vergelijking

$$(C, O) = (C, O_2) - (CO, O)$$

verbonden zijn, waarin (CO, O) , de verbindingswarmte van kooloxyde met zuurstof, door de zoeven genoemde proeven bekend is geworden.

F. en S. merken nog op, dat men deze afzonderlijke bepaling van (CO, O) niet behoeft; daar het kooloxyde bij twee achtereenvolgende proefnemingen niet in dezelfde verhouding ontstond, had men door eene tweede bepaling eene tweede vergelijking:

$$p'(C, O_2) + q'(C, O) = t'$$

waarin p' , q' , t' bekend zijn en verschillen van p , q en t ,

¹⁾ Comp. Rend. Mai 1845.

zoodat men uit deze beide vergelijkingen de twee onbekenden kan berekenen; men merke echter op, dat, als bij de twee bepalingen de verhouding tusschen de volkomen en de niet volkomen verbrande koolstof weinig verschilt, men ook geene goede uitkomst kan verwachten.

Bovendien schijnt het mij toe, dat bezwaarlijk juiste resultaten kunnen verwacht worden van eene wijze van bepaling, waarin een der voornaamste gegevens, is *het verschil tusschen de fouten bij twee achtereenvolgende bepalingen* eener andere grootheid, hoe goed dan ook die fouten mogen bepaald zijn; men besluit hier van een klein getal tot een groot en de fout, bij de bepaling van het kleine getal begaan, kan eene groote onzekerheid in de waarde van het gezochte getal geven; de fouten gaan sterk vergroot over op het eindresultaat: zulk eene methode kan slechts onder zeer bijzondere omstandigheden goede vruchten opleveren.

In het algemeen is er een bezwaar tegen de nauwkeurigheid der verbrandingswarmten naar F. en S. in te brengen, dat wel is waar misschien niet te overwinnen is, doch naar mij voorkomt niet duidelijk genoeg op den voorgrond is gesteld; het bestaat daarin, dat men telkens van een vooraf gevonden getal gebruik moet maken tot het vinden van een analoog getal voor een ander lichaam; daarom geloof ik ook niet, dat F. en S. reden hadden om naar aan-

leiding hunner van elkander afwijkende uitkomsten bij de verbranding van diamant te vragen of de diamanten soms *thermophosphorescent* zijn, c'est-à-dire le diamant conserverait-il la chaleur, à la manière dont les corps phosphorescents conservent la lumière? ¹⁾ Hoe toch heeft men de verbrandingswarmte des diamants bepaald?

Men heeft hem verbrand, doch kon dit slechts doen door eene hoeveelheid houtskool tevens te verbranden; men woog overigens de diamant tot op een 20^{ste} milligram, en plaatste hem toen op houtskool » pesant environ 1.5 gr.» Daar nu volgens vorige proeven 1 gr. houtskool bij verbranding tot $C O_2$ 8080.1 cal. ontwikkelt, zoo brengen 1.5 gr. ongeveer 12120 cal. voort; nu vond men voor de verbrandingswarmte van den diamant bij twee verschillende proeven voor 1 gram: 7770.1 en 7878.7 cal. Verschil dus 108.6 cal.

Over dit verschil verwonderen zich F. en S., maar men moet bedenken, dat (aannemende dat bij elke proef ongeveer 1 gr. verbrand werd, hetgeen waarschijnlijk is, daar er voor 2 proeven 2 gram gebruikt werden) de direct waargenomen calorïen ongeveer 19890.1 en 19998.7 moeten geweest zijn; het verschil 108.6 blijkt dus nagenoeg een 200^{ste} van de waarde der waargenomen hoeveelheid te bedragen

¹⁾ t. a. p. p. 425.

een verschil, zeker niet groot genoeg, om met waarschijnlijkheid aan iets nieuws, aan thermophosphorescentie of iets anders toegeschreven te worden; het is niet anders dan eene fout, te meer begrijpelijk, daar de diamanten, althans stellig bij de eene proef, niet volkomen verbrandden; bedenkt men verder nog, dat de bepaling van (C, O_2) berust op de bepaling van (CO, O) , dat deze bepaling moeilijk was en men daarom de verbindingswarmte (H_2, O) moest te hulp roepen, dan ziet men, dunkt mij, gemakkelijk in, dat het misschien onmogelijk maar niettemin wenschelijk geweest ware, dat de verbrandingswarmten meer onafhankelijk van elkander waren bepaald geworden.

De overige bepalingen van FAVRE en SILBERMANN zijn ook meer of min aan dergelijke bedenkingen onderhevig; zij hebben zeer vele stoffen met hunnen verbrandingscalorimeter onderzocht, doch voor wij over de verkregen resultaten het een en ander in het midden brengen, moeten we even naar ANDREWS terugkeeren en zijne proeven over verbrandingswarmten van vaste lichamen en vloeistoffen kortelijk bespreken.

De calorimeter voor deze bepalingen gebruikt ¹⁾ had grootere afmetingen, dan die, welke voor verbranding van gassen gebezigd werd, ook was hij

¹⁾ Phil. Mag. 3^d Series. vol. 32. p. 327. Pogg. Ann. Bd. 75. S. 35.

niet draaibaar, zoodat de menging van het water in den calorimeter op eene andere wijze moest verkregen worden; ANDREWS richtte het zoo in, dat de verbrandingskamer tevens als middel om te roeren diende; deze verbrandingskamer werd bij het begin der proef met zuurstof gevuld, terwijl het ontbranden der zelfstandigheid door een' gloeienden platina-draad werd bewerkt.

Daar deze proeven gewoonlijk ongeveer 15 m. duerden werd door voorloopige proefnemingen de waarde der correctie bepaald, die men wegens verlies van warmte door straling in rekening moest brengen; niettemin werd tevens de compensatiemethode aangewend.

Bij zijne bepaling van de grootheid (C, O_2) bemerkte ook hij, dat niet alle kool tot koolzuur maar ook een gedeelte tot kooloxyd werd gebracht, en daar hij niet zo als F. en S. de verbrandings-producten bepaalde, maar vooraf de te verbranden stof woog, moest hij ook na de proef de overgebleven koolstof wegen, want geheel verbranden deed de kool, ondanks de groote overmaat van zuurstof niet. De uitkomst van ANDREWS was dan ook, zooals te verwachten was, kleiner dan die van F. en S.; want terwijl de laatsten 8086,0 cal. vonden, was de uitkomst van genen, als midden uit 8 proeven 7678 cal., voor de verbranding van 1 gram koolstof, onder den vorm van houtskool, tot koolzuur. De overige uitkomsten van ANDREWS ko-

men tamelijk wel overeen met die van FAVRE en SILBERMANN.

1 gram		F. en S.		A.	
H	ontwikkelt	34462	cal.	53808	cal.
CO	"	2403	"	2413	"
(nat.) S	"	2261	"	2307	"

Uit de onderzoeken van F. en S. leidt men vooreerst het zeer belangrijke besluit af, dat dezelfde lichamen verschillende hoeveelheden warmten bij hunne verbranding ontwikkelen, wanneer ze zich in verschillende moleculaire of allotropische toestanden bevinden. Deze uitkomst was te voorzien, als men bedenkt, dat het overgaan van een lichaam van den eenen in den anderen toestand gewoonlijk met warmteverschijnselen vergezeld gaat; zoo b. v. gaan de prismatische zwavelkristallen onder warmteontwikkeling in octaëdrische kristallen over, Arragoniet wordt door verwarming in IJslandsch spaath omgezet, geel kwikjodid (joodkwiksilver) gekristalliseerd in rhombische kristallen gaat met warmteontwikkeling in roode kristallen behorende tot het tetragonale stelsel over¹⁾, enz.

In het algemeen speelt de warmte eene groote rol bij de allotrope en ook bij de isomeere lichamen.

Bij de laatsten hebben F. en S. dan ook iets dergelijks gevonden: isomeere lichamen, ofschoon pro-

¹⁾ WEBER Pogg. Ann. Bd. 100. S. 127. Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 55. p. 123.

entisch ofkomen dezelfde samenstelling hebbende, ontwikkelen toch niet bij verbranding dezelfde hoeveelheid warmte.

Even zoo nu te noemene stoffen: γ . en δ . vormen

$C_2 H_4$	etiëmakend gas	11857.
$C_5 H_{10}$	Amylen	11419.
$C_{10} H_{20}$	Paramylen	11503.
$C_{11} H_{22}$	11362.
$C_{12} H_{24}$	Ceten	11055.
$C_{20} H_{40}$	Metamylen	10928.

Laat men nu hiervan $C_2 H_4$ buiten rekening, dan kan dit als gasvormig niet direct met de overige lichamen, die vloeibaar zijn, kan worden vergeleken, dan volgt uit deze getallen, dat voor elke molecule $C_2 H_4$ die in de aangestelde molecule $C_n H_m$ wordt opgenomen, de verbrandingswarmte van 1 gr. de verbranding 37.48 cal. daalt. Zoo beweren γ . en δ . mij schijnt het echter toe, dat wanneer deze of een dergelijke wet werkelijk bestaat, haar aanwezigheid door deze bepalingen niet voldoende is aangetoond, de meeste dier getallen rusten op slechts ééne enkele bepaling en om aan te wijzen, dat men door een andere combinatie der getallen van γ . en δ . even zoo goed daaruit kan afleiden, dat de genoemde wet niet bestaat, diene het volgende.

Neemt men $C_{10}H_{20}$ en $C_{20}H_{40}$, dan komt er voor de vermindering voor elke CH_2 , 37.5, zooals het behoort, maar kiest men $C_{11}H_{22}$ en $C_{16}H_{32}$ dan vindt men 41.6, terwijl men door C_5H_{10} en $C_{10}H_{20}$ te beschouwen 23.2 verkrijgt; waar zulke afwijkingen bestaan (ruim 38% van de absolute waarden) mag men, dunkt mij, niet tot eene wet besluiten, veel minder nog, daaruit gevolgtrekkingen gaan afleiden.

Iets anders is het, wanneer men de gevonden waarden herleidt, zoodat ze betrekking hebben op eene molecule der stoffen. — Doet men dit voor de bovengenoemde koolwaterstoffen dan komt er als middental voor de intrede van elke CH_2 eene *vermeerdering* der verbrandingswarmte van:

151200 cal.

de meest hiervan afwijkende waarden zijn:

145900 en 156600,

d. i. slechts ruim 3.5%.

Voor *vele* andere reeksen van verbindingen gaat dezelfde wet waarschijnlijk door; zoo hebben we:

	1 mol. geeft door verbranding:	Verschillen voor elke CH_2
Methylalcohol . .	$C_1 H_4 O$ 127370	145610
Aethylalcohol . .	$C_2 H_6 O$ 272980	147900
Amylalcohol . . .	$C_5 H_{12} O$ 716690	160960
Cetylalcohol . . .	$C_{16} H_{34} O$ 2487200	

	1 mol. geeft door verbranding:	Verschillen voor elke $C H_2$.
Mierenzuur	$C_4 H_2 O_2$ 106190	104120
Azijnzuur	$C_2 H_4 O_2$ 210310	145315
Boterzuur	$C_4 H_8 O_2$ 496940	159840
Valeriaanzuur . .	$C_5 H_{10} O_2$ 656780	157110
Margarinezuur . .	$C_{16} H_{32} O_2$ 2585020	187240
Stearinezuur . . .	$C_{18} H_{36} O_2$ 2759500	

Bij mierenzuur en azijnzuur bestaat een belangrijk verschil van het bovengenoemde middental, zoo ook bij de beide laatstgenoemde zuren. — BERTHELOT schrijft dit bij stearinezuur toe aan eene vermoedelijke onzuiverheid, daar deze stof ten tijde dat F. en S. hunne proeven verrichtten nog niet nauwkeurig bekend was. ¹⁾

Uit de proeven van DULONG had men de gevolgtrekking gemaakt, dat de verbrandingswarmte eener verbinding dezelfde was als de som der hoeveelheden warmte, die de bestanddeelen der verbinding, als ze op zichzelve verbrand werden, zouden opleveren; deze wet is door de proeven van FAVRE en SILBERMANN geheel omvergeworpen en is ook in strijd met het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen; overigens hangt de verbrandingswarmte, behalve van de samenstelling der lichamen, ook van de onderlinge groepeeringswijze der atomen af.

Behalve de directe bepaling van verbrandingswarmten door eigenlijke verbranding (*sensu strictiori*) heeft

¹⁾ Zie Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série t. 6. p. 342.

men ook nog van zeer vele lichamen de verbrandingswarmten (*sensu latiori*) langs indirecten weg bepaald; hierop, evenals op het belang, dat er in de kennis der verbrandingswarmten gelegen is voor het leeren kennen van andere verbindingswarmten en eenige thermochemische verschijnselen, kom ik later terug.

Men zou de vraag kunnen opperen of men bij bepalingen van verbindingswarmten door verbranding deze wel zuiver verkrijgt, daar er meestal eene groote hoeveelheid licht bij ontwikkeld wordt en voor deze lichtontwikkeling arbeid moet verbruikt worden. Ofschoon deze bedenking misschien reeds geheel bestreden zou kunnen worden, door de opmerking, dat de verbranding in ondoorschijnende vaten geschiedde (behalve bij *JOULE*), zoo kan men echter nog tot volkomene overtuiging aan de proeven van *THOMSEN* betreffende het mechanische *aequivalent* van het licht herinneren ¹⁾, die, ofschoon ze wel niet als eigenlijk *quantitatieve* bepalingen mogen beschouwd worden, echter bewijzen, dat het verlies aan warmte, daardoor teweeggebracht, al zeer gering moet zijn; hij komt toch o. a. tot het besluit, dat de geheele warmteontwikkeling door het scheikundig proces bij eene gasvlam voorkomende, ongeveer duizendmaal zoo groot is, als de warmte, die als licht daarbij optreedt.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 125. S. 348.

Ook JOULE heeft deze bron van onnauwkeurigheid onderzocht en bevonden dat de invloed daarvan niet dan uiterst gering kan zijn ¹⁾).

Wat de onderzoekingen betreffende verbrandingswarmten aangaat, volbracht door DAURIAC en SAHUQUIÉ, hieromtrent zijn mij geene bijzonderheden bekend; DAGUIN geeft eene beschrijving en afbeelding van den gebruikten toestel in zijn *Traité de Physique* t. 2. p. 484.

CHLOORVERBINDINGEN.

Na de behandeling van de verbrandingswarmten meen ik de geschikte plaats gevonden te hebben, om eenige bepalingen te vermelden van warmtewerkingen, die men bij directe verbinding van daartoe vatbare lichamen met chloorgas heeft waargenomen, vooral daar de voor deze bepalingen aangewende methoden nagenoeg volkomen overeenstemmen met die bij de proeven over verbrandingswarmte (in O) gevolgd.

ANDREWS ²⁾ werkte met droog Clgas in zijnen reeds vermelden calorimeter voor gassen; — de zelfstandigheid die met Cl zou verbonden worden werd in een uit dun glas bestaand, toegesmolten bolletje in de verbrandingskamer gebracht, die daarna met droog

¹⁾ Phil. Mag. 3^d Series. vol. 22. p. 207.

²⁾ Phil. Mag. 3^d Series. vol. 32. p. 426. Pogg. Ann. Bd. 75. S. 244.

chloorgas werd gevuld; door een' stoot werd nu het bolletje gebroken en de toestel ruim 5^m gedraaid, waarna de verhooging in temperatuur van het water werd waargenomen; voor de verbinding van chloor met potassium werd een koperen vat gebezigd, daar de hitte voor een' glazen cilinder te hevig werd: het gas moest dan zeer zorgvuldig gedroogd zijn, daar het anders op het koper inwerkte.

ANDREWS verrichtte langs dezen weg onderzoekingen omtrent de verbindingswarmten van chloor met kalium, tin, antimonium, arsenicum, kwik, phosphorus, ijzer, zink en koper; bij de twee laatste metalen moest eenig water in de verbindingskamer gebracht worden, daar volkomen droog chloorgas op *Zn* en *Cu* geene werking uitoefent.

ABRIA (1846) ¹⁾ bepaalde naar een niet opgegeven methode de verbrandingswarmte van waterstof in chloor, bij sommige experimenten was het chloorgas droog, bij andere in aanraking met water; hij kreeg in beide gevallen hetzelfde resultaat, zoo hij slechts de oplossingswarmte van chloorwaterstofgas in water in rekening bracht. Ook bepaalde hij langs directen weg (P, Cl_2) en vond voor 1 gr. P 3199 cal., ANDREWS had gevonden 3422 cal.

FAVRE en SILBERMANN ²⁾ bepaalden met hunnen

¹⁾ L'Institut. t. 14. p. 76.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 34. p. 402.

calorimeter voor de verbrandingswarmten nagenoeg op volkomen dezelfde wijze, waarop ze de warmteontwikkeling bij verbinding van waterstof en zuurstof bepaald hadden, hetzelfde voor de vereeniging van waterstof en chloor, en vonden als midden uit 3 bepalingen voor de verbinding van 1 gram H met 35.5 gram Cl: 23783.5 cal. ABRIA had gevonden: 25928 » , hetgeen goed overeenstemt.

Indirecte bepalingen van warmteontwikkelingen bij verbindingen met chloor zal ik later bespreken.

TWEEDE HOOFDSTUK.

VERBINDINGEN NAAR VERANDERLIJKE VERHOUDINGEN.

Alsnu overgaande tot de beschouwing der warmteverschijnselen, die bij verbindingen en ontledingen langs den natten weg plaats vinden, doet zich eene tamelijk natuurlijke verdeeling der stof als van zelve aan ons voor, namelijk in zulke verbindingen die naar veranderlijke verhoudingen zijn samengesteld en in eigenlijke chemische verbindingen, waaronder ik de zoodanige versta, wier bestanddeelen naar de stoechiometrische wetten in vaste (of multiple) verhoudingen voorhanden zijn.

Tamelijk natuurlijk noem ik deze verdeeling in zooverre, dat deze twee soorten van verbindingen werkelijk tamelijk scherp tegenover elkander staan; streng is echter deze indeeling niet: wellicht is dit geene enkele in de geheele natuur.

Onder scheikundige verbindingen naar veranderlijke verhoudingen versta ik die verbindingen, welke een homogeen geheel vormen, zonder dat de stoffen waaruit ze zijn samengesteld in aequivalente hoeveelheden aanwezig zijn, of nauwkeuriger, zonder dat de hoeveelheden der stoffen, die op elkander hebben ingewerkt in eenig eenvoudig verband behoeven te staan tot de atoomgewichten dier stoffen.

Dat deze verbindingen daarom nog niet in alle mogelijke verhoudingen en onder alle omstandigheden in geheel willekeurige hoeveelheden plaats vinden, blijkt dagelijks.

Als een gas in eene vloeistof oplost, kan men niet zeggen, dat er eene bepaalde hoeveelheid van het gas moet worden opgenomen, om een homogeen mengsel te vormen, daarentegen bestaat er wel eene grens, waarboven men de oplossing niet drijven kan; deze maximum-waarde is nu niet onder alle omstandigheden dezelfde: ze wisselt af met temperatuur en drukking; zoo ook voor de oplossing van vaste en vloeibare lichamen in vloeistoffen, enz.

Voor zooverre mij bekend is, zijn er geene proeven genomen omtrent de verschillende oplosbaarheid van vaste stoffen in vloeistoffen onder verschillende drukkingen; toch komt het mij voor, dat dergelijke onderzoekingen wenschelijk waren en misschien belangrijke uitkomsten zouden kunnen opleveren. 't Komt mij waarschijnlijk voor dat een zout, dat bij smelting in

volumen toeneemt, (Phosphas en Hyposulphis Natrii ¹⁾) bij eene hooge drukking minder gemakkelijk, dan bij eene lagere drukking zal oplossen; het omgekeerde zou plaats hebben voor een zout, dat bij smelting in volumen verloor, dit zou bij mindere drukking meer water voor zijne oplossing behoeven, dan bij eene hoogere; of wel eene verzadigde oplossing van een zout der eerste categorie zou hij een verhoogde drukking gedeeltelijk moeten praecipiteeren. Beter zou het nog zijn, niet de vermeerdering van volumen bij smelting, maar bij oplossing als uitgangspunt aan te nemen: ik ken daaromtrent geene bepalingen ²⁾.

a. OPLOSSING VAN GASSEN IN VLOEISTOFFEN.

Quantitatieve bepalingen betreffende de thermodynamische verschijnselen, die bij de oplossing van gassen plaats vinden zijn weinig verricht.

Wanneer er geene chemische verbinding (in beperkten zin, naar stoichiometrische wetten) plaats vindt, wordt er toch bij het oplossen van gassen in vloeistoffen warmte ontwikkeld en dit laat zich lichtelijk verklaren door op te merken, dat het gas door de oplossing zijne eigenschappen als gasvormig lichaam verliest en als deel eener vloeistof optreedt.

¹⁾ Kopp, Liebig's Annalen Bd. 93.

²⁾ Zie echter het naschrift.

FAYRE en SILBERMANN hebben zich bij hunne uitgebreide thermochemische onderzoekingen ook met de bepaling der oplossingswarmten van eenige gassen bezig gehouden. Ze bedienden zich daarbij van den door hen geconstrueerden kwik-calorimeter, die het best gekarakteriseerd wordt door hem een thermometer te noemen, in wiens zeer grooten bol eene buis is „eingestülpt”, waarin men de verschillende reacties, waarvan de thermodynamische werking bepaald moet worden, doet plaats grijpen. ¹⁾

F. en S. strekten hunne onderzoekingen ²⁾ alleen uit over de oplossingswarmten van chloorwaterstofgas, broomwaterstofgas, joodwaterstofgas, zwaveligzuur en ammoniakgas in water; het gas dat men onderzocht werd door eene buis met fijn uitgetrokken punt tot in het water geleid, dat in het proefbuisje bevat was; hier werd dan een gedeelte door het water opgenomen, doch het overigē ging in bellen door het water heen en werd afgevoerd door eene tweede buis met eene fijne opening, die nevens de andere door de stop, die het proefbuisje sloot, gestoken was. De meerdere of mindere snelheid van het gas, dat steeds in volkomen drogen toestand werd aangewend, werd geschat en geregeld naar de kracht van het geluid (le sifflement), waarmede het uit de afvoerende

¹⁾ Eene uitvoerige beschrijving van dezen toestel vindt men Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 36. p. 33.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 37. p. 410.

buis stroomde; deze opgave is voor ons van gewicht, daar ze ons aanwijst, dat het gas met eene tamelijk groote snelheid moet hebben doorgestroomd.

Bij H Br en H J was de proef iets anders ingericht; de buis, die gas aanvoerde, eindigde niet met eene fijne opening in de vloeistof, maar met een' wijden mond even boven de oppervlakte.

Men liet nu een gas eenigen tijd door of over het water van het proefbuisje vloeien en bepaalde de rijzing van de kwikzuil door de schaal van den calorimeter, waaruit dan het aantal afgegeven kaloriën bekend werd; om nu te weten, hoeveel gas opgelost was geworden, werd het proefbuisje vóór en ná de proef gewogen; op deze wijze werden als middentalen uit drie goed overeenstemmende waarnemingen voor de oplossing in water gevonden van

1 gram H Cl	449.6 cal.
» H Br	235.6 »
» H J	147.7 »
» S O ₂	120.4 »
» N H ₃	514.5 »

Over de nauwkeurigheid dezer bepalingen laat zich het volgende in het midden brengen.

F. en s. bezigden steeds zorgvuldig gedroogde gasen en dit moesten ze ook wel doen, daar ze anders in het bezwaar vervielen, dat door de gasen water in de proefbuis zou gevoerd worden, dat dan bij

het wegen ná de proef ook zijn gewicht in de schaal zou leggen en tot valsche besluiten zou aanleiding geven. Zij schijnen er echter niet aan gedacht te hebben, dat droog gas juist eene fout in tegenovergesteld zinn moet aanbrengen, of ze hebben gemeend, dat dit geen merkbaar verschil zou kunnen geven.

Het droge gas strijkt (voor zoover het niet opgelost wordt) door of over het water en moet noodzakelijk water uit de proefbuis wegvoeren; hierdoor ontstaan twee bronnen van fouten, vooreerst wordt warmte gebonden door de verdamping van het water: men vindt dus, *ceteris paribus*, het aantal ontwikkelde calorïën te klein, en ten tweede weegt men de buis met minder water dan vroeger, de hoeveelheid opgelost gas wordt te klein aangenomen, en de gevonden hoeveelheid warmte over te weinig gas berekend: men vindt dus, *ceteris paribus*, het aantal calorïën voor 1 gr. opgelost gas te groot. De beide fouten werken dus in tegenovergesteld zinn op het eindresultaat; of ze daarom elkaâr nagenoeg opheffen is eene andere vraag, die niet voldoende kan opgelost worden, daar F. en S. den duur hunner proeven, de hoeveelheid doorgevoerd gas, de snelheid van instroomen (daarvan afhankelijk) en meer andere bijzonderheden volstrekt niet hebben opgegeven, waar— door het niet mogelijk is, om na te gaan, hoe groot de fouten hebben kunnen zijn, door de bovengenoemde oorzaken teweeggebracht. Ten einde mij ech—

ter te overtuigen dat de fouten zelven niet onmerkbaar waren deed ik een paar proeven met lucht, die over zwavelzuur gedroogd was, en liet deze op de wijze, als f. en s. dit met de door hun onderzochte gassen gedaan hebben door het met lucht verzadigde water van het proefbuisje stroomen.

Twee achtereenvolgende bepalingen gaven de volgende uitkomsten.

1. Droge lucht *door* het water heen.

Duur der proef 10^m; doorgestroomde lucht 6 cub. palm.

Daling kwikzuil 6 mm.

Temp. calorimeter 10.7. Temp. gazometer 10.6 C.

2. Droge lucht *door* het water heen.

Duur der proef 10^m; doorgestroomde lucht 7.7 c. p.

Daling kwikzuil 8.5 mm.

Temp. calorimeter 10.7. Temp. gazometer 10.6.

Daar de gazometer eene iets lagere temperatuur had dan de calorimeter werd de proef onder gunstiger omstandigheden herhaald.

3. Droge lucht *door* het water heen.

Duur der proef 14^m; doorgestroomde lucht 11.1 c. p.

Daling kwikzuil 14.3 mm.

Temp. gazom. en calorim. 10.5.

Om na te gaan, of de hoeveelheid water door het gas meêgevoerd weegbaar was, werd de lucht uit het proefbuisje stroomende door eene buis (a) met chloorcalcium geleid, die vooraf gewogen was.

Men vond deze resultaten:

1. Duur der proef 15^m; doorgestroomde lucht 9.9 cp.
 Vóór de proef woog de buis (a) met Ca Cl₂ 55.888 gr.
 Ná de proef 55.990
 alzoo is zij 0.102 gram in gewicht toegenomen.

2. Duur der proef 15^m; doorgestroomde lucht 10.75 cp.; de buis (a) weegt: 56.090; toename: 0.1 gr.

3. Duur der proef 15^m; doorgestroomde lucht 10 cp.; de buis (a) weegt: 56.191; toename: 0.101 gr.

Ofschoon dus de buis (a) eene zeer merkbare gewichtstoename ondervonden had, scheen het nog twijfelachtig of deze vermeerdering in gewicht werkelijk toegeschreven moest worden aan water door de doorgestroomde lucht uit de proefbuis medegevoerd: het was ook mogelijk, dat de lucht bij haren doorgang door twee woulsche flesschen met geconcentreerd zwavelzuur en eene chloorcalciumbuis niet volkomen droog geworden was.

4. Duur der proef 25^m; Doorgestroomde lucht 1.87 cp.; de buis (a) weegt: 56.195; toename: 0.004 gr.

Deze uitkomst leert, dat de gewichtstoename, voortvloeiende uit het niet volkomen droog zijn der lucht bij hare intrede in de proefbuis stellig zeer gering is, ten opzichte der vermeerdering in gewicht, welke haren grond vindt in water, door den luchtstroom uit de proefbuis medegevoerd.

5. Droge lucht stroomende *over* het water in de proefbuis (als bij H Br en H J).

ze door klemkranen, die meê in de tarra begrepen waren, van de buitenlucht afgezonderd gehouden.

De temperatuur bij deze proeven was ongeveer 11° C.

Nog een enkel woord over het gewicht, dat ik aan de bovengemelde uitkomsten meen te moeten hechten. Wat de getallen als quantitatieve waarden betreft, is die waarde uiterst gering: ze stellen in het minst de fouten niet voor, die f. en s. bij hunne bepalingen gemaakt hebben; die fouten zijn, en wel vooral die, welke betrekking heeft op verlies in gewicht door medevoering van water stellig veel kleiner geweest, dan men uit bovenstaande getallen zou afleiden: vooreerst duurden de proeven korter en ten andere stroomde het gas waarschijnlijk langzamer door, voor zooverre men een oordeel uit de capaciteit van hunnen kwikgazometer kan opmaken.

De bovengemelde getallen zouden ook reeds slechts eene kleine fout in de uitkomsten van f. en s. aangeven en derhalve komt men tot het besluit, dat de door hen gegeven waarden waarschijnlijk weinig van de ware verschillen. Hadden zij meer bijzonderheden gegeven, dan zou men door proefneming en redeneering de grootte hunner fout eenigszins kunnen bepalen.

Slechts nog eene opmerking. F. en s. nemen bij

deze bepalingen en dus ook bij die, betreffende chloorwaterstof en ammoniak, stilzwijgend aan, dat dezelfde hoeveelheid warmte zal ontwikkeld worden, door de eerste molecule gas, die oplost, als door de tweede en de volgende.

Dit nu is niet waarschijnlijk: als men eene geconcentreerde oplossing van zoutzuur verhit, gaat gasvormig H Cl uit de vloeistof, totdat men een bepaalden graad van concentratie bereikt hebbende (die echter van temperatuur en drukking eene functie is) water en zoutzuurgas te zamen in gasvorm ziet overgaan. Heeft men omgekeerd eene zeer verdunde oplossing van H Cl , dan gaat door verwarming eerst water als damp weg, totdat dezelfde graad van concentratie bereikt zijnde de beide stoffen weder gezamenlijk gas worden.

Dit wijst op eene innigere verbinding van een gedeelte H Cl , waarbij waarschijnlijk meer warmte vrij wordt, dan voor het overige zoutzuurgas. Iets dergelijks geldt ook voor de ammoniak.

b. MENGING VAN VERSCHILLENDE VLOEISTOFFEN MET
ELKANDER.

Wanneer men twee verschillende vloeistoffen bij elkander voegt zijn de verschijnselen die men waarneemt zeer verschillend, en wel afhankelijk van den aard der vloeistoffen, van de betrekkelijke hoeveelheid waarin ze aanwezig zijn, van temperatuur, enz.

Dikwijls ontstaat er bij de vermenging van twee vloeistoffen eene chemische verbinding naar vaste verhoudingen: deze sluiten we voorloopig zooveel mogelijk van onze beschouwing uit; daar er echter niet altijd eene scherpe grens te trekken is tusschen de bindingen naar vaste en die naar veranderlijke verhoudingen en daarbij beide soorten van bindingen somtijds gelijktijdig optreden, zoo zullen wij ook in deze afdeeling nu en dan die naar vaste verhoudingen ontmoeten.

Bij de vermenging van twee vloeistoffen, die niet chemisch op elkander inwerken, bestaat toch dikwijls eene moleculaire aantrekking tusschen de deeltjes; zoodat een homogeen geheel geboren wordt, ondanks het verschil in specifisch gewicht der beide vloeistoffen, dat weër bij menging van andere vloeistoffen (b. v. olie en water) de overhand heeft. Zulk een homogeen geheel ontstaat dan somtijds onder ontwikkeling, somtijds onder opslorping van warmte, doch eene meer nauwkeurige beschouwing van hetgeen gebeurt, doet ons gemakkelijk inzien, dat beide werkingen steeds plaats vinden, en men het verschil van beide als eindresultaat waarneemt; dit resultaat is dan eene absorptie of eene evolutie van warmte, naarmate de geheele opslorping of de geheele ontwikkeling de overhand had.

De warmteontwikkeling vindt haren oorsprong in de moleculaire aantrekking van de deeltjes der ver-

schillende vloeistoffen ten opzichte van elkander (adhaesie) en de warmteabsorptie heeft plaats, doordien inwendige arbeid in het mengsel verricht wordt door het gedeeltelijk overwinnen der moleculaire aantreking der deeltjes van elke vloeistof onderling (cohaesie). Wordt er tevens eene eigenlijke scheikundige verbinding gevormd, dan heeft de warmteontwikkeling doorgaans in sterke mate plaats.

WARMTEONTWIKKELING BIJ HYDRATATIE VAN ZUREN EN BASES.

a. *Zwavelzuur-hydratatie.*

De onderzoekingen betreffende de warmteontwikkeling bij hydratatie van zwavelzuur zijn zoo menigvuldig, dat men deze niet ongepast de lievelingsstudie der thermochemici zou kunnen noemen. Bijna allen, die zich met eenigszins uitgebreide onderzoekingen op het gebied der thermochemie hebben bezig gehouden, hebben ook eene bijzondere aandacht aan dit punt gewijd.

Hess ¹⁾ was de eerste, die een stelselmatig onderzoek hieromtrent bekend maakte, daar ik nog meer malen van de onderzoekingen van dezen ijverigen waarnemer zal moeten gewagen is het misschien niet overbodig, hier in algemeene trekken aan te

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 47. S. 210.

geven, langs welken weg en met welk werktuig hij zijne proeven deed.

Zijne eerste proeven ¹⁾ bestonden eenvoudig daarin, dat hij zwavelzuur van een' bepaalden graad van concentratie met eene groote overmaat van water vermengde en door een' thermometer de temperatuursverhooging waarnam; zelf inziende, dat deze overigens zeer eenvoudige handelwijze te veel aan toevallige fouten was blootgesteld en daarenboven eene aanzienlijke verbetering voor de warmte-capaciteit van het gevormde mengsel en voor straling behoefde, nam hij zijne toevlucht tot eenen water-calorimeter, het voornaamste gedeelte van dit werktuig was een koperen horizontaal liggende cilinder, welke door middel eener kruk om zijne as kon gewenteld worden; aan de buitenzijde des cilinders waren schoepen aangebracht, waardoor het water, dat zich om deze verbindingskamer bevond, gemengd en alzoo de ontwikkelde warmte gelijkmatig verdeeld werd; een thermometer gaf de temperatuur van dit water aan, terwijl het geheel nog in eene bordpapieren kast besloten was, ten einde warmtestraling en kleine temperatuurswisselingen der omgeving minder schadelijk te maken; daarenboven wendde HESS de Rumfordsche compensatie-methode aan. Wilde hij nu eene proef met den toestel verrichten, dan werd de cilinder tot zekere

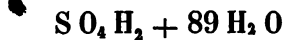
¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 50. S. 385. Ann. de Ch. et de Ph. 2^e Série. t. 75 p. 20. Phil. Mag. 3^d Series. vol. 19. p. 28.

bovendien vond GRAHAM, dat een mengsel bestaande uit



bij verdere vermenging met water nog warmte ontwikkelde.

THOMSEN (1853) ¹⁾ ging nog verder en toonde aan, dat zwavelzuurhydraat met 79 moleculen water, bij vermenging met 160 $\text{H}_2 \text{O}$ nog eene merkbare warmteontwikkeling geeft; zelfs vond hij voor



bij menging met 135 $\text{H}_2 \text{O}$ nog evolutie van warmte,

ABRIA (1844) ²⁾ herhaalde met een' toestel in de hoofdpunten met dien van HESS overeenkomende diens bepalingen omtrent zwavelzuur-hydratatie: ook hij vond eenvoudige betrekkingen tusschen de hoeveelheden warmte door de achtereenvolgende moleculen $\text{H}_2 \text{O}$ ontwikkeld, doch gedeeltelijk geheel andere dan HESS gevonden had.

ABRIA bepaalde, zooals HESS ook reeds getracht had te doen, de warmteontwikkeling bij vorming van zwavelzuur-hydraat uit zwavelzuur-anhydrid en water. Deze bepaling was uit haren aard, vooral door de hooge temperatuur, die daarbij ontstaat, onnauwkeurig. Hess had slechts eene enkele zoodanige proef

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 90. a. S. 274.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 12. p. 167.

genomen, die alle blijken van onzekerheid in zich draagt: hij wendde slechts eene geringe hoeveelheid SO_2 aan en gebruikte alleen den binnensten cilinder van den calorimeter waarvan de deksel, nadat de menging had plaats gehad, snel werd afgeschroefd; alsdan werd een thermometer in het mengsel gestoken en de temperatuursverhooging bepaald. ABRIA herhaalde achtmaal deze moeilijke bepaling en vond als middental voor de warmte, ontwikkeld door 1 gram anhydrid met veel water 439 cal.; zijne bepalingen wijken in maximo slechts 3% van het midden af, eene uitkomst, die bij zulke bepalingen alleszins bevredigend mag genoemd worden, vooral als men bedenkt dat hij met zeer verschillende hoeveelheden anhydrid werkte (1.055 gr. tot 10.934 gr.). HESS had gevonden 505 cal. ¹⁾.

FAVRE EN SILBERMANN ²⁾ hebben met hunnen kwik-calorimeter ook de warmteontwikkeling bij hydratatie van SO_4H_2 onderzocht; hunne uitkomsten komen, wat de verbinding van SO_4H_2 met 1 molecule H_2O betreft, overeen met die van HESS, voor de verdere hydratatie echter niet meer. Beter, doch ook niet

¹⁾ Kan deze uitkomst van HESS ook te groot zijn, doordien de cilinder van koper was, en wel door vorming van $\text{SO}_4\text{Cu}^?$ bij ABRIA was dit niet mogelijk, omdat diens vaten inwendig verguld of verzilverd waren: het verschil is echter misschien niet geheel hierdoor te verklaren.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série t. 36. p. 406. Compt. Rend. t. 24. p. 1081. Liebigs Annalen, Bd. 72. S. 202.

volkomen stemmen ze overeen met die van ABRIA.

Later heeft FAVRE ¹⁾, doch nu in vereeniging met DU QUEYLAR (niet DU QUAILLARD), zijne onderzoekingen hervat, doch is weder tot eenigszins andere resultaten gekomen. Ten einde men zich van den graad van overeenstemming tusschen de uitkomsten der verschillende waarnemers een begrip kunne vormen, volgt hier een lijstje van resultaten, allen herleid tot oplossingen, die 98 gram $S O_4 H_2$ bevatten.

Deze 98 grammen ontwikkelen met de:

	ABRIA.	FAVRE en SILB.	FAVRE en DU Q.
1 ^o mol. $H_2 O$	6296.6	6340.6	6512.8
2 ^o " "	2983.2	2950.2	3244.0
3 ^o " "	1800.2	1695.4	1840.8
4 ^o " "	1116.2	1009.4	1179.0
5 ^o " "	706.6	833.0	885.2

caloriën.

ABRIA en FAVRE en SILBERMANN namen eigenlijk de warmte waar, die ontwikkeld werd bij de vermen-
ging van eene gewogene hoeveelheid $S O_4 H_2$ met 1,
2, 3 of meer aequivalenten water, terwijl de boven-
staande getallen de warmtehoeveelheden aangeven,
die bij de vermenging van de achtereenvolgende hy-
draten, telkens met een aequivalent water ontwik-
keld werden, op de wijze zooals de waarden van

¹⁾ Compt. Rend. t. 50. p. 1150. (Juin 1860).

FAVRE EN DU QUEYLAR werkelijk verkregen zijn. Ze zijn door eenvoudige aftrekking uit de waargenomene waarden gevormd en men gaat daarbij alzoo stilzwijgend van de onderstelling uit, dat de resulterende hoeveelheid warmte dezelfde is, hetzij de verbinding op eenmaal uit hare bestanddeelen of langs omwegen (hier successive) gevormd worde. Dit is een bijzonder geval van de meer algemeene stelling:

De ontwikkelde (of opgeslorpte) warmte bij chemische verbindingen is slechts eene functie van den begin- en den eindtoestand van de beschouwde lichamen, niet van de overgangstoestanden, — — als namelijk gedurende die overgangstoestanden geen' uitwendigen arbeid verricht wordt.

Het bijzondere geval is reeds door HESS aangewezen en gebruikt; bij de beschouwing van de verbrandingswarmte der koolstof hebben we hetzelfde beginsel ook reeds ontmoet.

THOMSEN ¹⁾ heeft overigens deze wet door nauwkeurige bepalingen hoogst waarschijnlijk gemaakt.

Hij mengde verschillende hydraten van zwavelzuur met veel water en bepaalde de warmteontwikkeling in elk dezer gevallen, door eenen watercalorimeter; wanneer nu de hoeveelheid warmte, welke eene molecule $\text{SO}_4 \text{H}_2$ door vermenging met a moleculen water ontwikkelt, werkelijk gelijk is aan het verschil tus-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 90. a. S. 263. Liebigs Annalen. Bd. 83. S. 143.

schen de warmtehoeveelheden, die de beide hydraten ($\text{SO}_4 \text{H}_2$ en $\text{SO}_4 \text{H}_2, a \text{H}_2 \text{O}$) zouden ontwikkelen bij vermenging met eene groote overmaat van water, dan moeten ook de verschillen tusschen de waarden door THOMSEN gevonden gelijk zijn aan de waarden door FAVRE en SILBERMANN direct bepaald.

Neemt men in aanmerking, dat de opgaven van THOMSEN betrekking hebben op 1 mol. van elk hydraat, dat hij $0 = 1$ stelt, en dat de getallen door FAVRE en SILBERMANN gegeven, daarentegen bij 1 gram $\text{SO}_4 \text{H}_2$ behooren, dan vindt men door alles terug te brengen tot 98 gram $\text{SO}_4 \text{H}_2$:

Warmten bij verbinding van 98 gram $\text{SO}_4 \text{H}_2$ met

	F. en S. direct	Th. indirect
1 mol. water (18 gr.)	6341	6400
3 " " (54 gr.)	10966	10950
5 " " (90 gr.)	12809	12768

De overeenstemming is nagenoeg volkomen.

ST. CLAIRE DEVILLE ¹⁾ heeft in 1860 ook onderzoekingen omtrent menging van water en zwavelzuur bekend gemaakt; hij wijst er vooral op, dat men de twee werkingen, die bij vermenging van vloeistoffen elkaâr vergezellen en tegenwerken wel van elkander behoort te onderscheiden; hij leidt uit zijne bepalingen

¹⁾ Compt. Rend. t. 50. p. 535.

²⁾ Zie nog Phil. Mag. 3^d Ser. vol. 36. p. 516.

gen de gevolgtrekking af, dat $\text{SO}_4 \text{H}_2$ met 3 mol. $\text{H}_2 \text{O}$ eene ware chemische verbinding aangaat, terwijl hij bij 5 en 7 mol. $\text{H}_2 \text{O}$ getallen vond, die ook op eene verbinding schijnen te wijzen ¹⁾.

Over de warmten ontwikkeld bij de vermenging van zwavelzuur en water ben ik uitvoeriger geweest dan misschien passend schijnt, dit is echter opzettelijk geschied: bij geene enkele andere verbinding is door zoo vele verschillende waarnemers, langs zoozeer afwijkende wegen en met zoozeer verschillende werktuigen de warmtewerking bepaald; ik meende daarom, dat een overzicht daaryan zou kunnen strekken om eene voorstelling te geven van de nauwkeurigheid, die bij soortgelijke proeven in het algemeen bereikt is.

THOMSEN heeft naar aanleiding van deze en eenige andere bepalingen eene theorie dezer thermodynamische verschijnselen gegeven, die ik aan het einde dezer afdeeling kortelijk zal trachten uiteen te zetten.

b. *Salpeterzuur-hydratatie, enz.*

Hess ¹⁾ bepaalde tamelijk in bijzonderheden de warmteontwikkeling bij hydratatie van salpeterzuur en werd hierin door THOMSEN nagevolgd; de uitkomsten stemmen tamelijk goed overeen. De getallen hebben betrekking op eene molecule ($\text{H}_2 = 2$) der hydraten.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 58. S. 541.

	Thomsen	Hess
$\text{NO}_3 \text{H}$ (65 gr.) met veel water ontwikk.	7560	7752
$\text{NO}_3 \text{H}, \text{H}_2 \text{O}$ (81 gr.) " " " "	4088	4568
$\text{NO}_3 \text{H}, 2 \text{H}_2 \text{O}$ (99 gr.) " " " "	3760	3944

De uitkomsten van HESS berusten op de mengingsmethode zonder calorimeter en verdienen dus waarschijnlijk minder vertrouwen dan de resultaten van THOMSEN

Deze laatste onderzoeker bepaalde verder nog de warmteverschijnselen bij hydratatie van phosphorzuur, phosphorigzuur, azijnzuur, kaliumhydraat, natriumhydraat; uit al deze proeven leidt hij de algemeene wet af, dat de in water opgeloste hydraten dezer verschillende verbindingen warmte ontwikkelen bij vermenging met water, en dat deze warmteontwikkeling afhangt van de natuur van het hydraat en van den graad van concentratie der oplossing; het maximum der ontwikkeling van warmte wordt volgens THOMSEN eerst dan bereikt, als oneindig veel water is toegevoegd.

Aan verdere onderzoekingen omtrent de warmteverschijnselen bij menging van verschillende vloeistoffen ontbreekt het niet, maar, ofschoon er in dit opzicht veel gedaan is, blijft er nog veel meer te doen en te wenschen over.

PERSON deelt in eene verhandeling »Recherches sur la chaleur latente de dissolution" ¹⁾ mede, dat de

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 33. p. 448.

Warmte-opslorping niet ophoudt wanneer een zout is opgelost, maar dat door de meerdere verspreiding der moleculen in overmaat van water evenzeer warmte gebonden wordt; zoo als ik boven vermeldde heeft DEVILLE op dit verschijnsel, dat soms het onderzoek in hooge mate compliceert, bij de hydratatie van zwavelzuur opmerkzaam gemaakt. Door deze "chaleur latente de dilution," welke te beschouwen is als een gevolg van den inwendigen arbeid die verricht moet worden, om de deeltjes verder van elkander te brengen (de cohaesie te overwinnen), wordt echter het verschijnsel niet verklaard, door GRAHAM waargenomen, dat bij verschillende temperaturen bij de oplossing van een zout niet dezelfde warmte wordt geabsorbeerd; de oplossingswarmte is namelijk bij lagere temperaturen grooter (NaCl , NO_3 , K , NO_3 , Na) of kleiner (P O_4 , Na_2 , $\text{H} + 12 \text{H}_2 \text{O}$) dan bij hoogere.

PERSON verklaart dit verschijnsel zeer natuurlijk en eenvoudig door de verschillen in specifieke warmten van de oplossing en van de nog op te lossen bestanddeelen.

Had men b . v. a gr. keukenzout en b gr. water, dan zou men om deze beiden van 0° tot t° te verwarmen, noodig hebben, als k is de spec. w. van NaCl :

$$(b + a k) t$$

en is nu de oplossingsw. bij t° Q , dan is, om de

afzonderlijke lichamen van 0° tot eene oplossing van t° te brengen noodig de warmte:

$$(b + a k) t + Q$$

Zij nu l de spec. w. der oplossing en de oplossingsw. bij 0° q , dan hebben wij, om bij 0° het zout te laten oplossen en daarna de oplossing tot t° te verwarmen, noodig:

$$q + (b + a) l t.$$

Van denzelfden begin- is men tot denzelfden eindtoestand geraakt, dus:

$$(b + a k) t + Q = (b + a) l t + q.$$

Alleen dus in het zeer bijzondere geval, dat

$$b + a k = (b + a) l \text{ is,}$$

kan $Q = q$ zijn.

FAVRE en DU QUEYLAR en later FAVRE alleen ¹⁾ hebben onderzoekingen omtrent zeer vele lichamen in oplossing aanwezig volbracht. Zij mengden zoutoplossingen met water en ook met alcohol en vonden nu eens warmteontwikkeling doordat chemische werking, dan eens absorptie doordien de dilutie de overhand had; in de reeksen der getallen, die zij geven, vindt men merkwaardige stijgingen en da-

¹⁾ Comp. Rend. t. 50. p. 1152 et t. 51. p. 316.

lingen, telkens wijzende op het meer of minder predomineeren van de eene of van de andere oorzaak.

BUSSY en BUIGNET ¹⁾ hebben met voor het grootste gedeelte andere stoffen (alcohol, aether, chloroform, zwavelkoolstof, azijnzuur, water en terpentijn-olie) werkende, soortgelijke uitkomsten verkregen; in de meeste gevallen namen zij eene daling der temperatuur waar. Dit hing echter af van de betrekkelijke hoeveelheid der met elkander gemengde stoffen; dit was zelfs in zulk eene mate het geval, dat men soms óf daling, óf stijging waarnam, naarmate men eene andere hoeveelheid van de eene zelfstandigheid bij dezelfde hoeveelheid van de andere stof voegde. Als zij b. v. 50 cub. centim. water met 15 c.c. azijnzuur vermengden verkregen zij eene daling van 2°.5, bij latere toevoeging van 35 c.c. azijnzuur eene stijging van 0°.5; werden de 50 c.c. azijnzuur terstond bij de 50 c.c. water gevoegd, dan namen zij eene daling waar van 1°.2.

BUSSY en BUIGNET hebben zich ook bezig gehouden met bepalingen omtrent de veranderingen der volumina bij mengingen, zij hebben geene betrekking gevonden tusschen de veranderingen in volumen en in temperatuur.

FAVRE vermeldt in het zoo even geciteerde deel der

¹⁾ Comp. Rend. t. 59. p. 673. (1864). Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série. t. 4. p. 5.

Comptes Rendus (p. 784) eenige uitkomsten, vooral betrekkelijk mengsels van verschillende alcoholen.

Bij deze mengsels predomineert de dilutie (ook wel eens genoemd *diffusie*). Merkwaardig is het, dat de menging van aethylalcohol met andere alcoholen des te meer warmte absorbeert, naarmate het atoomgewicht dier alcoholen hooger of ook naarmate hunne atomiceit grooter is.

Vijf aequivalenten alcohol absorbeeren, als ze vermengd worden met 1 aeq.:

		cal.
Methylalcohol	$C_1 H_4 O$ (')	51.01
Amylalcohol	$C_5 H_{12} O$ (')	175.04
Caprylalcohol	$C_8 H_{18} O$ (')	303.97
Aethylenalcohol (Glycol) .	$C_2 H_6 O_2$ (")	322.96
Glycerylalcohol (Glycerin).	$C_3 H_8 O_3$ (")	650.92

Over de verschijnselen bij de menging der oplossingen van twee zouten en de leer der thermoneutraliteit spreek ik in de afdeeling over chemische verbindingen naar vaste verhoudingen.

Beschouwen we nu kortelijk de vernuftige theorie der hier besproken warmteverschijnselen door THOMSEN gegeven, zonder daarom haar recht van bestaan verder uit te breiden, dan waar zij met de uitkomsten der ervaring niet in strijd komt.

Zulk een gebrek aan overeenstemming vinden wij in vele gevallen.

THOMSEN ¹⁾ stelt, dat de lichamen uit atomen bestaan, en dat de »inwohnenden Kräfte» als eene beweging der samenstellende moleculen moeten gedacht worden, hij neemt aan, dat deze beweging op eenen bol plaats grijpt; is nu eene vloeistof homogeen, dan is de hoeksnelheid φ van alle moleculen en de straal r van den bol, op wiens oppervlakte ze zich bewegen voor alle dezelfde, en is nu verder de massa van eene molecule m , dan is de levendige kracht van eene molecule der vloeistof bij die beweging:

$$m r^2 \varphi^2$$

voor eene andere vloeistof is evenzoo:

$$m_1 r_1^2 \varphi_1^2$$

Mengen we nu die beide vloeistoffen met elkander en stellen wij, dat ze na de menging een homogeen geheel vormen, dan moet in dat mengsel de hoeksnelheid ψ en de straal R voor alle moleculen dezelfde zijn; beschouwen we eerst alleen de verandering der hoeksnelheid en stellen we, dat r en r_1 onveranderd blijven, dan heeft men voor het verlies aan levendige kracht (energie), dat volgens THOMSEN ook de ontwikkelde warmte, hoewel in andere eenheden, voorstelt:

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 90^a. S. 274.

$$V = m r^2 \varphi^2 - m_1 r_1^2 \varphi_1^2 - (m r^2 + m_1 r_1^2) \psi^2 \dots (1)$$

nu is:

$$(m r^2 + m_1 r_1^2) \psi = m r^2 \varphi + m_1 r_1^2 \varphi_1$$

dus:

$$\psi = \frac{m r^2 \varphi + m_1 r_1^2 \varphi_1}{(m r^2 + m_1 r_1^2)}$$

dit in de verg. (1) substitueerende en de berekening uitvoerende, komt er:

$$V = \frac{m r^2 \cdot m_1 r_1^2}{m r^2 + m_1 r_1^2} (\varphi - \varphi_1)^2$$

en dus, als de verhouding tusschen de eenheden der levendige kracht en der ontwikkelde warmte wordt voorgesteld door Q:

$$W = V \cdot Q$$

Om deze formule op een bijzonder geval, b. v. de verbinding van zwavelzuur en water toe te passen, zij m de massa van a atomen water en m_1 de massa van b atomen zwavelzuurhydraat dan heeft men, door te stellen:

$$m = a \cdot \mu$$

$$m_1 = b \cdot \mu_1$$

en $\frac{\mu_1 r_1^2}{\mu r^2} = \text{constante} = c,$

deze uitdrukking voor de ontwikkelde warmte:

$$W = \frac{a \cdot \mu_1 r_1^2 (\varphi - \varphi_1)^2}{a + c} \times Q \dots (2)$$

waarin $b = 1$ gesteld is, daar alle proeven op 1 atoom SO_4H_2 geacht worden betrekking te hebben, en daartoe lichtelijk herleidbaar zijn.

Daar nu de uitdrukking:

$$\mu_1 r_1^2 (\varphi - \varphi_1)^2 \cdot Q$$

niet afhangt van het aantal atomen, zoo is zij hier constant (K).

Dit substitueerende wordt (2):

$$W_a = \frac{a}{a+c} K = (\text{SO}_4\text{H}_2, a\text{H}_2\text{O})$$

waarin derhalve de warmte alleen afhangt van de aangewende hoeveelheid water (a) en van twee constanten, die in de natuur der vloeistof haren grondslag hebben.

Uit vijf waarden voor a ($a = 1, 2, 3, 4, 5$) en naar aanleiding van middentallen uit de goed overeenstemmende bepalingen van FAVRE EN SILBERMANN EN VAN ABRIA vindt men door de methode der kleinste quadraten:

$$K = 8684.0$$

$$c = 1.7446$$

$$\text{Dus: } (\text{SO}_4\text{H}_2, a\text{H}_2\text{O}) = \frac{a}{a + 1.7446} \times 8684.0.$$

En hieruit volgt dan:

a	Theorie	F. en S.
$\frac{1}{8}$	584	464
$\frac{1}{2}$	1936	1784
6	6728	6672

a	Theorie	r. en s.
7	6968	6952
8	7128	7112
9	7272	7272

Men ziet dus, dat voor $a = 6, 7, 8$ en 9 de overeenstemming nagenoeg volkomen is; niet zoo voor $a = \frac{1}{8}, \frac{1}{2}$; dit kan echter door waarnemingsfouten misschien voldoende verklaard worden.

Stelt men $a = \infty$ dan is $W = K = 8684$.

THOMSEN had experimenteel voor $a = 600$ gevonden 8624; nu geeft de theorie voor de vermenging van $\text{SO}_4\text{H}_2 + 600\text{H}_2\text{O}$ met oneindig veel water 24, dit zou dan geven 8648, een getal dat nagenoeg met 8684 overeenstemt; de wet der warmtewerking schijnt dus werkelijk door de gestelde formule te worden uitgedrukt; of nu echter de beweging der moleculen, die er aan ten grondslag ligt, werkelijk ook zoodanig is, is eene vraag die ik niet zal wagen te beantwoorden; echter is het merkwaardig, dat THOMSEN van dezelfde hypothese uitgaande, doch nu de straal veranderlijk stellende, ook de vermindering in volumen bij menging van zwavelzuurhydraat en water met de uitkomsten der proeven overeenstemmende vindt:

a	Theorie	Proef
1	1.267	1.272
2	1.192	1.194
3	1.133	1.132
8	1.089	1.091

Uit de proeven der contractie vind hij voor c de waarde 1.762, hetgeen niet aanmerkelijk van 1.745 afwijkt.

Bij salpeterzuur laten zich geene waarden voor c afleiden, die de geheele reeks der uitkomsten voorstellen: men heeft namelijk eene belangrijke afwijking voor $a = 3$, dus bij:



Nu ligt echter juist hier het maximum der kookpunten van mengsels van salpeterzuur en water ¹⁾, hetgeen er op wijst, dat wij hier met eene eigenlijke chemische verbinding te doen hebben; de meer water bevattende hydraten voldoen tamelijk wel aan de formule.

Phosphorzuur voldoet voor de hydraten die meer dan drie atomen water bevatten; kaliumhydraat en natriumhydraat konden niet met de formule in overeenstemming worden gebracht.

THOMSEN onderstelt daarom dat er verbindingen naar multiple verhoudingen van KHO en $NaHO$ met water bestaan: het schijnt echter niet wenschelijk verder dezen weg der hypothese te bewandelen.

De »kreisende» beweging der moleculen is overigens eene stelling, door hare eenvoudigheid uitlokkende; bij CLAUDIUS is de beweging der moleculen in eene vloeistof »eine schwingende, wälzende und fortschreitende ²⁾»

¹⁾ Volgens THOMSEN.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 100. S. 353.

C. OPLOSSING VAN VASTE LICHAMEN IN VLOEISTOFFEN.

Na het bespreken der verschijnselen bij de oplossing van gassen in vloeistoffen en der menging van vloeistoffen onderling, blijft mij nog over te handelen over een belangrijk gedeelte der verbindingen naar veranderlijke verhoudingen, over de oplossing van vaste lichamen in vloeistoffen.

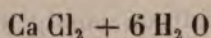
Dit onderwerp is vooral ook van belang, omdat de kennis van de oplossingswarmten der vaste lichamen een onmisbaar vereischte is voor de bepaling der verbindingswarmten van zeer vele lichamen, die naar de stoichiometrische wetten zijn samengesteld.

Ondanks deze belangrijkheid is dit gedeelte der thermochemie nog slechts weinig bearbeid.

In het algemeen is het reeds a priori duidelijk of althans zeer waarschijnlijk, dat een zout bij zijne oplossing in water warmte binden moet: het verandert van aggregaat-toestand; maar de werking is niet zoo eenvoudig, als men bij den eersten opslag zou kunnen denken.

Reeds is er op gewezen, dat, als een zout opgelost is, de warmtewerking daarom bij toevoeging van meer water niet ophoudt, dat er door dilutie of diffusie weder warmte wordt gebonden, terwijl er door chemische verbindingen warmte kan ontwikkeld worden. Ook is het vaak moeilijk te zeggen, wat nu

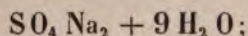
eigenlijk in oplossing is; zoo is het b. v. bij eene oplossing van chloorcalcium, door bepalingen van de vermindering der spankracht van waterdamp bij verschillende temperaturen, bij oplossing van verschillende hoeveelheden CaCl_2 , uit onderzoekingen van WÜLLNER, in verband met dergelijke verschijnselen bij andere zouten, waarschijnlijk, dat chloorcalcium als



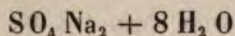
in oplossing is; althans stellig in eene verdunde oplossing.

Kiezen wij tot een ander voorbeeld het glauberzout, dat het meest bij 33° oplost.

De kristallen, die zich uit zulk eene geconcentreerde oplossing afscheiden, hebben tot formule:

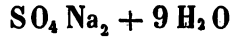


laat men echter de oplossing rustig afkoelen, dan wordt ze „oververzadigd”; gelukt het nu de oplossing zonder kristallisatie onder 10° af te koelen, dan kristalliseert er een ander zout uit en wel:



dit laatste schijnt dus in de zoogenaamd oververzadigde oplossing aanwezig geweest te zijn, doch moet dan tevens de eigenschap hebben, om bij aanraking

met het kleinste deeltje gewoon glauberzout in het minder gemakkelijk oplosbare



over te gaan ¹⁾).

JEANNEL ²⁾ heeft onlangs bevonden, dat, als men eene bij 33° verzadigde oplossing aan glauberzout op het voorwerpglasje van een microscoop in eene dunne laag uitbreidt en rustig aan zichzelf overlaat, er bij verdamping van het water hexagonale piramiden uit kristalliseeren, terwijl bij aanraking van de nog heldere laag vloeistof met een kristal van glauberzout de gewone naaldvormige, gestreepte prismata ontstaan.

Ook dit verschijnsel zal met het voorgaande waarschijnlijk geheel analoog zijn ³⁾).

¹⁾ Prf. MULDER verwerpt deze verklaring en zegt: (Arch. Néerl. des Sc. ex. et nat. t. 1. p. 87) "C'est à tort, qu'on a cru trouver la cause de ce phénomène dans la diminution qu'éprouve la quantité d'eau de cristallisation du sel; il faut plutôt envisager celle-ci comme n'étant elle-même, qu'un effet de la transformation isométrique," waardoor z. h. g. de vermindering in oplosbaarheid boven 33° verklaart.

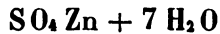
²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série. t. 6. p. 170. (1865).

³⁾ Zeer onlangs heeft LINDIG (Pogg. Ann. Bd. 128. S. 157) eenige proeven met glauberzoutoplossingen bekend gemaakt, die echter geene opheldering opleveren. Merkwaardig is het, dat hij bij glauberzout, dat bij 0° onder sterke vergrooing van volumen uit eene oververzadigde oplossing was gekristalliseerd, waarnam, dat het bij verdere afkoeling (tot — 10° C.) zich meer en meer uitzette en bij verwarming inkromp.

Hess ¹⁾ bepaalde de oplossingswarmte van SO_4Zn , $\text{SO}_4\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ en van $\text{SO}_4\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$ (gegloeid, verweerd en gekristalliseerd zwavelzuur zink) en vond voor de oplossing van 1 molecule in 2400—2800 grammen water:

161.0 gram SO_4Zn	179.0 gram $\text{SO}_4\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$	287.0 gram $\text{SO}_4\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$
+ 19200 cal.	+ 9580 cal.	— 3870 cal.

alleen de laatste absorbeert dus warmte, bij de andere heeft niet slechts oplossing doch ook chemische verbinding plaats; waarschijnlijk is het zwavelzuur zink als



in de oplossing aanwezig.

Deze bepalingen van HESS staan echter geheel op zichzelf en hebben weinig waarde, daar hij noch op de temperatuur der omgeving noch ook op de absorptie door dilutie heeft gelet ²⁾; eerst door de onderzoekingen van PERSON kwamen deze bronnen van verschillen duidelijk aan het licht, ofschoon GRAHAM reeds eenige bijzonderheden had bekend gemaakt, die echter door gebrek aan gegevens, geene eigenlijke bepaling der oplossingswarmten toelaten ³⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 56. S. 594.

²⁾ Deze laatste onzekerheid bij de proeven van HESS zou echter door eenige proeven kunnen opgeheven worden, zoo men slechts de temperatuur kende, waarbij hij zijne proeven genomen heeft.

³⁾ Ann. de Ch. et Ph. 4^e Série. t. 8 et t. 13.

De verschijnselen der dilutie zijn echter in hunnen aard, schoon dan ook niet in hunne grootte door hem voor eenige zouten bekend gemaakt.

Zoo vindt hij b. v. door oplossing van 100,4 grein (Eng.) (6,55 gram) nitras ammonii in 1544 grein (100,36 gram) water eene daling der temperatuur van 8°.54, door toevoeging van dezelfde hoeveelheid zout eene daling 7°.32; zoo voortgaande vindt hij bij de oplossing van elke volgende hoeveelheid zout een kleiner getal, tot hij voor de achttiende maal dezelfde bewerking herhalende, slechts 2°.95 daling waarneemt.

GRAHAM geeft overigens bij al zijne thermochemische onderzoekingen weinig meer op, dan de waargenomen stijging of daling zijner thermometers; het is onmogelijk zijne uitkomsten in warmte-eenheden uit te drukken en ze met de resultaten van andere waarnemers nauwkeurig te vergelijken.

PERSON ¹⁾ onderzocht de warmte, noodig ter oplossing van NaCl , NO_3Na , NO_3K , $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ en dat bij verschillende temperaturen en bij aanwending van verschillende hoeveelheden water. Het doel van PERSON bij deze onderzoekingen was, om de warmtehoeveelheden, die de zouten, als ze door smelting vloeibaar worden, absorbeeren, te vergelijken met de warmte, die zij opslorpen, als zij

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 33. p. 448.

Door oplossing hunnen aggregaattoestand veranderen ; Hij zelf had belangrijke onderzoekingen omtrent smeltwarmten (latente warmte bij smelting) bekend gemaakt ¹⁾.

De uitkomst zijner bepalingen was, dat er meer warmte vereischt werd voor oplossing dan voor smelting; toch meent hij dat de warmte, die voor het vloeibaar worden van het zout vereischt wordt in beide gevallen geheel dezelfde is; het grootere verlies van warmte is dan geheel aan dilutie te wijten; eene uitzondering hierop maakt chloorcalcium: neemt men eene geconcentreerde oplossing van dit zout en voegt men daarbij eenig water, dan wordt ondanks de dilutie warmte ontwikkeld; dit verschijnsel moet toegeschreven worden aan de groote verwantschap van CaCl_2 voor water, zoodat hier eene chemische verbinding plaats heeft, die de tegenovergestelde werking der dilutie overtreft: hoe meer water men echter bijvoegt, hoe meer de werking door dilutie de bovenhand verkrijgt; bij phosphas natricus heffen de werkingen der affiniteit en dilutie elkander nagenoeg op, zoodat er geene warmteontwikkeling noch ook opslorping bij vermenging eener oplossing van dit zout met meer water plaats vindt.

FAYRE en SILBERMANN ²⁾ hebben met den kwikzilvercalorimeter eenige oplossingswarmten van zouten be-

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 21 et t. 27.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 36. p. 413.

paald; zij gebruikten steeds eene overmaat van water, doch sloegen geen acht op de temperatuur waarbij de oplossing plaats vond; daar ze bovendien niet opgeven, hoeveel zout in hoeveel water zij oplostten, kan men niet beslissen of hunne bepalingen in bijzonderheden met die van PERSON overeenkomen. Eenige overeenstemming bestaat er duidelijk, zooals blijkt uit de volgende getallen:

1 gram	F. en S.	PERSON	PERSON (0°)
Chloornatrium	8.9	10.64	18.15
Nitras Natricus	45.5	36.10	55.53
Nitras Kalicus	70.5	72.27	81.06
Phosphas Natricus	52.3	51.08	56.32

Of de groote verschillen door PERSON in verschillende gevallen gevonden, werkelijk geheel te wijten zijn aan invloeden van dilutie en temperatuur, dan of daaronder ook belangrijke waarnemingsfouten verborgen liggen is niet licht na te gaan, daar zijne onderzoekingen, voor zoover ik weet, niet herhaald zijn. Uit de beschouwing en vergelijking der uitkomsten onder verschillende omstandigheden verkregen, komt het mij voor, dat de uitkomsten veel vertrouwen waardig zijn.

In de lijst die F. en S. van de uitkomsten hunner onderzoekingen over de oplossingswarmten der zouten geven, vindt men ook eenige getallen vermeld betreffende op zouten, die nagenoeg geheel onoplosbaar zijn (zoo o. a. $\text{SO}_4 \text{ Ba}$); deze bepalinge

steunen op eene hypothese, die wij hierna beschouwen zullen. Dat F. en S. voor enkele zouten warmteontwikkeling in plaats van absorptie vonden, kan ons na het voorgaande niet verwonderen, daar dit bij anhydrische zouten plaats vond, die zich eerst met water in eene constante verhouding verbonden, alvorens ze oplosten of althans gedurende het proces der oplossing.

Ook bij het oplossen van metalen in kwikzilver ontstaat koude: PHIPSON ¹⁾ verkreeg met een mengsel van lood, tin, bismuth en kwik eene daling van 7° C; deze zaak is overigens niet nieuw.

¹⁾ Les Mondes t. 2. p. 297. (Juin 1866).

DERDE HOOFDSTUK.

VERBINDINGEN NAAR VASTE VERHOUDINGEN.

Voor ik verder ga, meen ik dat het nuttig is, twee beginsels, waarop ik reeds een paar keeren geweest heb, doch die ik thans telkens zal moeten toepassen, breeder te omschrijven en den grond van hun bestaan aan te geven.

Vooreerst wordt algemeen de volgende stelling als waarheid aangenomen.

Als bij de verbinding van twee lichamen eene zekere warmtewerking plaats grijpt, neemt men bij de ontleding (*ceteris paribus*) volkomen dezelfde warmtewerking in tegenovergestelden zin waar.

Als b. v. bij de verbinding van H en O ontwikkeld worden a cal., dan zullen bij de scheiding van water in de samenstellende gassen (b. v. door electrolyse) ook a cal. opgeslorpt worden.

Dit a priori reeds hoogst waarschijnlijk beginsel is lang bekend. LAVOISIER EN LAPLACE hebben het reeds aangenomen en vermeld, HESS EN ANDREWS bevestigden het door proefneming, ofschoon de laatste het »almost self-evident” noemt ¹⁾.

In 1851 kwam THS. WOODS met nieuwe proeven voor den dag, om de waarheid van dit beginsel aan te toonen ²⁾. Hij schijnt volstrekt geene kennis gedragen te hebben, van hetgeen vroeger hieromtrent reeds gedaan was, althans hij verkondigt de wet als »a new idea, and one with which I have not met in any work on chemical research.” Dit is vooral vreemd, omdat hij later proeven van ANDREWS citeert.

ANDREWS ³⁾ zelf betuigde dan ook daarover zijne verwondering, terwijl ook JOULE ⁴⁾ en THOMSEN ⁵⁾ de aanspraken van WOODS bestrijden.

Eene tweede wet, niet minder van belang dan de zooeven genoemde, zegt, dat de bij het vormen eener verbinding ontwikkelde warmte dezelfde is, hetzij de verbinding direct uit de samenstellende elementen, dan wel met vorming van tusschenproducten geschiede.

¹⁾ Phil. Trans. for 1844, p. 32. Phil. Mag. 3^d Series, vol. 32. p. 434.

²⁾ Phil. Mag. 4th Series, vol. 2. p. 269. Erdm. Journ. 2^o Reihe, Bd. 55. S. 98.

³⁾ Phil. Mag. Suppl. to vol. 4. (4th Series) p. 497.

⁴⁾ Phil. Mag. Suppl. to vol. 3. (4th Series) p. 432.

⁵⁾ Pogg. Ann. Bd. 88. S. 351.

Hess heeft deze wet proefondervindelijk gestaafd ¹⁾, terwijl THOMSEN haar nog nader bevestigde en meer algemeen voorstelde onder de formule:

$$(P_a, Q_b) + (R_c, S_d) + (P_a Q_b, R_c S_d) = (P_a, Q_b, R_c, S_d)$$

BERTHELOT heeft in eene uitvoerige verhandeling onlangs uitgegeven ²⁾, de voornaamste beginselen, van welke men bij onderzoekingen op dit gebied uitgaat, uiteengezet en op verschillende lichamen toegepast; hij geeft ook de volgende wet, die eigenlijk de overige in zich bevat:

Als men twee reeksen van vervormingen volvoert, uitgaande van twee verschillende begintoestanden, om in beide gevallen tot denzelfden eindtoestand te geraken, zal het verschil tusschen de ontwikkelde warmtehoeveelheden juist zoo groot zijn, als de hoeveelheid, die zich ontwikkelen zou, als men van den eenen der begintoestanden tot den anderen overging. Zoo ook voor één' begin- en twee verschillende eindtoestanden. De gevolgde weg is daarbij onverschillig. (Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques). Dat men hierbij echter acht moet slaan op den uitwendigen arbeid, zoo die verricht wordt, is duidelijk.

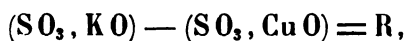
¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 50. S. 392.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série. t. 6. p. 290.

WARMTE-ONTWIKKELING BIJ VORMING VAN ZOUTEN.

De methoden, aangewend door de verschillende onderzoekers, die de hoeveelheid warmte, welke bij de vorming van zouten ontwikkeld wordt, hebben getracht te bepalen, zijn nagenoeg alle dezelfde. Men brengt het oxyde en het zuur beiden in water opgelost bij elkander en neemt de verhooging van temperatuur waar, die alsdan plaats grijpt. De gevonden waarden worden dan met meer of minder nauwgezette inachtneming van specifieke warmten, afkoeling door straling enz. in warmteenheden uitgedrukt. FAVRE en SILBERMANN waren door het gebruik van den kwik-calorimeter van deze reductiën ontheven, daar ze direct het aantal caloriën konden aflezen en de absolute temperatuurs-verhooging steeds zoo gering was, dat de spec. warmte van het mengsel niet bekend behoefde te zijn.

Bij andere zouten werd een' eenigszins anderen weg ingeslagen. Was het oxyde, b. v. Cu O , in water niet oplosbaar, dan werd het door natrium- of kalium-hydraat neêrgeslagen, en daar de warmtewerking bij vorming van het natrium- of kaliumzout door vroegere bepalingen bekend was, zoo kon men, de ontwikkelde warmte door R voorstellende, tot de vergelijking besluiten:



wanneer we het zout ons denken als uit de verbinding van zuur en basis te zijn ontstaan.

De onderzoekingen in deze richting zijn tamelijk menigvuldig; ik zal ze hier niet alle in de bijzonderheden nagaan; een kort overzicht zij voldoende.

Het is met zijnen reeds beschrevenen calorimeter, dat HESS de verbindingswarmten van verscheidene zuren en bases heeft bepaald. Ofschoon zijne onderzoekingen niet onder de nauwkeurigste kunnen gerekend worden, zijn zij echter door hare uitgebreidheid van tamelijk groot belang; op het tijdstip dat HESS zijne bepalingen bekend heeft gemaakt (1840 en later) hebben zij de grootste diensten bewezen, daar toen nog niets dienaangaande bestond, behalve misschien hier of daar eene enkele sporadische bepaling ¹⁾.

In 1841 legde ANDREWS ²⁾ eene verhandeling voor aan de Iersche Academie over de warmteontwikkeling bij de verbinding van zuren en basis en deelde daarin zijne onderzoekingen dienaangaande mede.

¹⁾ HESS heeft zijne proefnemingen achtereenvolgens in de deelen 50, 52, 53, 57 en 66 van Pogg. Ann. openbaar gemaakt. Zijne verhandelingen zijn voor het grootste gedeelte vertaald en zoowel in Ann. de Ch. et de Ph. als in het Phil. Mag. overgenomen, een duidelijk bewijs der behoefte, die men toen aan dergelijke bepalingen gevoelde. Deze behoefte blijkt overigens nog uit de omstandigheid, dat in 1841 de Acad. van Wet. te Toulouse eene prijsvraag nitschreef, waarin zij een onderzoek betreffende verbrandingswarmten verlangde en dat in het volgende jaar de Acad. te Parijs de vraag nog meer algemeen wenschte beantwoord te zien.

²⁾ Transact of the R. Ir. Ac. Vol. 19. part. 2.

ANDREWS ¹⁾ bepaalde als grondslag en uitgangspunt zijner onderzoekingen de hoeveelheid warmte, ontwikkeld bij de vorming van NO_3K in oplossing bij menging van salpeterzuur- en kaliumhydraat; hij wendde steeds verdunde oplossingen aan, ten einde warmte-absorptie door dilutie (PERSON) te ontgaan en gebruikte eerst juist zooveel zuur als noodig was, om met het kaliumhydraat een neutraal zout te verkrijgen. Later echter bezigde hij eene geringe overmaat van zuur, daar het hem bleek, dat dit geene verandering in de uitkomsten bracht en slechts strekte, om deze zekerder en beter overeenstemmend te maken.

Uit zijne onderzoekingen heeft ANDREWS de volgende wetten gemeend te mogen afleiden. De tweede vooral beschouwt hij als zeker.

1. De hoeveelheid warmte, ontwikkeld bij de verbinding van een zuur en eene basis, wordt bepaald door de basis en niet door het zuur. Eene basis levert bij verbinding met verschillende zuren *bijna* dezelfde hoeveelheid warmte, verschillende bases echter verschillende hoeveelheden.

2. Als een neutraal zout in een zuur zout veranderd wordt door toevoeging van zuur, zoo volgt geene temperatuursverandering.

3. Als een neutraal zout in een basisch zout ver-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 54. S. 238. Ann. de Ch. et Ph. (Extrait) 3^e Série, t. 4. p. 316.

anderd wordt, door toevoeging van meer basis, zoo ontwikkelt zich warmte.

De eerste wet is door ANDREWS afgeleid uit de vergelijking der grootste afwijkingen, die men verkrijgt, wanneer men het midden van de temperatuursrijzingen bij menging van KHO met 14 verschillende zuren vergelijkt met de afzonderlijke uitkomsten voor elk zuur.

Die grootste afwijkingen zijn:

	Cels.
in den eenen zin voor zwavelzuur:	+ 0.45
in den anderen zin voor citroenzuur:	— 0.23

daar nu het middental $3^{\circ}.62$ is, zoo klimmen deze afwijkingen tot 12% en 6 % op.

Evenzoo voor natriumhydraat:

Grootste afwijkingen:

in den eenen zin voor zwavelzuur:	+ 0.45
in den anderen zin voor citroenzuur:	— 0.31

midden: $3^{\circ}.60$; derhalve bijna 15% en 9%.

Voor de overige bases zijn de afwijkingen nog geringer. Bij allen wijkt het zwavelzuur in positieve richting af, welk verschijnsel door ANDREWS aan de eigenschap van dit zuur, om zich onder warmteontwikkeling met zeer vele moleculen water te verbinden, wordt toegeschreven. Kwikoxyde echter wijkt geheel en al van de wet af; de verbinding hiervan met HCl, HCy, HJ geeft hoeveelheden, die 3.5, 4.5 en

9 maal grooter zijn, dan die bij vorming van het salpeterzure en het azijnzure kwikzout worden waargenomen.

Bovendien wijkt het cyanwaterstofzuur (CNH) in zijne werking zeer van de overige zuren af; zoo ontwikkelt kaliumhydraat met andere zuren gemiddeld $3^{\circ}.62$ C, doch met HCy slechts $0^{\circ}.81$; ammonia met andere zuren gemiddeld $3^{\circ}.07$, met HCy $0^{\circ}.28$.

De tweede wet is zekerder bewezen; ANDREWS vond daarvan geene dan uiterst geringe afwijkingen, die zich licht lieten verklaren; voegde men bij het zure zout weder eene nieuwe hoeveelheid basis, dan werd er juist zooveel warmte vrij, als door het vrije zuur zou ontwikkeld geworden zijn.

Hess kwam tegen de nauwkeurigheid der proeven van ANDREWS op ¹⁾. Door met minder verdunde oplossingen te werken had hij gevonden, dat bij de vorming van zure zwavelzure zouten uit neutrale wél warmte ontwikkeld werd, doch dat, bij meer verdunde oplossingen, deze warmteontwikkeling nul of zelfs negatief worden kon, zooals GRAHAM ¹⁾ gevonden had (en HESS daarna zelf meer in bijzonderheden aantoonde), wanneer het zwavelzuur, dat bij het neutrale zout gevoegd wordt, zeer verdund is.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 57. S. 569.

²⁾ Phil. Mag. 3^d Series, vol. 20 p. 541.

ANDREWS nu werkte met zeer verdunde oplossingen en uit de omstandigheid, dat hij deze temperatuu-
rdaling niet heeft opgemerkt, maakt HESS op dat bij
de proeven van A. geene hooge nauwkeurigheid be-
reikt is. De onderzoekingen van GRAHAM strekten zich
overigens in dit opzicht alleen uit over zwavelzuur
ammonium, die van HESS over hetzelfde zout en zwa-
velzuur kalium.

(Bij menging van 25 ccm. geconcentreerde oplossing
van zwavelzuur ammonium en 10 ccm. zwavelzuur
(waarin 0.57 gram SO_3) vond ik eene opslorping van
26 caloriën; met dezelfde hoeveelheid water de zout-
oplossing mengende was de warmteabsorptie door
dilutie uiterst gering en niet met eenige nauwkeu-
righeid aan te geven).

HESS betwijfelt ook zeer de eerste wet, daar de af-
wijkingen bij A. voor alle bases te veel in denzelfden
zin vallen, dan dat ze voor toevallige waarnemings-
fouten zouden mogen gehouden worden. Deze wet is
ook later niet bevestigd geworden, maar veeleer door
de uitkomsten van FAVRE en SILBERMANN onjuist be-
vonden en verworpen.

De uitkomst van GRAHAM, zoo even gemeld, is eene
der weinige opgaven, door hem geleverd, die ons eenig
licht geven en nog waarde hebben. Zijne waarnemingen
lijden alle aan het groote gebrek, dat ze niet genoeg
gegevens opleveren, om werkelijk bruikbaar, d. i. ver-
gelijkbaar met andere resultaten te zijn. Zoo kan men

b. v. uit zijne proeven opmaken ¹⁾, dat salpeterzuur en chloorwaterstofzuur bij hunne werking op kaliumhydraat met vorming alzoo van salpeterzuur kalium en chloorkalium, nagenoeg dezelfde hoeveelheid warmte ontwikkelen, eene uitkomst die met die van andere onderzoekingen overeenstemt en dus de waarschijnlijkheid, dat deze juist zijn, verhoogt, doch numerisch kan men zijne bepalingen niet met andere vergelijken; hij nam alleen het rijzen van de temperatuur waar, zonder zich met de reductie tot warmteeenheden in te laten; ik ga daarom de onderzoekingen van GRAHAM verder met stilzwijgen voorbij.

Hess ²⁾ had uit zijne onderzoekingen de wet afgeleid, dat verschillende basen bij verbinding met hetzelfde zuur dezelfde hoeveelheid warmte ontwikkelen, terwijl ANDREWS omgekeerd uit zijne proeven tot den regel meende te mogen besluiten, dat de warmteontwikkeling afhangt van de basis en geenszins van het zuur. Daar nu deze wetten stellig niet beiden juist waren, herhaalde ANDREWS ³⁾ zijne onderzoekingen en trad in 1844 met de volgende wet op: ⁴⁾

Als eene basis eene andere uit eene harer verbindingen verdrijft, zoo is de warmtewerking steeds de-

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 13. p. 190.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 52. S. 107.

³⁾ Phil. Transact. prt. I. p. 21 (1844).

⁴⁾ Pogg. Ann. Bd. 66. S. 33.

zelfde, welk het zuur ook zij, als men slechts dezelfde basis beschouwt.

Om deze stelling aan te toonen mengde ANDREWS eene oplossing van kaliumhydraat met verschillende zouten van eene zelfde basis en bepaalde de verandering der temperatuur, door die vermenging ontstaan. Werkelijk vond hij nu waarden, die binnen de grenzen der waarnemingsfouten overeenstemden.

Zoo vond hij, dat als kali eene der volgende basen verdrong en verving in *eenig* zout men de volgende temperatuursveranderingen waarnam: (oude atoomg.)

Ca O — 0.20 C.	Fe O + 0.89
Ba O — 0.00	Zn O + 0.97
Sr O — 0.00	Hg O + 1.33
Na O — 0.04	Pb O + 1.57
NH ₄ O . . . — 0.41	Cu O + 1.67
Mn O — 0.60	Ag O + 2.22

Onder de getallen voor de vier eerstgenoemde bases komen belangrijke waarnemingsfouten voor, die bij Ca O tot 15% van de geheele waarde opklimmen; dit blijkt uit de afwijkingen, die bij proefnemingen onder dezelfde omstandigheden voorkomen.

In 1848 trad ANDREWS op ¹⁾ met eene nieuwe bijdrage tot de kennis der verbindingswarmten, waarin hij een bewijs poogde te geven van de volgende stel-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 81. S. 74.

ling, die overigens naar de nieuwere inzichten omtrent het wezen der zouten identisch is met de vorige, en het werkelijk plaatsvindende proces waarschijnlijk meer naar waarheid voorstelt.

Wanneer een metaal een ander in een zijner zouten vervangt, zoodanig dat het zout soortgelijke constitutie behoudt, zoo is de ontwikkelde warmte voor dezelfde metalen steeds dezelfde, welk ook het gebruikte zout zij.

De proeven van ANDREWS geschieden in een' calorimeter in beginsel gelijk aan dien op blz. 20 beschreven.

Door sulphas cupri het metallisch zink te behandelen verkreeg hij als midden uit vier bepalingen:

54776 cal.

en bij het aanwenden van eene verdunde oplossing:

54804 cal.

Bij het neêrslaan van Cu uit koperchlorid en azijnzuurkoper door Zn vond hij evenzoo:

54334 c. 53130 c.

en in verdunde oplossingen:

54524 c. 55094 c.

Bij het neêrslaan van Cu door Fe vond hij:

met $\text{SO}_4 \text{Cu}$: 36856 c. verdund: 37596 c.
 „ Cu Cl_2 : 38642 c. „ : 36766 c.

Verder vond hij als middeltallen bij neêrslaan van:

Cu door Pb	16976 cal.
Ag ₂ » Zn	92016 »
Ag ₂ » Cu	34816 »
Pb » Zn	37712 »
Hg » Zn	66656 »
Pt » Zn	177360 »

alles berekend op 1 atoom der metalen, (H = 1 gram) behalve voor Ag, waarvoor het op 2 atomen betrekking heeft. De beide laatste getallen zijn echter slechts door experimenten met een enkel zout bepaald, zoo dat deze niet tot bewijs der wet bijdragen.

Merkwaardig is nog de volgende gevolgtrekking, welke ANDREWS uit zijne waarnemingen afleidt.

Stel, dat men drie metalen A, B en C hebbe, zoodanig, dat als A of B met een zout CX van C in aanraking komt, de zouten AX of BX zich vormen en C in beide gevallen vrij wordt, terwijl uit $BX + A$ de lichamen AX en B ontstaan, dan zal men, als de warmtewerking bij de verdrijving van C door B is a , van B door A is b , voor de warmtewerking bij vervanging van C door A moeten hebben $a + b$, daar men dan slechts langs twee verschillende wegen van denzelfden begintoestand (CX + A) tot denzelfden eindtoestand (AX + C) gekomen is. Stelt men nu

voor A, Zn, voor B, Pb en voor C, Cu, dan heeft men:

$$a = 16976 \quad b = 37712 \text{ en derhalve}$$

$a + b = 54688$, hetgeen met 54940 (langs directen weg gevonden resultaat) overeenstemt.

Neemt $A = \text{Zn}$, $B = \text{Cu}$ en $C = \text{Ag}_2$, dan komt er: $a = 34816$ $b = 54940$ en $a + b = 89756$; direct is gevonden: 92016; alzoo een verschil van nog geen 2.5 .

THOMSEN heeft in zijne verhandeling: "die Grundzüge eines thermochemischen Systems" ook onderzoekingen omtrent het punt, dat ons thans bezig houdt, medegedeeld, en is daarbij tot eenige merkwaardige uitkomsten geraakt.

De toestel, waarmede THOMSEN werkte was even eenvoudig als praktisch; hij bestond ¹⁾ voornamelijk uit twee glazen vaten, die boven elkander geplaatst waren en door eene buis gemeenschap hadden; deze gemeenschap kon echter door een caoutchouc stop worden verbroken; in de beide vaten (bekerglazen) werden te mengen vloeistoffen gebracht, door glazen roerstangen de temperatuur van alle deelen der vloeistof dezelfde gemaakt en daarna de thermometers, die in de vaten stonden met een' verrekijker afgelezen; daarop werd de stop weggenomen, de vloeistoffen mengden zich en nu kon men door waarneming

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 91. S. 83.

der eindtemperatuur en de kennis der waarde in water van de gebruikte toestellen, de ontwikkelde warmte in caloriën berekenen.

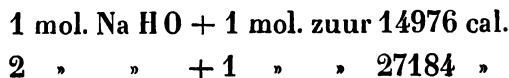
Voorloopige proeven met water van verschillende temperatuur wezen aan, dat de fouten, ontstaande door de verwaarloozing van het verschil der specifieke warmten der gevormde verbindingen en van water, geheel binnen de grenzen der waarnemingsfouten vielen en daarom zonder schade buiten rekening konden worden gelaten.

THOMSEN verrichtte proeven met zwavelzuur, boorzuur, kiezelzuur en phosphorzuur. Door eene molecule zwavelzuurhydraat achtereenvolgens met $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ en 1 mol. kalium- en natriumhydraat in aanraking te brengen, verkreeg hij warmtehoeveelheden, die evenredig met deze getallen toenamen, doch door toevoeging van meer zwavelzuur verkreeg hij geene grootere warmte: er werd dus geen zuur zwavelzuur zout gevormd in de verdunde oplossing, die hij gebruikte.

Bij andere zuren vond hij andere eigenschappen.

Zoo ontwikkelde b. v. 1 mol. kiezelzuur kalium, gemengd met 1 mol. kaliumhydraat (alles in zeer verdunde oplossing) 2400 cal.; met $\frac{5}{3}$ mol. KHO 3328 c., met 3 KHO 4200 c. en met 7 KHO 4560 c.

Bij het driebasische phosphorzuur vond hij:



3 mol. Na HO + 1 mol. zuur 33064 cal.

4 „ „ + 1 „ „ 33840 „

5 „ „ + 1 „ „ 34368 „ ;

alzoo schijnt het phosphorzuur ook zelfs nog niet door 5 mol. natriumhydraat verzadigd te zijn.

THOMSEN noemt deze laatste zuren, in tegenoverstelling van zwavelzuur, salpeterzuur enz. „onvollständige” zuren.

FAVRE en SILBERMANN ¹⁾ hebben met hunnen kwik-calorimeter uitgebreide onderzoekingen betreffende de verbindingen van zuren en bases volbracht. Zij gebruikten niet slechts zuren en bases in oplossing, doch wendden ook gassen aan; deze (CO₂, SO₂, SH₂) werden op dezelfde wijze, als bij de oplossingswarmten is medegedeeld in het proefbuisje geleid, waarin zich dan de oplossing eener basis bevond. Op deze onderzoekingen en den graad van nauwkeurigheid, die waarschijnlijk daarbij bereikt werd, zijn derhalve dezelfde opmerkingen in meerdere of mindere mate van toepassing.

Merkwaardig is nog hunne directe bepaling der verbindingswarmte van HCl en NH₃; voor de vorming van 1 gr. chloorammonium in vasten toestand vonden zij 743.5 c.; hiervan de oplossingswarmte aftrekkende, verkrijgt men voor de vorming van 1 gr.

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série, t. 37. p. 419, 494.

NH_4Cl in oplossing uit de samenstellende nadere bestanddeelen in gasvorm 429 c. De directe proef gaf 519 cal. Alzoo een verschil van 90 c.

F. en s. verklaren dit verschil door het absorbeeren van ammoniagas door het gevormde, zeer poreuse chloorammonium.

Ook F. en s. vonden, dat in eene zeer verdunde oplossing zure zouten (behalve biacetaten? p. 427) niet gevormd worden, doch eerst ontstaan op het oogenblik, dat ze als zoodanig uit de oplossing kristalliseeren. Als de concentratie der oplossingen van dien aard was, dat er eene uitscheiding van kristallen van het zure zout begon plaats te grijpen, namen eene sterke warmteontwikkeling waar, welke aanduidde, dat er eene verbinding plaats had ¹⁾).

FAVRE en SILBERMANN ²⁾ leiden uit hunne proeven nog eenige merkwaardige gevolgen af, die ik kortelijk wensch te bespreken.

Het is gemakkelijk te begrijpen, dat, wanneer er eenvoudige betrekkingen bestaan tusschen de verbindingswarmten der verschillende stoffen, deze het gemakkelijkst en duidelijkst voor den dag zullen treden, wanneer die warmten niet op 1 gr. der gebezigde

¹⁾ In het bovenstaande heb ik dikwijls gesproken van de verbinding van zuren en bases tot zouten; het scheen niet wel mogelijk, om zonder dit te doen, de bedoelingen der onderzoekers weêr te geven.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 4. p. 394.

zelfstandigheid, doch op 1 aeq. worden berekend; dit zagen r. en s. ook in en daarom voerden zij het *calorisch equivalent* in, d. i. de warmte ontwikkeld bij de verbinding van twee stoffen op 1 aeq. berekend.

Zij hebben uit hunne proeven berekend de calorische equivalenten der verschillende verbindingen, die zij onderzocht hebben en uit de vergelijking der verkregen getallen hebben zij afgeleid, dat er een constant verschil in warmteontwikkeling bestaat, als een metaal zich met O, Cl, Br of I verbindt, onverschillig welk metaal men beschouwe; dit verschil hebben zij den *modulus der metalloïden* genoemd.

Verder is door hen gevonden, dat er een constant verschil in de warmteontwikkeling wordt waargenomen, als twee metalen zich met elk der haloïden verbinden. Dit verschil is dan de *modulus der metalen*.

Deze moduli vertoonen zich echter alleen, wanneer de werking niet, door het neêrslaan van onoplosbare producten, van meer samengestelden aard wordt, doch dan, zeggen r. en s., zal juist de afwijking van de wet der moduli de grootte der storing aangeven, door het praecipitaat teweeggebracht. Omgekeerd besluiten zijn, dat het onoplosbare neêrslag, wanneer het oplosbaar ware, bij zijne oplossing juist zooveel warmte zou binden, als de afwijking van de wet der moduli bedraagt; vandaar de fictieve oplossingswarmten, waarvan ik vroeger gewaagde.

De wet der moduli, die vrij algemeen is aangeno-

men, komt mij voor een zeer onvast steunpunt te hebben. Als men de getallen van F. en S. overziet, bemerkt men, dat het bestaan van den modulus der metalen geheel en al berust op constante verschillen bij verbinding van H, K, Na met O, Cl, Br, J, S en hieruit besluiten F. en S. tot de overige metalen. Dit schijnt mij volstrekt niet geoorloofd te zijn en vooral *hier* niet, daar K en Na zoo na verwante metalen zijn, die van de overige over het geheel veel verschillen en bovendien nog als univalent tegenover de meeste overige staan, die bivalent, of ook wel multivalent zijn; maar ook als we dit onderscheid geheel ter zijde laten, springt het toch in het oog, dat het zeer gewaagd is van de enkele beschouwing van H, Na, K tot de overige metalen te besluiten: bovendien zijn de verschillen, waaruit het bestaan der wet wordt afgeleid, verre van in waarheid constant.

Waarden van den modulus (H: K)

(Cl) 56899	}	(midden) 57216.
(Br) 57274		
(J) 57475		

Waarden van den modulus (K: Na)

(O) 2728	}	(midden) 2904.
(Cl) 2765		
(Br) 3062		
(J) 3336		
(S) 2629		

Voor den laatsten modulus klimt de grootste afwijking van het midden tot 15% op.

De getallen die de wet der moduli voor de haloïden moeten bewijzen, stemmen werkelijk goed met elkander overeen; ook deze zijn echter alleen ten opzichte van K, Na en H bepaald en hebben dus hetzelfde gebrek van beperktheid en onvolledigheid. Elke „modulus” is uit twee, hoogstens drie getallen op gemaakt, en daarom komt het mij voor, dat het bestaan van de wet der moduli twijfelachtig en stellig onbewezen is.

Van de wet der moduli geraak ik vanzelfen tot het vraagpunt der *thermoneutraliteit*, dat daarmee in nauw verband staat.

Wanneer men de oplossingen van twee neutrale zouten met elkander mengt en er bij die menging geen neêrslag ontstaat, neemt men noch ontwikkeling, noch opslorping van warmte waar. Men zegt dan, dat de gemengde oplossingen ten opzichte van elkander *thermoneutraal* zijn ¹⁾.

Het is van belang na te gaan, wat er eigenlijk door de bedoelde menging veroorzaakt wordt; doch dit onderzoek is moeilijk, zoodat de scheikundigen hierover nog in gevoelen verschillen.

CLAUDE LOUIS BERTHOLLET ²⁾ kwam langs theoretisch

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 52. S. 107.

²⁾ Essai de Statique chimique, (1803).

schen weg tot het besluit, dat alle vier mogelijke zouten werden gevormd en als zoodanig in de oplossing aanwezig waren, terwijl volgens de meening van andere scheikundigen er óf geene chemische werking zal plaats vinden, óf door dubbele ontleding het sterkste zuur zich van de sterkste basis zal meester maken en er alzoo slechts twee zouten in de oplossing zullen zijn.

GRAHAM ¹⁾ meent uit zijne proeven omtrent de diffusie van zoutoplossingen in water het besluit te mogen trekken, dat de stelling van BERTHOLLET omtrent een mengsel van twee zouten juist is. Hij mengde oplossingen van chloorkalium en zwavelzuur natrium als ook van chloornatrium en zwavelzuur kalium en liet beide mengsels in overvloedig water diffundeeren; de resultaten waren in beide gevallen nagenoeg volkomen identisch en dus: "the result is quite in harmony with BERTHOLLETS view, that the acids and bases are indifferently combined or that a mixture of chloride of potassium and sulphate of soda is the same thing as a mixture of sulphate of potash and chloride of sodium, when the mixtures are in a state of solution."

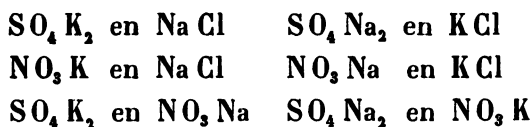
Werkelijk is het resultaat in harmonie met de stelling van B., maar toch moet men het alle kracht van bewijs geheel ontzeggen, daar volgens de tegenover-

¹⁾ Phil. Transact. vol. 51. p. 195. Lieb. Ann. Bd. 121. Heft 1.

gestelde voorstelling van de reactie, toch ook op het einde dezelfde zouten zullen aanwezig zijn, hetzij men KCl en SO_4Na_2 , dan wel $NaCl$ en SO_4K_2 met elkaar mengt, mits alles in oplossing blijve.

Het is door proeven van WÜLLNER ¹⁾ bekend, dat de spanning van waterdamp bij dezelfde temperatuur vermindert, wanneer een zout in het water, waaruit de damp zich vormt, wordt opgelost, en dat elk zout dit in eene bepaalde mate doet, verschillende zouten in verschillende mate.

Door twee zouten gelijktijdig in de te onderzoeken oplossing te brengen meende GERLAND ²⁾ een bewijs voor BERTHOLLETS stelling te vinden, dat echter aan hetzelfde euvel mank gaat, als het bewijs door GRAHAM gegeven en daarom geen licht over het vraagpunt verspreidt. GERLAND onderzocht mengsels van de volgende zouten:



en vond bij het gebruik van twee corresponderende mengsels dezelfde vermindering in dampspanning, waaruit hij het volgende besluit meent te mogen trekken:

91204

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 103. S. 529.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 124. S. 179. Zeitsch. für Chem. Bd. 1. S. 173.

»Zwei Salzgemische von gleichen Bestandtheilen, die dieselben in aequivalenten Mengen enthalten, vermindern also die Spannkraften ganz in gleicher Weise. Damit ist die Richtigkeit des B'schen Satzes mit aller Evidenz nachgewiesen. Entstanden nämlich die vier Salze nicht, so könnten, da verschiedene Salze in ganz verschiedener Weise auf die Spannkraft wirken, die Verminderungen nicht gleich sein,“ — — zij zijn echter wel gelijk en — »diese Thatsache nimmt mithin den B'schen Satz seinen vorwiegend hypothetischen Charakter und erhebt ihn zum Gesetz.“

Blijkbaar is de gevolgtrekking even onjuist als die van GRAHAM.

CARL VON THAN ¹⁾ heeft gemeend, door nauwkeurige bepalingen omtrent de oplosbaarheid van zouten in water de zaak te kunnen uitmaken. VON THAN nam eene bepaalde hoeveelheid zwavelzuur kalium en chloornatrium, alsook eene aequivalente hoeveelheid chloorkalium en zwavelzuur natrium en bepaalde uit de oplosbaarheid der zouten, wanneer ze afzonderlijk werden opgelost, de hoeveelheid water, die noodig moest zijn, om de beide genoemde mengsels op te lossen, gesteld dat de zouten niet op elkander inwerkten en ook geen' invloed op hunne respectieve oplosbaarheid uitoefenden; hij vond, dat bij 20° C. hij gebruik van Na Cl en SO₄ K₂ (in 't geheel 2.912

¹⁾ Berichte der Acad. zu Wien 1865, 65. Zeitschr. für Chemie, Bd. 1. (1865) S. 411.

gram) noodig zouden zijn 17.752 gr. water, en dat wanneer hij KCl en $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ wilde oplossen hij 11.2 gr. water daartoe zou behoeven; in werkelijkheid echter was 11.2 gr. in geen van beide gevallen genoeg en 17.752 gr. in beide gevallen te veel; VON THAN vond dat 14.476 gr. water noodig en genoegzaam waren, welk der beide mengsels hij ook nam; dit is juist de hoeveelheid water, die door het aannemen der stelling van B., uit de oplosbaarheid van elk der 4 zouten wordt afgeleid ¹⁾.

¹⁾ Mijne berekening van deze waarden geeft niet volkomen dezelfde uitkomsten. Prof. MULDER geeft in zijne *Scheikundige verhandelingen en onderzoekingen* 3^o Deel, 3^o Stuk, voor de hoeveelheid zout, die in 100 deelen water bij 20° kan oplossen, de volgende getallen:

Chloornatrium	36.0
Chloorkalium	34.7
Zwavelzuur natrium . .	19.5 (Anhyd.)
Zwavelzuur kalium . .	10.9

Is nu 2.912 gr. de totale gewichtshoeveelheid zout, dan heeft men bij enkele vorming van glauberzout en chloorkalium 1.419 gr. van het eerste en 1.493 gr. van het tweede zout, vorderende de hoeveelheid water: $7.28 + 4.30 = 11.58$.

Bij vorming van keuzezout en zwavelzuur kalium verkrijgt men 0.963 en 1.949 gr., vorderende ter oplossing: $2.67 + 17.88 = 20.55$.

Worden alle vier zouten gevormd, dan is het:

0.585 Na Cl	vordert 1.64 deelen water
0.747 K Cl	" 2.15 " "
0.87 $\text{K}_2 \text{SO}_4$	" 3.64 " "
0.71 $\text{Na}_2 \text{SO}_4$	" 8.00 " "
	<hr/> 15.43 deelen water.

Dezelfde uitkomst verkreeg hij ook bij gebruik van

NO_3 , Na en K Cl

NO_3 , K en Na Cl.

Ofschoon door deze bepalingen de stelling van BERTHOLLET voor deze beide zouten eene vrij hooge mate van waarschijnlijkheid verkrijgt, meen ik de waarheid er van toch te moeten betwijfelen; uit onderzoekingen van denzelfden aard vooral van den Hoogleraar MULDER en Dr. KARSTEN ¹⁾ schijnt voor vele mengsels van zouten juist te volgen, dat slechts twee en geen vier zouten gevormd worden, zoodat de zaak naar mijn inzien twijfelachtig blijft.

VON THAN heeft zich voorgenomen, zijne onderzoekingen voort te zetten en over vele zouten uit te breiden; zijne uitkomsten zullen dus misschien de onzekerheid wegnemen.

Ik had gehoopt door eenige nauwkeurige bepalingen omtrent de warmteontwikkelingen of absorptiën bij menging van twee zoutoplossingen hieromtrent iets naders te zullen leeren; wel is waar had HESS de thermoneutraliteit aangenomen, en bevestigden FAVRE en SILBERMANN ¹⁾ die, maar de proeven, waar die beweringen op steunden, schenen mij weinig bewijzend toe en eenmaal aan de wet der moduli

¹⁾ Scheik. Verh. en Onderz. Deel 3. Stuk 3. Hoofdst. 2.

²⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 37. p. 496.

twijfelende, ging die twijfel ook op dit punt over.

F. en s. doen opmerken, dat de thermoneutraliteit implicite wordt bewezen door de wet van ANDREWS, omtrent de substitutie van bases onderling, die hierboven is vermeld, doch ook, zooals toen reeds gezegd is, niet voldoende gevestigd is, door de groote waarnemingsfouten, welke ANDREWS bij deze onderzoekingen begaan heeft.

F. en s. doen overigens eene enkele, niets afdoende proef en deelen mede, dat zij bij menging van acetas potassii en sulphas ferri geene warmteontwikkeling hebben waargenomen; ik meende dus, dat het misschien niet geheel van belang ontbloot was, het al of niet bestaan der thermoneutraliteit na te gaan.

Voor mijne proeven koos ik de volgende zouten:

Acetas Baryi en Nitras Magnesii,
 alsmede: Acetas Magnesii en Nitras Baryi.

Naar de getallen van FAVRE en SILBERMANN is de som der calorische aequivalenten:

$$\text{Ac. Ba.} + \text{Nit. Mg. } 13349.4 + 12892.9 = 26242.2$$

$$\text{Nit. Ba.} + \text{Ac. Mg. } 15460.6 + 12312.9 = 27773.5$$

$$\text{Verschil: } \quad 1531,3 \text{ cal. (5.6\%)}$$

Bij de vorming van $\text{Ba}(2\text{NO}_3)$ en $\text{Mg}(2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ wordt dus meer warmte ontwikkeld, dan bij het ontstaan van $\text{Mg}(2\text{NO}_3)$ en $\text{Ba}(2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ uit dezelfde bestanddeelen, de laatste verbindingen hebben dus

te zamen meer *energie* dan de beide eerste en zullen derhalve waarschijnlijk onder ontwikkeling van warmte in de combinatie met minder energie overgaan. Ik meende dus eene ontwikkeling van warmte te kunnen verwachten bij vermenging van acetate baryi en nitrate magnesiï; het resultaat de proeven was echter niet met die verwachting in overeenstemming.

De magnesiumzouten bereidde ik door magnesia alba met salperzuur en azijnzuur te behandelen, evenzoo het azijnzuur baryum uit koolzuur baryum en azijnzuur; alle zouten werden door omkristalliseering over zwavelzuur gezuiverd, slechts met Ac. Mg. liet zich dit niet bewerkstelligen; het kristalliseerde niet en vormde eene doorschijnende strooperige massa, die echter met water tot eene waterheldere vloeistof overging, en met Nitr. Ba. geen spoor van praecipitaat gaf en dus voor zuiver genoeg kon gehouden worden.

De proeven werden op twee van elkander eenigszins afwijkende wijzen volbracht. Daar de warmteontwikkeling hier stellig uiterst gering zou zijn, kwam het er in de eerste plaats op aan, te zorgen, dat de te mengen vloeistoffen volkomen dezelfde temperatuur hadden als de gebezigde kwik-calorimeter.

Om dit te bewerkstelligen werd de eene oplossing in het proefbuisje in een der beide moffels gestoken en de andere vloeistof in een buisje van kleinere afmetingen in het gezegde proefbuisje met een' doorboorden kurk bevestigd en alles een' geruimen tijd

aan zichzelf overgelaten, ook zelfs nog, nadat de calorimeter tot rust gekomen en de kwik-meniscus stationnair geworden was; alsnu werd het binnenste buisje eensklaps uitgelicht en de inhoud uitgestort in de proefbuis, waarna nog met het binnenste buisje werd geroerd; ondertusschen werd de kwikzuil waargenomen: *deze bleef in alle gevallen stationnair*; enkele malen deed eene lichte trilling van den meniscus eenige werking vermoeden, die echter niet te waardeeren was.

Deze uitkomst voldeed mij niet; het binnenste proefbuisje was wellicht wat klein geweest en daardoor de gemengde hoeveelheden te gering; een grooter buisje kon echter niet in de proefbuis geplaatst worden en ik besloot daarom mijne toevlucht tot den anderen moffel te nemen en de beide vloeistoffen in de verschillende moffels te plaatsen, om ze de temperatuur des calorimeters te doen verkrijgen.

Deze wijze van handelen scheen mij echter toe eene rechtvaardiging te behoeven: mag men namelijk de beide moffels als gelijk in temperatuur beschouwen? door het insteken op verschillende tijden van twee zeer gevoelige thermometers overtuigde ik mij, dat de moffels werkelijk steeds dezelfde temperatuur hadden, en dat, als de een door kokend water tot eene hoogere temperatuur werd gebracht, hij in uiterst korten tijd weër tot de algemeene calorimeter-temperatuur zonk.

Door deze inrichting kon ik nu grootere hoeveelheden met elkander mengen, maar toch nam ik geene warmtewerking waar; eens werd eene geringe ontwikkeling (2 cal.) waargenomen bij menging van Acet. Mg. en Nitr. Ba.; het bleek echter dat er in het proefbuisje, waarin de menging had plaats gehad een spoor van neêrslag was ontstaan, waarschijnlijk van sporen zwavelzuur afkomstig, die aan het proefbuisje waren gebleven; na reiniging werd de proef herhaald en nu verkreeg men geene merkbare werking en ook geen praecipitaat.

Ten einde zeker te zijn, dat het niet waarnemen van warmtewerking geen gevolg was eener mogelijke onreinheid van de thermometerbuis op de plaats, waar de meniscus zich bevond, werd door draaiing van den plunjer de kwikzuil tusschen elke proef verplaatst.

Uit deze proeven trek ik het besluit, dat de thermoneutraliteit werkelijk bestaat, of ten minste, dat de warmtewerking bij menging van twee zouten uiterst gering, en voor den kwik-calorimeter onmerkbaar is.

Ik heb bij de vermelding dezer proeven geene opgaven betreffende concentratie enz. gevoegd, daar het resultaat in alle gevallen ontkennende was; had ik numerische waarden kunnen geven, dan zou het van belang geweest zijn, verschillende bijzonderheden te vermelden. De oplossingen waren overigens nu eens

meer, dan eens minder geconcentreerd, ze gaven geene warmteabsorptie door dilutie.

Ofschoon het mij toeschijnt dat het in geen geval merkbaar zijn van warmtewerking lichter te begrijpen is, als men de stelling van BERTHOLLET aanneemt, dan in het tegenovergestelde geval, zoo is deze uitkomst toch onvoldoende, om er eene gevolgtrekking uit te kunnen opmaken.

VIERDE HOOFDSTUK.

BEPALINGEN LANGS INDIRECTEN WEG.

Reeds met een enkel woord stipte ik aan, dat de kennis der verbrandingswarmten ons leiden kan tot het leeren kennen der verbindingswarmten van vele lichamen, waarvan we anders niet in staat zouden zijn deze grootheid te bepalen, en dat men omgekeerd uit de kennis van andere verbindingswarmten, dikwijls tot verbrandings- of oxydatiewarmten mag besluiten. In deze afdeeling zal ik trachten, deze punten iets nader toe te lichten.

Bij deze indirecte handelwijzen doet zich al aanstonds een groote, bij de directe bepalingen niet bestaande hinderpaal voor, die in het algemeen weinig schijnt opgemerkt te zijn, en die, wanneer ze opgemerkt werd, willens werd voorbijgezien. Deze hinderpaal is de onvolkomenheid onzer kennis, aangaande

de intieme constitutie der lichamen, meer bepaaldelijk omtrent de wijze, waarop de atomen en atomen-groepen gelegen en onderling verbonden zijn.

De directe bepalingen behouden als zoodanig hare waarde, al moge men door veranderde theoretische inzichten de reacties beschouwen als geheel anders plaats te hebben, dan men zich vroeger voorstelde. De gevonden getallen stellen waargenomen feiten voor, die steeds hunne waarde behouden zullen, wanneer slechts niet de waarnemer, te zeer doordrongen van de overtuiging, dat hij op stevigen grond bouwde, zijne uitkomsten in zulk een' vorm geeft, dat ze alleen van belang blijven, zoolang de hypothese, waarvan hij uitging, als juist gehuldigd wordt, en deze omstandigheid kan zich te gemakkelijker voordoen, daar getallen vaak kunnen schijnen, rechtstreeks de grootte aan te geven van waarden, die eigenlijk nog in 't geheel niet gevonden zijn en misschien zelfs niet gevonden kunnen worden. Op deze wijze kunnen door veranderde inzichten sommige gevonden grootheden, die voor de theorie van het hoogste belang waren, hunne waarde als zoodanig verliezen, terwijl omgekeerd behoefte kan ontstaan aan de kennis van grootheden, die men vroeger als van ondergeschikt belang verzuimd had te bepalen. Men vergeve deze uitweiding.

Iets anders echter nog is het, als men indirect vragen wil beantwoord zien: men past dan de waar-

genomen getallen naar theoretisch vastgestelde regels en wetten op andere lichamen, op andere omstandigheden toe; hier heeft men dus steeds met de theorie te doen, en blijkt nu later, dat de regels en wetten, die men tot het opmaken van zijn besluit had gebezigd op valsche gronden berusten, dan kunnen de indirect gevonden waarden geheel verkeerd zijn en zullen misschien geheel andere dingen voorstellen, dan men eerst meende.

Een voorbeeld moge mijne meening ophelderen.

FAVRE en SILBERMANN ¹⁾ hebben de oxydatiewarmte van zink (Zn, O) bepaald door metallisch zink in zwavelzuur op te lossen. Uit vroegere bepalingen waren de hoeveelheden warmte, ontwikkeld bij verbinding van Zn O met zwavelzuur en opgeslorpt bij ontleding van water bekend.

Zij besloten nu tot deze vergelijking:



waarin R de waargenomen warmteontwikkeling be-
duidt. Hieruit wordt dan afgeleid:

Warmteontwikkeling bij oxydatie van 1 gr. Zn:

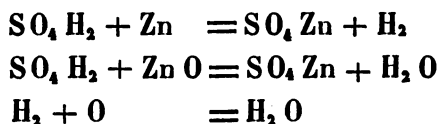
$$(Zn, O) = 567.90 - 335.54 + 1060.39 = 1292.75 \text{ c.}$$

Nemen we nu echter aan, dat een zout niet gevormd wordt door de verbinding van een zuur met

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 37. p. 441.

eene basis, maar stellen we dat b. v. zwavelzuur zink is $\text{SO}_4 \text{Zn}$, de tweeatomige zuurrest SO_4 verbonden met het evenzoo tweeatomige Zn , dat zwavelzuur (hydraat) is $\text{SO}_4 \text{H}_2$, dezelfde zuurrest verzadigd door twee atomen van het univalente hydrogenium; beschouwen we verder vrij waterstof, vrij chloor, vrije zuurstof als te bestaan uit moleculen, gevormd door verbinding van atomen twee aan twee met elkander, enz. enz. dan behouden deze en dergelijke onderzoekingen wel hare waarde, maar de resultaten moeten anders uitgelegd worden.

In het onderhavige geval hebben wij volgens de laatste beschouwingen deze reacties:

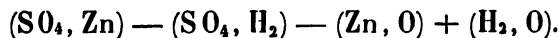


waardoor men dus de volgende warmteontwikkelingen verkrijgt: ¹⁾

Eerste reactie (R):

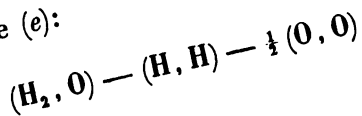


Tweede reactie (a):



¹⁾ Men houde in het oog, dat uit de theorie der atomiciteit volgt, dat in water en in zwavelzuurhydraat ($\text{H}_2 \text{O}$ en $\text{SO}_4 \text{H}_2$) de twee atomen H elk afzonderlijk met O en SO_4 verbonden zijn, doch niet onderling samenhangen. R, a, e, x, enz. in het volgende hebben beteekenissen als bij r. en s.

Derde reactie (e):



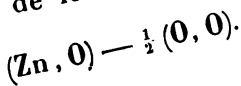
nu hebben F. en S.:

$$x = R - a + e$$

dus:

$$x = (Zn, 0) - \frac{1}{2}(0, 0).$$

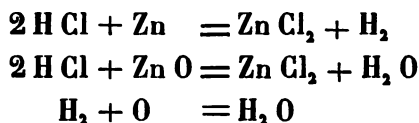
Derhalve zouden FAVRE en SILBERMANN naar deze be-
schouwing niet $(Zn, 0)$ bepaald hebben; en toch, zal
men zeggen, komen deze indirecte bepalingen nage-
noeg volkomen overeen met directe bepalingen de-
oxydatiewarmte van zink, door DULONG volbracht, de-
toch vond 1298 cal. Hierover behoeven we ons echt-
niet te verwonderen, daar ook DULONG niet $(Zn, 0)$
maar $(Zn, 0) - \frac{1}{2}(0, 0)$ bepaalde. Hij verbrandde zink
in zuurstof; eene molecule zuurstof bestaat uit twee
atomen, die van elkander gescheiden moeten worden,
voor dat ze zich met Zn kunnen verbinden; eene mo-
lecule Zn daarentegen wordt wegens analogie met
het cadmium geacht uit 1 atoom te bestaan: één
atoom zink heeft nu tot zijne oxydatie, één at. 0,
dat is de helft eener molecule 00; schrijft men dus
voor de verbindingswarmte van 2 atomen zuurstof
tot 1 molecule $(0, 0)$, dan moet men voor de oxyda-
tiewarmte van Zn de formule stellen:



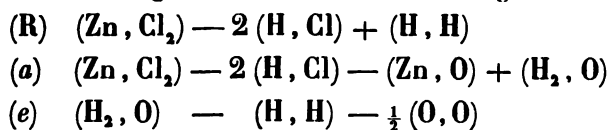
Geene van beide methoden, zoo min de directe, als de indirecte, geven dus, hetgeen men meende gevonden te hebben; gesteld namelijk dat de atomiciteits-theorie juist is.

Ook eene andere methode van f. en s. om (Zn, O) (door samenkomst van $Zn O$ en $H Cl$) te bepalen, geeft dezelfde uitkomst (1289.88 c.) en bij nauwkeurige beschouwing der reacties ziet men, dat ook hier hetzelfde wordt bepaald, als bij de directe proef van DULONG.

Men heeft hier de volgende reacties:



gevende de volgende warmteontwikkelingen:

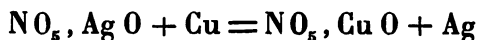


dus:

$$x = R - a + e = (Zn, O) - \frac{1}{2} (O, O),$$

als boven.

Een ander voorbeeld vinden wij in de bepaling der oxydatiewarmte van zilver, door dit metaal uit nitras argenti met metallisch koper neêr te slaan. f. en s. besloten hier tot deze reactie:



en dan had men:

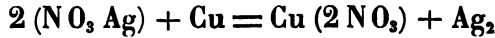
$$R = (\text{NO}_g, \text{Cu O}) + (\text{Cu}, \text{O}) - (\text{NO}_g, \text{Ag O}) - (\text{Ag}, \text{O})$$

of wél

$$R = b + a - e - x,$$

waarin de laatste term alleen onbekend geacht werd.

Naar de nieuwere wijze van zien heeft men hier de reactie:



en de warmteontwikkelingen:

$$(R) (\text{Cu}, 2 \text{NO}_3) - 2 (\text{Ag}, \text{NO}_3) - \frac{1}{2} (\text{Cu}, \text{Cu}) + (\text{Ag}, \text{Ag})$$

$$(a) (\text{Cu}, \text{O}) - \frac{1}{2} (\text{O}, \text{O}) - \frac{1}{2} (\text{Cu}, \text{Cu})$$

$$(b) (\text{Cu}, 2 \text{NO}_3) - 2 (\text{H}, \text{NO}_3) - (\text{Cu}, \text{O}) + (\text{H}_2, \text{O})$$

$$(e) 2 (\text{Ag}, \text{NO}_3) - 2 (\text{H}, \text{NO}_3) - (\text{Ag}_2, \text{O}) + (\text{H}_2, \text{O})$$

dus:

$$\begin{aligned} x &= a + b - e - R = \\ &= (\text{Ag}_2, \text{O}) - (\text{Ag}, \text{Ag}) - \frac{1}{2} (\text{O}, \text{O}). \end{aligned}$$

Volgens de theorie der atomiciteit is dus deze warmte-werking eigenlijk bepaald, maar toch is de indirecte bepaling hier zeer wel te gebruiken, daar door de directe verbranding van Ag in O ook niets anders dan x zou gevonden worden.

In de voorgaande regels meen ik te hebben aange-toond, dat bij de proeven van F. en S., om indirect de oxydatiewarmte van metalen te bepalen, ook vol-gens de *moderne theoriën der chemie* (LOTHAR MEYER

en HOFFMAN), werkelijk deze grootheden bepaald zijn, wanneer men namelijk daaronder niet verstaat de uitdrukking:

$$(M, O)$$

maar oxydatiewarmte noemen wil, de werkelijk vrijkomende, waar te nemen warmte bij oxydatie van het metaal in zuurstof, zonder daarbij omtrent de moleculaire constitutie der lichamen en der elementen iets te willen beslissen.

Evenzoo nu is het gesteld met de indirecte bepalingen van chloor-, broom-, jood- en zwavelverbindingen. Ook hierbij zal men, als de bepalingen nauwkeurig zijn, werkelijk hetzelfde vinden, als bij de directe bepalingen; dit leert ons echter slechts, dat men in beide gevallen werkelijk dezelfde grootheid bepaalt. Welke de grootheid echter is, valt moeilijk met zekerheid te zeggen. De beantwoording dier vraag hangt af van de theoretische denkbeelden, die men koestert. Eerst als men de juistheid dier denkbeelden heeft bewezen, kan men met zekerheid zeggen, welke reacties werkelijk hebben plaats gevonden en dus ook, wat de gevonden getallen eigenlijk beteekenen.

Voorbeelden.

Bij de directe verbinding van zink en chloorgas heeft men voor de ontwikkelde warmte:

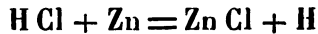
$$(Zn, Cl), \text{ óf (naar de atomiciteitstheorie):}$$

$$(Zn, Cl_2) - (Cl, Cl)$$

Deze grootheid hebben F. en S. langs twee verschillende wegen indirect bepaald en daarbij voor de verbinding van 1 gr. Zn met Cl + oplossingswarmte van het gevormde chloorzink gevonden:

naar de eerste methode 1740.51
 » » tweede » 1740.80

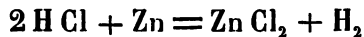
De eerste methode bestond daarin, dat men Zn op eene oplossing van H Cl in water liet inwerken; F. en S. dachten zich dan daarbij de eenvoudige reactie:



en de waargenomen warmteontwikkeling (R) bestond uit:

$$(\text{Zn}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{Cl}).$$

Naar de leer der atomiciteit is de werking niet zoo eenvoudig en heeft men deze reactie:



en dan is

$$\text{R} = (\text{Zn}, \text{Cl}_2) - 2 (\text{H}, \text{Cl}) + (\text{H}, \text{H}),$$

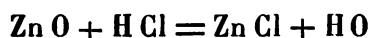
hierbij opgeteld de directe verbindingswarmte van waterstof en chloor tot zoutzuur, d. i.:

$$2 (\text{H}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{H}) - (\text{Cl}, \text{Cl})$$

komt er:

$$x = (\text{Zn}, \text{Cl}_2) - (\text{Cl}, \text{Cl})$$

Bij de tweede wijze van handelen werkte zink-oxyde op zoutzuur in en stelde men zich de werking aldus voor:

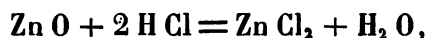


en

$$R = (\text{Zn}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{Cl}) - (\text{Zn}, \text{O}) + (\text{H}, \text{O})$$

alles op x , (Zn, Cl) na, bekende termen.

Men kan ook en moet misschien de reactie aldus beschouwen:



en dan is:

$$R = (\text{Zn}, \text{Cl}_2) - (2 \text{H}, \text{Cl}) - (\text{Zn}, \text{O}) + (\text{H}_2, \text{O}),$$

hierbij opgeteld de oxydatiewarmte van zink:

$$(\text{Zn}, \text{O}) - \frac{1}{2} (\text{O}, \text{O}),$$

de verbindingswarmte van H en Cl:

$$2 (\text{H}, \text{Cl}) - (\text{Cl}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{H})$$

en er van afgetrokken de vormingswarmte van water:

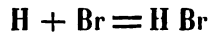
$$(\text{H}_2, \text{O}) - (\text{H}, \text{H}) - \frac{1}{2} (\text{O}, \text{O}),$$

komt er als boven:

$$x = (\text{Zn}, \text{Cl}_2) - (\text{Cl}, \text{Cl}).$$

Beide indirecte handelingen voeren dus ook hier tot dezelfde grootheid, als de directe zou doen.

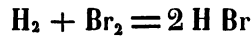
Besluiten wij deze voorbeelden met broomwaterstof. Direct zou men hier hebben de reactie:



en:

$$x = (\text{H}, \text{Br})$$

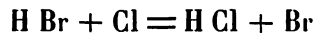
of:



en:

$$x = 2 (\text{H}, \text{Br}) - (\text{H}, \text{H}) - (\text{Br}, \text{Br}).$$

De indirecte methode door FAVRE en SILBERMANN gebezigd om x te vinden, bestond in het ontleden van broomwaterstof door chloor; (evenzoo handelden zij voor de joodwaterstof en voor de broom- en joodmetalen) zij stelden zich daarbij deze reactie voor:

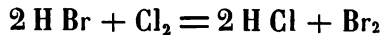


en:

$$\text{R} = (\text{H}, \text{Cl}) - (\text{H}, \text{Br}) = a - x$$

waarin dan a bekend was.

Na de nieuwere beschouwingwijze is de reactie:



en:

$$\text{R} = 2 (\text{H}, \text{Cl}) - 2 (\text{H}, \text{Br}) + (\text{Br}, \text{Br}) - (\text{Cl}, \text{Cl})$$

hieraf:

$$a = 2 (H, Cl) - (H, H) - (Cl, Cl)$$

blijft:

$$x = 2 (H, Br) - (Br, Br) - (H, H),$$

evenals door directe bepaling zou gevonden zijn.

Deze indirecte bepalingen hebben dus, ook naar de theorie der atomiciteit recht van bestaan; ze voeren werkelijk tot de kennis derzelfde grootheden, die men door eene directe methode zou gevonden hebben.

Ik heb getracht door combinatie van verschillende vergelijkingen de waarden (H, H), (Cl, Cl) enz. geïsoleerd te verkrijgen, daar het mij niet van belang ontbloot scheen, de verbindingswarmten der atomen onderling zuiver te verkrijgen en niet steeds alleen de som of het verschil van twee of meer dier atoomverbindingswarmten, zoo als men die bij de aanneming der atomiciteits-theorie steeds verkrijgt. Ik meende, dat uit de kennis b. v. der grootheden (H, H), (Cl, Cl), (O, O), (N, N) enz. belangrijke gevolgen zouden kunnen worden afgeleid, vooral betrekking hebbende op de meerdere of mindere neiging die de elementen toonen, om verbindingen aan te gaan; zoo zal b. v. hoogst waarschijnlijk:

$$(N, N) > (O, O)$$

zijn, daar stikstof bij zuurstof vergeleken een zoo indifferent lichaam is.

Dit is mij echter niet mogen gelukken en het schijnt

onmogelijk de verschillende reacties en de vergelijkingen, die ze opleveren, zoo te combineeren, dat men zoovele onafhankelijke vergelijkingen verkrijgt, als er onbekenden op te lossen zijn.

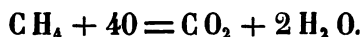
Hoe groot de nauwkeurigheid is, door F. en S. bij deze indirecte bepalingen bereikt, is uit hunne opgaven bezwaarlijk op te maken, daar ze alleen hunne einduitkomsten, niet de waargenomen waarden opgeven en zij ook niets omtrent meerdere of mindere afwijking der afzonderlijke bepalingen van de opgegeven middentallen vermelden. Slechts voor de oxydatie van K en Na door middel van water heb ik eene min gunstige opinie omtrent hunne bepalingen opgevat; de gronden voor dit gevoelen zal ik meêdeelen wanneer ik mijne eigene bepalingen omtrent dit punt vermelden zal.

Omgekeerd kan de kennis van verbrandingswarmten voeren tot het leeren kennen van andere verbindingswarmten, die anders misschien in het geheel niet te bepalen zouden zijn.

BERTHELOT wees hiertoe den weg ¹⁾. Zijne methode levert ondertusschen, zoo als wij zien zullen, in de meeste gevallen niet dan zeer onzekere uitkomsten, ofschoon zij theoretisch beschouwd, op goede gronden steunt.

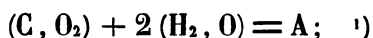
¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série. t. 6. p. 329.

Als voorbeeld zijner handelwijze kiest hij het moerasgas ($C H_4$), dat bij volkomene verbranding in koolzuur en water overgaat:



Stel, dat bekend zijn de hoeveelheden warmte, ontwikkeld bij verbranding van koolstof, van waterstof en van moerasgas. Men kan zich alsdan voorstellen, dat de verbinding der elementen C, 4 H, 4 O tot $C O_2$ en $H_2 O$ langs twee verschillende wegen heeft plaats gehad.

Vooreerst zij de koolstof en de waterstof direct verbrand, dan heeft men voor de geheele warmteontwikkeling:



maar men kan zich ook denken, dat eerst C met H_4 zich verbonden heeft en dat daarna het gevormde moerasgas door 4 O verbrand is, alsdan heeft men:



doch daar de begin- en de eindtoestanden dezelfde zijn:

$$A = A'$$

en:

¹⁾ Ik heb hier de termen, voortvloeiende uit de scheiding der moleculen in atomen (H, H) enz. weggelaten, daar dit geen invloed op de uitkomst uitoefent en het overzicht thans gemakkelijker is.

$$(C, H_4) = A - (C H_4, O_4)$$

of:

$$(C, H_4) = (C, O_2) + 2(H_2, O) - (C H_4, O_4)$$

waardoor dan (C, H_4) bekend wordt.

Wanneer men twee lichamen of ook twee groepen van verschillende lichamen (X en Y) heeft, die dezelfde elementen in dezelfde verhouding bevatten en die allen beschouwt in een' toestand, die chemisch zoowel als physisch geheel bepaald is, kan men de warmte (w) berekenen, die zich ontwikkelen zou, wanneer de eene groep (X) in de andere (Y) zich omzette; mits men de hoeveelheden warmte kenne, die ontwikkeld worden bij *totale* verbranding van beide groepen in zuurstof.

Men heeft dan:

$$w = (X, O_m) - (Y, O_n).$$

BERTHELOT geeft vele voorbeelden van toepassing dezer handelwijze: de getallen, die hij verkrijgt kunnen echter dikwijls uit den aard der zaak aanmerkelijk van de ware waarden afwijken, daar de fouten der waarnemingen in absolute grootte onveranderd in de uitkomst overgaan, en deze uitkomst het verschil is tusschen twee meestal met betrekking tot hunne grootte niet veel van elkander verschillende getallen: de fouten worden dus procentisch gerekend veel grooter.

In het gestelde voorbeeld is:

$$w = 232000 - 210000 = 22000 \text{ cal.};$$

een fout van 1% in de data geeft hier eene onzekerheid van 10% in de uitkomst voor w . BERTHELOT zelf neemt aan, dat de gemiddelde fout bij de bepalingen omtrent verbrandingswarmten van C, H, CO tot 2 à 3% kan opklimmen, zoodat in dit geval w tot op 20 à 30% onzeker is.

En dit voorbeeld is nog een der gunstigste.

Bij vorming van moerasgas uit vloeibaar aceton en natriumhydraat wordt uit de verbrandingswarmten het getal $\frac{31000}{2}$ cal. gevonden; doch de teller van deze breuk is door aftrekking bepaald uit de getallen 451000 en 420000, zoodat de fout hier procentisch veertienmaal vergroot op het resultaat kan overgaan; nu is het wel waar, dat de fouten van de beide ten grondslag liggende getallen bij de aftrekking elkander kunnen opheffen of verminderen, maar er is evenveel kans dat ze elkander versterken en de onzekerheid wordt nog grooter.

Voor oliemakend gas geeft BERTHELOT:

$$w = (C_2, H_4) = 334000 - 326000 = 8000 \text{ cal};$$

een fout van 1% geeft hier eene fout van 30%.

Bij de vorming van amylen wordt deze invloed zoo monsterachtig, dat BERTHELOT de uitkomst »à peine

distincte des erreurs d'expériences" noemt en waarlijk met grond!

$$w = (C_s, H_{10}) = 11000 \text{ cal.}$$

uit 815000 en 804000.

Stelt men dat hier de waarnemingsfout tot 2% is opgeklimmen, dan is w meer dan 100% onzeker.

Overigens moet ik nog wijzen op de omstandigheid, dat niet alle gebezigde gegevens werkelijk uitkomsten van proeven zijn, maar verkregen door berekeningen, geground op de wet der homologe verbindingen (zie hiervoren blz. 34).

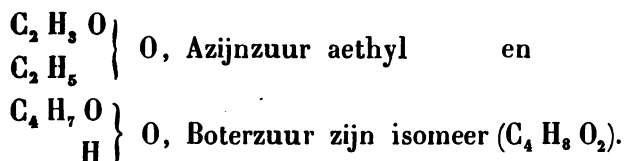
Ofschoon dus de methode theoretisch goed is, stuit men bij de toepassing al te veel op de onnauwkeurigheid der gegevens.

Belangrijker, ofschoon wat de absolute waarde betreft bijna even onzeker, schijnen mij de uitkomsten toe, die men verkrijgt, wanneer men de verbrandingswarmten van isomeere lichamen met elkander vergelijkt.

Heeft men eene verbinding A, die onder ontwikkeling van warmte overgaat in het isomeere lichaam B, dan bevat B minder energie dan A en bij verbranding tot dezelfde eindproducten zal A meer warmte ontwikkelen dan B: het verschil tusschen de beide warmtehoeveelheden is de warmte bij den overgang van A in B ontwikkeld.

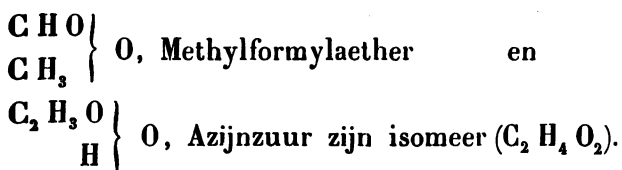
Waarschijnlijk bestaat bij alle isomeere lichamen verschil in energie: slechts bij den overgang van een rechts- in een links-draaiend lichaam (kristal of vloeistof) schijnt geene warmtewerking plaats te moeten vinden: voor zooverre mij bekend is bestaan hieromtrent geene proefnemingen.

Een paar voorbeelden mogen dit hoofdstuk besluiten.



Bij verbranding ontwikkelt:

1 mol.	Azijnaether	553000 cal.
1	» Boterzuur	497000 »
	Vershil:	56000 cal.



Bij verbranding ontwikkelt:

1 mol.	Methylformylaether	252000 cal.
1	» Azijnzuur	210000 »
	Vershil:	42000 cal.

D. i. wanneer azijnzuur direct uit de genoemde isomeere verbinding kon ontstaan, zou bij die omzetting warmte (42000 cal. *ongeveer?*) ontwikkeld worden, evenals b. v. bij den overgang van prismatische in octaëdrische zwavelkristallen warmte vrij wordt.

VIJFDE HOOFDSTUK.

BEPALINGEN LANGS GALVANISCHEN WEG.

Behalve de verschillende methoden, die ik vermeld heb, om verbindingswarmten numerisch te vinden, methoden, waarvan eenige meer, andere minder direct tot het resultaat leiden, moet ik nu nog eene van de vorige geheel afwijkende vermelden, die mede met vrucht is aangewend.

Ik bedoel de bepaling der warmtewerking bij electrolytische ontleding.

Ook bij deze onderzoeken gaat men van het beginsel uit, dat bij de ontleding van een lichaam in zijne samenstellende bestanddeelen dezelfde hoeveelheid warmte wordt opgeslorpt, als bij de verbinding dier bestanddeelen tot vorming van het lichaam, dat men beschouwt, ontwikkeld is.

Woops, die deze wet het eerst meende gevonden

te hebben, doet in eene proef door hem verricht, om hare juistheid te doen blijken, helder uitkomen, hoe door electrolyse chemische verbindingswarmten kunnen bepaald worden. Wij zullen echter zien, dat ook dit denkbeeld niet nieuw en zijne redeneering in een paar opzichten onjuist was.

Stellen we ons voor, dat een electriche stroom door water gaat en daarin een' bepaalden weêrstand ontmoet, dan zal er in de vloeistof, door den weêrstand aan den doorgang der electriciteit geboden, warmte ontwikkeld worden; laat men nu eenen stroom van dezelfde intensiteit, doch thans onder ontleding van water daar doorheen gaan, dan zal door de waterontleding warmte gebonden worden en wel juist zooveel, bevond woons ¹⁾, als bij de verbinding van H en O tot water, warmteontwikkeling gevonden is.

Blijkbaar is het onmogelijk de proef zoo eenvoudig in te richten, als wij ondersteld hebben, maar men komt tot hetzelfde resultaat, als men den toestel zoo samenstelt, dat men den stroom beurtelings door de vloeistof en door eenen platina draad kan doen gaan, die voor het grootste gedeelte (of ook bij eene proef van woons geheel) in de vloeistof gedompeld is en waarvan men zoodanige lengte genomen heeft, dat de intensiteit van den stroom door den draad even-

¹⁾ Phil. Mag. 4th Series. vol. 2. p. 271.

zooveel verminderd wordt, als door de vloeistof geschiedt.

Woods wendde 12 Daniëllsche cellen voor zijne proeven aan, en vond, zooals hij vermeldt, dat

» the heat liberated by the passage of the current through the water was less than that produced by its passage through the wire, and to the same amount that the gases given off would develope if again chemically combined.»

Eene opmerking zij mij hier veroorloofd.

Woods stelt hier als onomstootelijk vast voorop, dat elke galvanische stroom, gaande door een' metalen draad, die denzelfden weêrstand biedt volkomen dezelfde eigenschappen bezit; hij denkt geheel niet aan de mogelijkheid van het tegendeel, welke dan ook, voor zooverre ik weet, nog weinig overdacht is; ik geloof niet dat men dit a priori mag aannemen. Verder nog: zijn stroomen van verschillenden oorsprong (b. v. thermo- en hydro-electrische stroomen) van gelijke intensiteit en spanning daarom nog wel identisch? Is het zeker dat twee zulke stroomen van verschillenden oorsprong, doch die aan eene galvanometernaald dezelfde afwijking geven, zich volkomen op dezelfde wijze tegenover een' bepaalden weêrstand zullen verhouden, of zou het niet mogelijk zijn, dat even als warmtestralen na door eene of andere middenstof gegaan te zijn in eigenschappen zijn veranderd, zoo ook een galvanische stroom niet slechts in

intensiteit maar ook nog op andere wijze veranderen kan?

Het is licht zich warmtestralen te denken van geheel verschillenden aard, die toch op eenen thermometer hetzelfde waarneembare effect zullen teweegbrengen: kunnen dan niet evenzeer galvanische stroomen, ook al geven ze dezelfde afwijking aan de naald van eenen multiplicator in innerlijke hoedanigheid verschillen en kan b. v. de eene of andere middenstof niet den eenen galvanischen stroom moeilijker doorlaten dan eenen anderen van dezelfde intensiteit en spanning? Om het met een enkel woord aan te duiden: kan er geene *electrochrose* bestaan?

Zooveel kan men verzekeren, dat als iets dergelijks bestaat, het stellig van zeer geringen invloed moet zijn, daar het anders bij de vele onderzoekingen omtrent electromotorische kracht enz. van zelf aan den dag zou zijn gekomen.

Ten einde mij echter omtrent dit punt, dat mij gewichtig toescheen, eenige zekerheid te verschaffen, heb ik eenige onderzoekingen verricht, bepaald met het doel, om als de *electrochrose* bestond en ze eenigszins merkbaar was, haar bestaan aan te wijzen, doch het besluit, dat met juistheid en scherpte uit de proeven volgde, was, dat onder de door mij gebezigde omstandigheden geene *electrochrose* werd opgemerkt.

Het is hier de plaats niet een uitvoerig verslag te

geven van onderzoekingen, door een denkbeeld opgewekt, dat geheel onjuist schijnt te zijn: ik wil slechts even aanstippen, dat door mij als elementen werden aangewend eene thermoziuil en een koper-zink-element, terwijl als gelijke weêrstanden een nieuwzilverdraad van eenige duimen lengte en een ongeveer 15 voet lange kwikzilverdraad (in U-buizen) werden aangewend.

Later vernam ik, dat een dergelijk onderzoek met hetzelfde doel en door ongeveer denzelfden gedachten-gang bestuurd, eveneens met een zeer duidelijk ont-kennend resultaat verricht was.

Op grond hiervan mag men dus verzekeren, dat electrochrose, wanneer ze al bestaat, voor de tegenwoordige meetwerktuigen óf geheel óf althans zeer zeker bijna ten volle onmerkbaar is ¹⁾.

¹⁾ In de Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 6. p. 86 vindt men eene verhandeling van LE ROUX: „Sur les lois du dégagement de la chaleur par le passage d'un courant électrique dans les conducteurs métalliques et dans les volta-mètres,” waarin o. a. de formule $\frac{W}{e} = K \cdot A$ voor de voltaïsche warmte voorkomt.

(W is de warmte in den geheelen sluitdraad ontwikkeld; e is de hoëv. el. gedurende een bepaalden tijd t voortgebracht; A is de algebr. som der electromot. kr. in de geheele keten; K eene zekere coëfficiënt).

Nu (zegt LE ROUX) heeft men in het algemeen de wet gesteld, dat de warmte-ontwikkeling evenredig is aan de electromotorische kracht van het element, en hierin ligt dus ingewikkeld de stelling opgesloten, dat K eene voor alle bronnen van electriciteit constante grootheid is, iets, hetgeen niet bewezen is door proefneming en niet a priori is vastgesteld of ook kon worden.

„Pour pouvoir affirmer que K ne dépend, que du choix des unités, il faudrait

Doch ik haast mij tot het eigenlijk onderwerp van dit hoofdstuk terug te keeren.

Vóór woods had reeds JOULE onderzoekingen betrekkelijk verbindingswarmten door middel van electrolytische ontleding volbracht, en zelfs had hij eene theorie of liever eene hypothese gesteld, dat de warmte ontwikkeld, vooreerst bij verbranding en vervolgens ook bij elke andere verbinding een gevolg is van weêrstand voor de geleiding der electriciteit tusschen de zich verbindende atomen, op het oogmerk hunner vereeniging ¹⁾.

Beschouwen wij de handelwijze van JOULE bij zijne bepalingen van verbindingswarmten met behulp van den galvanischen stroom meer van nabij ²⁾.

Een glazen vat werd met de te onderzoeken en door electrolyse te ontleden verbinding gevuld, van electrodën voorzien, en gedurende eenigen tijd aan de werking van een' stroom van vier of meer Daniëllsche elementen blootgesteld, waarna de warmte in de

avoir vérifié que quelle que soit la provenance d'un courant, du moment que son intensité est la même, il échauffe de la même quantité un même conducteur."

In deze woorden schijnt mij eene bevestiging van mijn in den tekst uitgedrukt gevoelen te liggen, dat het volkomen gelijk zijn van stroomen van dezelfde intensiteit, wat ook hun oorsprong zijn moge, wederrechtelijk a priori is aangenomen. LE ROUX komt van een geheel ander standpunt uitgaande tot hetzelfde denkbeeld. Iets anders is het of K nu wezenlijk al of niet constant is: ik geloof van ja, maar acht het ook thans nog niet onomstootelijk bewezen.

¹⁾ Phil. Mag. 3^d Series. vol. 20. p. 112 and 113.

²⁾ Phil. Mag. 4th Series. vol. 3. p. 493.

electrolytische cel ontwikkeld en de plaats gegrepen hebbende scheikundige verbindingen en ontleding en nauwkeurig werden bepaald.

Door toepassing der wet van OHM werd de weêrstand van een' metaaldraad bepaald, die in plaats van de electrolytische cel in den stroom gesteld, zijne intensiteit even zooveel verminderen zou, als de cel zelve, en de hoeveelheid warmte in dien draad door den doorgang van den stroom opgewekt, berekend.

Van deze laatste hoeveelheid werd de gevonden warmteontwikkeling in de electrolytische cel afgetrokken en dit verschil stelde dan, volgens JOULE, de warmte voor, die door de electrolyse was opgeslorpt en die omgekeerd door de verbinding der in de cel door ontleding gevormde stoffen zou voortgebracht zijn.

Bij de warmtebepaling, waarvan zooeven gesproken is, ging hij uit van de wet, dat de warmte, ontwikkeld door voltaïsche electriciteit, evenredig is aan den geleidingsweêrstand en aan het vierkant van de intensiteit van den stroom.

Deze wet is door LENZ, BECQUEREL en JOULE zelf, proefondervindelijk bewezen ¹⁾.

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 9. p. 21. Phil. Mag. 4th Series. vol. 3. p. 486—493. Vergel. Memoirs of the Litterary and Philos. Soc. of Manchester, 2^d Series. vol. 7. part. 2. Archives de l'électricité, N^o. 4. t. 2. p. 54. Phil. Mag. 3^d Series. vol. 19. p. 270. Pogg. Ann. Bd. 61. S. 18.

Langs dezen weg onderzocht JOULE zwavelzuur koper en zwavelzuur zink ¹⁾ en vond het volgende:

Warmte gebonden door het electrolytisch neêrslaan van 1 gr. Cu uit SO_4Cu , bij drie bepalingen:

836.4 856 796.5 midden: 829.6,

idem voor 1 gr. Zn. uit SO_4Zn :

1523.1 1547 1619 midden: 1563,

hiervan werd nu afgetrokken de warmte, ontwikkeld door oplossing van Cu O en Zn O in zwavelzuur, zijnde, naar JOULE, 236 en 378 cal.

Alzoo, warmteontwikkeling bij oxydatie van:

1 gr. Cu 593.6 cal.

1 » Zn 1185 »

F. en s. vonden langs een' anderen, ook indirecten weg voor:

1 gr. Cu 683.9 cal.

1 » Zn 1291.3 »

DULONG door directe verbranding:

1 gr. Cu 640 cal.

1 » Zn 1298 »

¹⁾ In de oplossingen was als positieve electrode eene platina-, als negatieve eene koperplaat geplaatst; de ontleding werd bepaald uit de toename in gewicht der negative electrode.

ANDREWS (direct): ¹⁾

1 gr. Cu 611 cal.

1 » Zn 1301 »

Ook de verbrandingswarmte van waterstof tot water werd door JOULE langs analogen weg bepaald; de door electrolyse vrij geworden gassen werden opgevangen en hunne hoeveelheid bepaald door het gewicht van het verplaatste water.

De uitkomsten van JOULE zijn bij drie bepalingen:

Warmte gebonden door ontleding van met eenig zwavelzuur gemengd water, voor elk vrijgeworden gram H:

34101 c. 34212 c. 32358 c. midden: 33557 c.

Dezelfde warmte is naar:

LAVOISIER 23400 cal.

DESPRETZ 20624 »

DULONG 34600 »

ANDREWS 33808 »

GRASSI 34925 » ²⁾

FAVRE en s. . . 34462 »

't Schijnt uit dit alles te blijken, dat JOULE over het algemeen iets te kleine uitkomsten verkrijgt.

¹⁾ Phil. Mag. 3^d Series. vol. 32. p. 334 and 337.

²⁾ Phil. Mag. 4th Series. vol. 2. p. 269.

Ook FAVRE en SILBERMANN ¹⁾ hebben soortgelijke onderzoeken, waarvan mij echter de bijzonderheden voor het grootste gedeelte onbekend zijn, volbracht; zij gingen van hetzelfde beginsel uit, maar wendden hunnen kwikcalorimeter aan, waarvan de proefbuis als electrolytische cel dienst deed; hunne onderzoeken strekken zich overigens in deze richting alleen uit over de electrolyse van water.

Ten opzichte van al deze onderzoeken laat zich eene merkwaardige opmerking maken, welke door Dr. BOSSCHA is uiteengezet ²⁾ en onlangs, ofschoon minder volledig, door RAOULT is herhaald ³⁾.

Bij de vermelde proeven gaat men van het beginsel uit, dat de warmte door de ontleding in de electrolytische cel gebonden, ook in die cel als locale warmtewerking optreedt, hetgeen geheel met de mechanische theorie der electrolyse in strijd is, daar, volgens deze de door de chemische werkingen ontwikkelde of opgenomen warmte door de geheele keten verspreid is en niet slechts tot de electrolytische cel is bepaald ⁴⁾. Nam men dit echter toch aan, dan zou men voor het galvanische element, dat de stroom verschaft, hetzelfde moeten stellen en b. v. aannemen, dat in eene Daniëllsche cel de ontleding van SO_4Cu slechts

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 37. p. 505.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 101. S. 517. (1857).

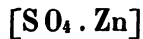
³⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série. t. 4. p. 420. (1865).

⁴⁾ Zie ook LEROUX, Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série. t. 6. p. 98.

eene locale daling der temperatuur van het element zou te weeg brengen, en het is klaar, dat dan deze ontleding de electromotorische kracht van het element niet zou kunnen verzwakken en men voor de electromotorische kracht in plaats van:



zou moeten stellen:



Ondanks dit bezwaar komen de uitkomsten der proeven toch goed overeen met directe bepalingen van verbindingswarmten en men zou daaruit de gevolgtrekking kunnen afleiden, dat de mechanische theorie der electrolyse onjuist was; dit is echter de oorzaak niet.

Dr. BOSSCHA toont namelijk aan, dat de uitkomsten toch op verbindingswarmten betrekking hebben en wel door eene andere fout in de redeneering, die de eerste opheft.

Het is toch onjuist, dat de weêrstanden van een' metalen geleider en van een' electrolyt, die de intensiteit van den stroom eens elements tot dezelfde waarde brengen, ook dezelfde zijn.

De electrolytische toestel geeft namelijk een' stroom, die, daar ontleding de overhand heeft, in tegenovergestelde richting van den hoofdstroom door den sluitdraad gaat; dezen hebben zoowel FAVRE en SILBERMANN,

als WOODS en JOULE verwaarloosd en toch zijn zij tot goede resultaten gekomen, doordien deze tweede fout in de redeneering de eerste opheft. Voor meer bijzonderheden en de ontwikkeling hiervan verwijs ik naar Dr. BOSSCHA's verhandeling: *Über die mechanische Theorie der Electrolyse* ¹⁾.

FAVRE heeft later zijne onderzoekingen hervat en nu met een' kwik-calorimeter à deux moufles, welke inrichting hem in de mogelijkheid stelde, op eene overtuigende wijze de waarheid te bewijzen van de stelling, dat de hoeveelheid warmte bij eene scheidkundige verbinding met of zonder ontwikkeling van een' galvanischen stroom steeds dezelfde is, en dat het onderscheid slechts hierin bestaat, dat in het laatste geval de ontwikkelde warmte gebruikt wordt, om de temperatuur van het product te verhoogen, terwijl in het eerste een deel der warmte elders optreedt en wel onder den vorm van warmte door den weêrstand van den sluitdraad ontstaan ²⁾.

Om dit aan te toonen, werd de eene moffel als element ingericht, terwijl in den anderen de platina-draad gedompeld was, die den weerstand moest te-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 101. S. 517; 103. S. 487 en 105. S. 396. Extr. par VERDET in Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 65. p. 367. Zie ook THOMSON, Phil. Mag. 4th Series. vol. 2. p. 429.

²⁾ FAVRE, Thèse de Physique. Recherches thermiques sur les courants hydro-electriques (1853).

weeg brengen; de verbinding tusschen de beide moffels werd bewerkstelligd door twee dikke korte koperdraden (dikte 2 mm., lengte ± 3 dm.), waarvan de weêrstand ten opzichte van de gevoeligheid des calorimeters kon verwaarloosd worden.

Onder inachtneming van verschillende voorzorgsmaatregelen verkreeg hij o. a. de volgende uitkomsten.

Warmteontwikkeling van het element zonder uitwendigen weêrstand bij de oplossing van 1 at. Zn (ontw. van 1 gram waterstof):

18137 cal.

Warmteontwikkeling van het element met uitwendige weêrstanden van platinadraden (dikten: 0.175 — 0.265 mm., lengten: 0.025 — 0.2 m.):

8381 — 13217 cal.

Idem; plus warmten ontwikkeld in den anderen moffel door bovengenoemde weêrstanden:

Minimum 18022 cal.

Maximum 18247 "

deze waarden verschillen zeer weinig van 18137, hun midden is 18135; neemt men de moeilijkheid dezer proëven in aanmerking, dan komen deze uitkomsten uitstekend met elkander overeen.

FAVRE formuleert zijn resultaat aldus:

»Le dégagement de chaleur produit par le passage de l'électricité voltaïque à travers les conducteurs métalliques est rigoureusement complémentaire de la chaleur confinée dans les éléments de la pile, pour former une somme égale à la chaleur totale correspondant uniquement aux réactions chimiques, indépendamment de toute électricité transmise.»

Deze stelling spreekt met andere woorden het gevoelen uit, dat ¹⁾

»A voltaic current seems to be nothing else than the circulation, in another form, of the sum of the chemical affinities developed in the circuit.»

Doch dit terrein behoort niet meer tot het onderwerp van mijn proefschrift; liever bespreek ik nog kortelijk het veelbetwiste vraagstuk, of de warmteontwikkeling eene maat is voor de affiniteit.

Bij het vormen eener verbinding uit de samenstellende deelen moet eene bepaalde hoeveelheid arbeidsvermogen verbruikt worden, doordien de elkander aantrekkende atomen nader tot elkander gebracht worden. Deze arbeid wordt geleverd door de affiniteit en gaat daarbij van den vorm van arbeidsvermogen van plaats ²⁾ in dien van warmte, electriciteit, licht over.

¹⁾ ISAÏC B. COOKE, Phil. Mag. 4th Series. vol. 2. p. 85.

²⁾ Dr. BOSSCHA, Leerb. der Nat. Blz. 20. § 40.

Wordt die arbeid geheel in warmte omgezet, dan zal die warmte werkelijk de maat der affiniteit zijn, die bij deze vereeniging gewerkt heeft; niet echter daarom de maat voor de affiniteit der stoffen, die zich verbonden hebben in het algemeen, daar deze van de wijze van samenkomst der stoffen, van temperatuur en van drukking afhangt.

Tegen deze wijze van beschouwen laat zich echter de gewichtige bedenking in het midden brengen, dat er lichamen bestaan, die bij hunne *ontleding* warmte *ontwikkelen* en dus (zou men lichtelijk daaruit afleiden) bij hunne vorming warmte absorbeeren.

Ten einde deze bedenking te weêrleggen, merk ik vooreerst op, dat zulke verbindingen niet direct uit hunne bestanddeelen, maar slechts langs omwegen gevormd worden, zoodat hier geen strijd bestaat met den in de inleiding aangegeven regel, dat zich steeds *die* verbinding poogt te vormen, welke onder de meeste ontwikkeling van warmte uit de bestanddeelen kan geboren worden, *die* verbinding dus, welke de minste energie bezit.

Beschouwen we stikstofoxydule, hetwelk tot de genoemde rubriek der uitzonderingen behoort en niet direct uit N en O gevormd wordt.

DULONG ¹⁾ vond, dat bij de verbranding van kool-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 45. S. 465. — Zie ook Ann. de Ch. et Ph. 3^e Série, t. 8. p. 186.

stof in N_2O meer warmte ontwikkeld werd, dan bij de verbranding van dezelfde hoeveelheid in zuiver oxygenium; evenzoo dat voor kooloxyde de ontwikkelde warmtehoeveelheden in beide gevallen tot elkander stonden als 55:31; daar nu in het eerste geval N_2O moest ontleed worden voor de verbinding van C of CO met O kon plaats vinden, leidde DULONG daaruit af, dat bij ontleding van stikstofoxydule warmte vrij en dus bij de vorming warmte gebonden werd.

FAVRE en SILBERMANN vonden dit resultaat op twee verschillende wijzen bevestigd.

Vooreerst verbrandden ook zij koolstof in zuurstof en in stikstofoxydule en vonden daaruit voor de vrijwordende warmte bij ontleding van N_2O , wanneer 1 gram O vrij werd 1154 cal.

Bij het ontleden van N_2O door verwarming namen zij eene warmteontwikkeling van 1090 cal. waar. Het midden uit deze beide getallen aannemende, vinden wij 1120 cal. voor de warmteopslorping, welke plaats zou vinden, wanneer 1 gr. O direct met N tot N_2O in verbinding trad.

Houden wij ons vast aan het denkbeeld, dat de elementen in vrijen toestand allen werkelijk elementen zijn, d. i. uit deeltjes bestaan, die door geene scheikundige, veel minder nog door mechanische werking in kleinere deeltjes (althans tot nog toe) kunnen verdeeld worden, dan wordt werkelijk eene rationeele

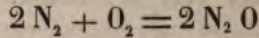
verklaring niet alleen uiterst moeilijk, doch 't schijnt mij zelfs toe, dat het geheele verschijnsel in strijd is met het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen.

Vóór de verbinding bevonden zich de deeltjes stikstof en zuurstof op zekere afstanden van elkander en trekken elkander aan, zij bezaten dus een zeker arbeidsvermogen van plaats; heeft nu de verbinding plaats gehad en is gedurende de vereeniging geen' uitwendigen arbeid verricht, dan moet dit arbeidsvermogen van plaats, dat als zoodanig is verloren gegaan, onder een anderen vorm zijn opgetreden en welke zou die vorm nu zijn, als bij de verbinding geen warmte, licht of electriciteit niet slechts niet ontwikkeld werd, doch zelfs warmte werd opgenomen en verbruikt?

Nu heeft de verbinding wel is waar niet direct plaats, doch het bezwaar behoudt zijne volle kracht, en komt vooral duidelijk uit, als men de onleding beschouwt, die wel direct plaats vindt en onder warmteontwikkeling arbeidsvermogen van plaats zou opleveren.

Begrijpelijk echter en niet langer in strijd met de mechanische warmtetheorie wordt de zaak, wanneer we de atomiciteits-theorie aannemen en stellen, dat vrij N en vrij O uit moleculen bestaan, elke gevormd uit eene verbinding van 2 atomen, gene met 3 (of soms 5?), deze met 2 verwantschapseenheden toegerust.

Dit aannemende zou bij directe vorming van N_2O uit de elementen de volgende reactie plaats hebben:



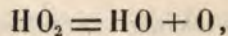
en de warmteontwikkeling zou bestaan uit de termen:

$$2 (N_2, O) - 2 (N, N) - (O, O).$$

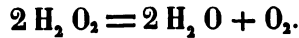
Uit het feit dat N_2 een tamelijk indifferent lichaam is, mag men afleiden, dat de twee atomen N in de molecule NN elkander sterk aantrekken en nu schijnt het mij niet moeilijk toe, om in te zien, hoe het mogelijk is, dat de som der warmteopslorpingen bij ontleding van NN en van OO de overhand heeft boven de warmteontwikkeling, die plaats zou vinden als wij N_2O direct uit de *atomen* 2 N en O konden vormen.

Hierdoor wordt nu ook nog duidelijker, waarom N_2O niet direct uit de *moleculen* $2 N_2$ en O_2 gevormd wordt; de verbinding kan immers niet geschieden voor dat de ontleding der moleculen N en O in hare samenstellende atomen heeft plaats gehad.

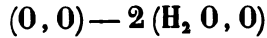
Eene dergelijke verklaring kan men geven van de warmteontwikkeling bij de ontleding van waterstof-superoxyde. Stelt men zich de reactie voor als te zijn



dan schijnt hier eene warmteontwikkeling in positieven zin onmogelijk, maar denkt men zich de reactie als te zijn:



dan is de warmteontwikkeling :



daar $\text{H}_2 \text{O}_2$ een zoo weinig stabiel lichaam is, schijnt het niet moeilijk om de mogelijkheid in te zien, dat de verbinding $(0, 0)$ meer warmte oplevert dan de ontleding $2 (\text{H}_2 \text{O}, 0)$; op grond van deze beschouwingen, ben ik het niet eens met Dr. H. W. SCHROEDER VAN DER KOLK, als hij zegt, dat o. a. in deze exceptioenele gevallen een bewijs gelegen is, dat warmte geene maat is voor affiniteit ¹⁾.

Of de hier gegevene verklaring den toets der kritiek kan doorstaan, zou ik niet durven beweren; meer bevoegde beoordeelaars mogen dit beslissen.

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 4^e Série, t. 4. p. 206.

ZESDE HOOFDSTUK.

EIGENE BEPALINGEN.

Dit hoofdstuk van mijn academisch proefschrift bevat het verslag van eenige bepalingen, die in het voorgaande nog niet vermeld zijn, en door mij met den calorimeter naar FAVRE en SILBERMANN zijn verricht.

Vele omstandigheden hebben mij langen tijd verhinderd, met die bepalingen een begin te maken, en toen ik er nauwelijks eenige weken mede bezig was, moest ik mij plotseling uit Leiden verwijderen en daardoor eene reeks van proefnemingen, die zich aanvankelijk als zeer belangrijk had doen kennen, onvoltooid laten.

De kwikzilvercalorimeter door mij, bij de weinige onderzoekingen, die ik heb kunnen volbrengen, ge-

bruikt, komt in bijna alle opzichten overeen met dien, welke door FAVRE en SILBERMANN zoo uitvoerig beschreven is ¹⁾, zoodat ik met het vermelden van eenige later aangebrachte wijzigingen volstaan kan; de meeste dier wijzigingen waren trouwens ook reeds toegepast op den calorimeter, dien FAVRE later gebruikte en dien hij in zijne »Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris» beschrijft.

Het vat dat de kwik bevat is niet van glas maar van gegoten ijzer en rust met twee tegenover elkander staande tappen op stevige ijzeren standers, zoodat het geheele vat kan gedraaid worden. Door eene schroef echter kan dit draaien verhinderd en de toestel vast gezet worden.

In plaats van eenen bevinden zich twee moffels (moufles) aan den toestel, die op kleinen afstand van elkander zijn geplaatst en binnen het vat eenigszins naar elkander convergeeren; de buizen der moffels zijn van ijzer en zitten met hun bovineinde vast in ijzeren doppen, die op het vat kunnen geschroefd worden. De aanwezigheid dezer twee moffels is mij nu en dan van groot nut geweest, zooals zij ook reeds voor FAVRE bij zijne onderzoekingen, die ik in het vorige hoofdstuk vermeldde, onontbeerlijk was.

De verdeelde schaal is door mastiek aan een stalen

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 36. p. 33.

buisje vastgemaakt, dat door middel van eene conische sluiting (volgens de methode van REGNAULT) op een ander stalen buisje past; dit laatste wordt op de ijzeren buis geschroefd, die met den bol in directe gemeenschap is.

Eindelijk bevinden zich onder aan het ijzeren vat twee kranen, waaraan caout-chouc buizen kunnen bevestigd worden en waarvan het doel straks zal blijken.

De aflezing op de verdeelde schaal geschiedde met een microscoop, dat lineair omtrent zevenmaal vergrootte en alzoo gemakkelijk toeliet, tiendedeelen der afdeelingen (milimeters) te schatten; kruisdraden in het microscoop gaven een gemakkelijk middel aan de hand, om te beslissen, of de verdeelde buis horizontaal lag, wanneer namelijk het onderstel eenmaal waterpas was gemaakt; dit laatste geschiedde lichtelijk met eene genoegzame nauwkeurigheid door middel van een paar houten wigjes en gekruiste niveaus.

Toen de toestel uit de fabriek van DELEUIL drie maanden na de bestelling te Leiden aankwam, bevond hij zich in zulk een' onreinen en onvolkomen toestand, dat het onbegrijpelijk is, dat met roem bekende fabrikanten een werktuig zoo kunnen afleveren.

De geheele ijzeren bol was nog met de overblijfselen der gietkern en met ijzerroest inwendig bekleed, eene

sterke ammoniak-ontwikkeling had er uit plaats, zoodat ons eerste werk moest zijn hem met een stuk ijzer ledig te schrabben. De verdere reiniging werd nu langs verschillende wegen beproefd. Onnoodig is het, het aantal keeren op te geven, dat de bol met warm water en steenen knickers, met tabak, met kwik, met glycerine, zonder merkbare verbetering werd uitgespoeld en geschud. Na elke poging tot reiniging kwamen weder stukjes van den gietkern, ijzerroest, ja, geelkoperdraad, voor den dag. Dat overigens de drie kranen van den toestel verstopt waren en niet gedraaid konden worden, behoeft nauwelijks vermelding.

Elk der onderdeelen van het werktuig werd nu zorgvuldig nagezien en gereinigd, terwijl het ijzeren vat eindelijk bruikbaar scheen, nadat het een paar malen aan de voor de schroefdraden gevaarlijke operatie van reiniging door verdund zwavelzuur was onderworpen; ten einde de schroefdraden hierbij te sparen, werden zinken proppen gemaakt, die met passende draden voorzien, de moeren beveiligden.

Ondertusschen was ik overgegaan tot het calibreren van de thermometerbuis, waardoor weldra bleek dat deze inwendig verre van cilindrisch doch tamelijk regelmatig kegelvormig was. Driemaal werd de calibratie met kwikzuilen van 50, 30 en 10 mm. lengte herhaald en daaruit eene tabel opgemaakt, waardoor men de afgelezen cijfers gemakkelijk tot die bij eene

buis van volkomen cilindrischen vorm, (overal even wijd als in de streek 0—20 der schaal) kon herleiden. De methode, hierbij aangewend, vindt men in BUNSENS »Gasometrische Methoden» vermeld.

Bij dit calibreeren deed zich echter nog eene zwaarigheid voor, die ik niet onvermeld mag laten. Ongeveer bij de deelstreep 350 (de verdeling gaat van 0—540, d. i. gecorrigeerd wegens fout van caliber 0—523) bevond zich in de buis een stukje glas geklemd, dat het kwik tegenhield en daarin onmogelijk kon geduld worden. Eerst meenden wij dat ten gevolge van dit gebrek de geheele buis zou moeten verworpen worden, doch gelukkig slaagde de instrumentenmaker SALA (wiens vaardigheid mij ook in andere opzichten van veel nut is geweest) er in, om het stukje glas door het doorsteken van eene fijn uitgetrokken glasstaaf te verwijderen en daardoor de buis hare onbruikbaarheid te benemen. Ten einde haar volkomen te reinigen heb ik er eenigen tijd salpeterzuur laten doorvloeien en daarna eene groote hoeveelheid gedistilleerd water tot alle zure reactie verdwenen was, waarna zij door het doorjagen van warme, droge lucht gedroogd werd.

De twee onderste kranen, waarvan ik gesproken heb, dienden volgens opgave van DELEUIL om den calorimeter luchtledig te maken en daarna met kwik te vullen. Ten einde dit te bewerkstelligen werd de eene kraan door een zeer kort buisje van caoutchouc

en eene looden buis met een' luchtpomp verbonden, en de andere met eene U-buis, gevuld met Ca Cl_2 , in verband gebracht. Terwijl nu de laatste kraan gesloten was werd de lucht uitgepompt en daarna de bol met droge lucht gevuld, nogmaals ledig gepompt en gevuld, enz. Nadat deze bewerking zes malen herhaald was werd nog eens en nu zoo volkomen mogelijk de lucht weggepompt en in plaats van de U-buis eene droge glazen buis aangebracht, die in chemisch zuiver, droog kwikzilver ¹⁾ gedompeld was; op deze wijze vormde na opening der laatstbedoelde kraan het ijzeren vat op weinig na een Torricellisch ledig, dat door het kwik dan ook tot op omtrent $\frac{1}{3}$ gevuld werd; de overgebleven ruimte moest van boven na afschroeven van den cilinder, waarin de plunjer zich op en neër beweegt, aangevuld worden.

Had DELEUIL de nieuwe vinding der beide kranen niet op den calorimeter toegepast, dan zou mij veel moeite zijn gespaard gebleven. De inrichting toch is uiterst onpraktisch en het luchtledige moet, vooral als de vulling haar einde nadert, onvolkomen worden, en in elk geval zal men nooit het geheele vat op deze wijze volkomen met kwik kunnen vullen; men

¹⁾ Het kwik was gereinigd door het dikwijls met eene oplossing van salpeterzuurkwik en eenig vrij salpeterzuur te schudden, gedurende eenige dagen daarmede in aanraking te laten, daarna met veel gedistilleerd water te wasschen en eindelijk met filtreerpapier en eenige dagen over zwavelzuur te drogen.

moet er dan later kwik op gewone wijze bij gieten, en het voordeel van het ledig pompen gaat voor het grootste gedeelte toch weêr verloren.

Proefbuisjes had DELEUIL niet geleverd en de pipetten, door FAVRE en SILBERMANN beschreven en aanbevolen, om kokend water zonder damp in het proefbuisje te brengen, waren van eene geheel onbruikbare gedaante, zoodat nieuwe vervaardigd moesten worden. Deze hebben volkomen aan het doel beantwoord.

Ik ben begonnen, steeds met de meest bereidwillige hulpvaardigheid door Dr. L. ARONSTEIN, assistent aan het physisch kabinet te Leiden, bijgestaan, de waarde van de schaaldeelen der thermometerbuis naar de wijze van doen van FAVRE en SILBERMANN in warmte-eenheden te bepalen. Deze handelwijze vordert eenige oefening, zoodat ik in het eerst zeer slecht overeenstemmende resultaten verkreeg. Na eenigen tijd slaagde ik er in goed met elkander overeenkomende uitkomsten te erlangen. Echter hecht ik voor mij aan deze wijze van bepalen, niet die waarde, welke door F. en S. en anderen daaraan wordt toegekend. Zoo ergens, dan is het hierbij mogelijk, dat men zich eene bepaalde wijze van experimenteren eigen maakt, waardoor men goed overeenstemmende uitkomsten verkrijgt, die ondertusschen misschien aanzienlijke standvastige fouten kunnen bevatten. De grond voor

deze onderstelling zal ik later in meer bijzonderheden opgeven. Op het tijdstip, dat ik de bepalingen, waarvan ik thans spreek, verrichtte, was het denkbeeld van de mogelijkheid eener constante fout bij mij niet opgekomen.

Noemt men \bar{ij} de waarde van 1 calorie in millimeters der schaal, dan waren mijne eerste uitkomsten:

$$\bar{ij} = 0.473, 0.495, 0.470, 0.453, 0.450, 0.429, 0.463, 0.433.$$

Ik behoef niet te zeggen, dat deze ook voor de ruwste bepaling van \bar{ij} al te grove verschillen, mij in mijne verwachting niet weinig teleurstelden.

Toen ik na meer oefening toch nog steeds uitkomsten verkreeg, die van 0.42 tot 0.50 afwisselden, meende ik de geheele methode te moeten opgeven, doch de verkregen getallen overziende, bemerkte ik dat de uiterste waarden steeds door dezelfde proefbuisjes (get. *a* en *b*) verkregen waren en tevens, dat deze buisjes van alle gebruikte het meest in gewicht verschilden.

Ik begon nu eene reeks van proeven met elk der beide buisjes en bevond, dat de waarde in caloriën afhangt niet slechts van de capaciteit en de inrichting van den calorimeter, maar ook, en *als de buisjes wat dik zijn* in niet geringe mate, van het gebezigde proefbuisje; deze gevolgtrekking leid ik af uit de volgende getallen.

Waarden van ij :

voor buis a	voor buis b
0.4285	0.4984
0.4256	0.4948
0.4218	0.4960
0.4270	0.4846
0.4275	0.4907
midden: 0.4261	0.4929

grootste afwijking van het midden: 1%, afwijking van de beide middenwaarden: 14%.

Vijf vroegere bepalingen hadden voor hetzelfde buisje gegeven als midden:

$$0.4921$$

grootste afwijking van het midden: 2.2%.

Voor buis b is dus:

$$ij = 0.493$$

en:

$$x = \frac{1}{ij} = 2.03.$$

Op deze waarde meenden wij nu te mogen vertrouwen en we zouden nu onze proeven beginnen met natriumhydraat en zwavelzuur beiden in zeer verdunde oplossing te mengen. De gehoopte overeenstemming met de uitkomsten van f. en s. werd niet alleen niet verkregen, maar onze eigene resultaten

liepen zoo schromelijk uiteen, dat er geene waarde aan mocht gehecht worden. Welke konden de oorzaken zijn van deze weinige overeenstemming? Waarlijk velerlei! Vooreerst waren waarschijnlijk de proefbuisjes te dik, vervolgens was misschien de calorimeter inwendig nog niet rein en was daardoor het kwik onzuiver geworden, ook de ijzeren moffels hadden ons van den beginne af te dik toegeschenen, daarenboven de ijzeren doppen der moffels, die vrij in de lucht uitstaken wilden ons niet bevallen, en eindelijk: bevonden er zich geene luchtblazen tusschen het kwik en de wanden van het vat? Bij een' glazen bol kan men dit zien, bij een' ijzeren niet.

Wij besloten al deze mogelijke oorzaken van fouten uit den weg te ruimen, alles uit elkaar te nemen en aan eene vernieuwde reiniging te onderwerpen, bovendien werden eenige wijzigingen aangebracht.

De oude te dikke proefbuisjes werden vervangen door veel dunnere; de ijzeren moffels werden verwijderd en dunnere koperen daarvoor in de plaats gesteld: koper wordt echter door kwik aangegrepen en kon dus niet onbedekt gebruikt worden.

Wij hebben getracht de koperen moffels galvanisch te platineeren, hetgeen ons dan ook tamelijk wel gelukt is, doch toch niet zoo goed of een dun laagje vernis werd noodig geacht. De ijzeren doppen werden door palmhouten vervangen, waarin de geplatineerde moffels met heeten mastiek werden ingeschroefd. Na-

dat de palmhouten doppen op den calorimeter vastgeschroefd waren, werd alles rond de doppen met mastiek bestreken. Op deze wijze behandeld, was de calorimeterbol nergens meer direct aan de vrije lucht blootgesteld. De bol was geheel in watten gedompeld en alleen de palmhouten doppen kwamen uit de omsluitende kast te voorschijn. Van achteren beschouwd zijn echter doppen van palmbout niet aan te raden. Eene moer van hout kan op den duur en bij temperatuurswisselingen niet volkomen op eene vaarschroef van ijzer passen.

Het kwik uit den bol des calorimeters werd nogmaals gezuiverd en de vulling thans op eene geheele andere wijze volbracht. Voor ik echter deze vulling beschrijf moet ik nog vermelden, dat wij er eindelijk in slaagden het ijzeren vat zuiver genoeg te verkrijgen, door het inwendig geheel te vernissen. Wanneer na deze operatie kwik er in geschud werd kwam dit er even zoo zuiver uit, als het er ingegoten was.

De beide kranen werden bij de nieuwe vulling niet gebruikt, doch de geheele bol op een' stevigen ijzeren driehoek onder de klok van eene zeer groote en zeer volkomene luchtpomp geplaatst. De klok was van boven door eene koperen plaat gedekt, waardoor eene glazen buis luchtdicht gestoken was, welke in eene fijne punt eindigde en tot onder in den bol van den calorimeter reikte; deze buis was hevelvormig gebo-

gen en aan het buiten de klok gelegen uiteinde was een gedevulcaniseerde (niet zwavelhoudende) caout-chouc buis stevig vastgemaakt, welke in zuiver, droog kwikzilver reikte. De lucht werd nu uit de klok en dus tevens nit den calorimeterbol weggepompt; hierdoor steeg het kwik in de hevelvormige buis en werd het buiten de klok gelegen been tot eene zekere (nagenoeg barometers-) hoogte, gevuld. Uit het niet meer rijzen dezer kwikkolom kon men opmaken, dat het luchtledig zoo volkomen mogelijk bereikt was, terwijl uit het stationnair blijven wanneer niet gepompt werd het volkomen sluiten van alle deelen werd opgemaakt.

Nadat de gewenschte graad van luchtverduunning bereikt was, werd de schaal met kwik opgeheven, waardoor dit eerst in het buitenste been van den hevel steeg en vervolgens in den calorimeter stroomde. De snelheid van instrooming kon men wijzigen door de schaal hooger of lager te plaatsen.

Toen de bol nagenoeg gevuld was werd door het laten dalen der schaal met kwik de invloeiing zeer langzaam gemaakt tot op het oogenblik dat de vulling voltooid was, als wanneer de caout-chouc buis waarin de hevel eindigde door eene knijpkraan afgesloten werd, en de lucht weêr onder de klok werd toegelaten. Daar door het invloeiën van het kwikzilver het volumen der onder de klok aanwezige lucht verminderde en hare dichtheid dus grooter werd, pompte

men gedurende de operatie langzaam voort, ten einde de lucht op den hoogstmogelijken graad van verdunning te houden. Door deze wijze van handelen hoop ik het voorkomen van luchtbellen aan de wanden van den calorimeterbol zooveel doenlijk te hebben belet. **RAOULT** ¹⁾ wendde eene geheel andere methode aan, die mij echter niet zoo goed toeschijnt en vooral, wanneer het reservoir van ijzer is niet kan aangewend worden: hij vulde namelijk, om de lucht uit zijnen glazen calorimeterbol te verdrijven, dezen met water, dat hij daarna door kwikzilver verving. De kleine hoeveelheid water, welke achterblijft, verdampte volgens **RAOULT** weldra door den dop van pleister waarmede de buis (moffel) in den bol was bevestigd.

Nadat nu de toestel in elkander was gezet kon op nieuw overgegaan tot het bepalen van de waarde der schaaldeelen in caloriën.

Dit geschiedde nu met proefbuisjes waarvan de wanddikte aanmerkelijk geringer was. Bij nagenoeg 2 palm lengte wogen zij 10.2868 tot 10.7294 gram, terwijl de vroeger gebezigde een gewicht van 16.4230 tot 18.0751 gram hadden. Uit de bepalingen bleek spoedig, dat het thans onverschillig was, welk der proefbuisjes men gebruikte: ook de beide moffels Rechts en Links gaven beide hetzelfde resultaat.

Zie hier de uitkomsten van de bepalingen der

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 4. Série. t. 4. p. 398.

waarde van x (1 millim. = x cal.), waarin w betekent de hoeveelheid ingegoten kokend water in grammen, S de stijging der kwikzuil in millimeters. De kook-temperatuur werd door den barometerstand en de tafels van REGNAULT ¹⁾, de eindtemperatuur door een' gevoeligen thermometer, die tiende-deelen van centigraden gaf, bepaald. Deze thermometer werd eerst ingestoken, wanneer de kwikzuil neiging tot stilstand betoonde, en, ten einde geene aanmerkelijke fout bij het gebruik van den thermometer door weg- of aanvoering van water te begaan, stak de thermometer in een proefbuisje, dat naast den calorimeter opgesteld, met ongeveer 11 grammen water gevuld was en dezelfde helling ten opzichte van den horizon had als het proefbuisje in den moffel. De eindtemperatuur in den moffel verschilde steeds zeer weinig van de temperatuur der omgeving. Wanneer het verschil te groot was, werd de calorimeter vóór de proef naar omstandigheden door aether afgekoeld of door warm water in temperatuur verhoogd.

1.	$w = 12.1107$	$S = 507.2$
	$x = 2.063$	
2.	$w = 11.2406$	$S = 460.1$
	$x = 2.058$	
3.	$w = 12.0951$	$S = 488.9$
	$x = 2.046$	

¹⁾ Ann. de Ch. et de Ph. 3^e Série. t. 14. p. 206.

4. $w = 10.1364$ $S = 423.7$
 $x = 2.074$
5. $w = 10.2143$ $S = 427.5$
 $x = 2.057$
6. $w = 11.5602$ $S = 489.9$
 $x = 2.053$
7. $w = 11.7994$ $S = 496.2$
 $x = 2.069$

midden voor x uit deze bepalingen:

$$2.060$$

en:

$$y = \frac{1}{x} = 0.485$$

Ten einde het koken regelmatig te doen plaats grijpen waren in den bol der pipette spiralen van platinadraad aangebracht, die nu en dan, wanneer stooting bij het koken werd waargenomen, door andere vervangen werden.

Een fout van $\frac{1}{10}$ graad bij het bepalen van begin- of eindtemperatuur heeft overigens op het eindresultaat (x) eenen invloed ten bedrage van ± 0.002 .

Ondanks de voldoende overeenstemming tusschen de verschillende bepalingen (grootste afw. van elkander 1.4%; van het midden 0.7%) hecht ik, zooals reeds gezegd is, geen groot gewicht aan hare absolute waarde.

De proefnemingen, waarvan ik den gang en de uitkomsten thans trachten zal uiteen te zetten, zijn, zooals reeds is aangemerkt, weinig in getal. Door omstandigheden, reeds vermeld, werd ik lang opgehouden voor ik met eigenlijke bepalingen kon beginnen en nog niet lang daarmee bezig moest ik ze afbreken, zoodat weinig kon worden afgedaan.

Ik aarzelde dan ook in het eerst de bepalingen, zoo gering in aantal in mijn proefschrift op te nemen, doch, bij nader inzien, scheen het mij toe, dat, al waren de onderzoekingen luttel, hare uitkomsten wellicht niet geheel van belang ontbloot waren, en misschien zouden kunnen strekken, om tot herhaling en uitbreiding der onderzoekingen van FAVRE en SILBERMANN aan te sporen, eene herhaling en uitbreiding, die mij uiterst wenschelijk voorkomen.

Mijn eerste onderzoek betrof de warmteontwikkeling bij vermenging van zwavelzuur en natron, beide in verdunde oplossingen.

Ten einde het natriumhydraat zuiver te verkrijgen, liet ik natrium op gedestilleerd water in een' platina-kroes inwerken, doch van deze methode moest ik weldra afzien: het was namelijk onmogelijk op deze wijze iets meer dan een uiterst verdunde oplossing te verkrijgen, daar bij het doen inwerken ook van kleine stukjes Na op water, dat reeds eenig natriumhydraat

bevat, de werking te heftig wordt en tot explosie aanleiding geeft.

Ik sloeg derhalve een' anderen weg in en bereidde mijne normaal-natron-oplossing uit koolzuur natrium door middel van ongebluschte kalk langs de gewone methode door koking in een' ijzeren pot, totdat de vloeistof geen spoor van koolzuur meer opleverde; dit vrijzijn van koolzuur werd beproefd door zoutzuur en ook door het niet verschijnen der wijnroode tint bij het titreeren met zeer verdund zwavelzuur.

De normaaloplossing van Na HO werd in eene stopflesch met zijdelingsche tubulatuur bewaard. Deze zijdelingsche opening was door een caout-chouc stop gesloten, waardoor eene naar onderen rechthoekig omgebogene glazen buis stak, die, aan een caout-chouc buisje verbonden, door eene knijpkraan kon gesloten worden, terwijl aan het andere (onderste) uiteinde van laatstgemeld caout-chouc buisje eene glasbuis met fijn uitgetrokken punt bevestigd was. Door deze inrichting, geheel overeenkomende met die, welke men aan de buretten aantreft, was het vullen der laatste uit de flesch uiterst licht. De bovenste opening der stopflesch was gesloten door eene caout-chouc stop, waardoor het dunne uiteinde eener vrij wijde buis luchtdicht heenging. Het wijdere gedeelte was ter opslorping van het koolzuur der lucht met stukjes van een innig mengsel van glauberzout en kalk (naar MOHR) gevuld.

De burette was op dezelfde wijze ingericht.

Het gehalte der normaaloplossing werd op de volgende wijze bepaald.

In eene kookflesch met nauwen hals werden door middel eener vooraf onderzochte en nauwkeurig bevonden burette 580 ccm. ($t = 17^{\circ}\text{C}$) water gebracht en daarna door eenen diamant aan de oppervlakte van het water aan de buitenzijde van den hals der flesch eene streep getrokken. Daarna werd eene afgewogene hoeveelheid gekristalliseerd zuringzuur in de flesch gebracht en in water opgelost; nadat alles opgelost was, vulde men met een droppelfleschje de kookflesch tot de voormelde diamant-kras. Men wist nu hoeveel zuringzuur in 580 ccm. oplossing en dus ook hoeveel in 1 ccm. aanwezig was.

Ten einde meer zekerheid te hebben werd het titreren van de normaal-natron-oplossing door eene op dergelijke wijze bereide maar meer verdunde oxalzuuroplossing herhaald; de uitkomsten stemden volkomen overeen en men verkreeg voor de meest verdunde oplossing de volgende waarden:

1 liter oxalzuuroplossing bevat 38.9170 gram zuringzuur.

Nu is naar de uitkomsten van het titreren ¹⁾:

¹⁾ Het gebruik van het gelijktteken zij mij veroorloofd om de uitdrukking „correspondeert met” te vertegenwoordigen.

10 ccm. Na H O-opl. = 30.25 ccm. zuringz.-opl.

Nu is:

30.25 ccm. zur.-opl. = 1.1772 gram zuringzuur

dus bevat:

10 ccm. Na H O-opl. 0.5793 gram Na O.

De normaalzwavelzuur-oplossing werd nu door middel van de natronloog getitreerd. Dit gaf de volgende uitkomsten:

10 ccm. natronloog = 5.33 ccm. zwavelzuurop.
= 0.7474 gram SO₂

derhalve:

5 ccm zwavelz.-opl. = 0.5434 gram Na O.

WARMTE, ONTWIKKELD BIJ VERMENGING VAN ZWAVELZUUR EN
NATRIUMHYDRAAT IN VERDUNDE OPLOSSINGEN.

Gebruikte hoeveelheid: 5 ccm. zwavelz. opl. Natriumhydraat in geringe overmaat aanwezig. In werking traden 0,5434 gram Na O.

Voortgang van het kwik in millimeters.	Cal. op 1 gr. Na O.	Cal. op 1 gr. Na.
124.2	470.8	634.6
124.9	473.5	638.2
123.1	466.7	629.0
122.1	462.9	623.9
123.2	467.0	629.4
	midden 468.2	631.0

grootste afwijking van het midden 1.4%.

De proeven geschieden op de volgende wijze.

In de proefbuis werd 5 ccm. zwavelzuuroplossing door middel der met een' drijver voorziene burette gebracht en in een ander proefbuisje de ter verzadiging noodige natronloog met een weinig in overmaat in den anderen moffel gesteld, ten einde de temperatuur der beide vloeistoffen aan die van den calorimeter gelijk te doen zijn, op dezelfde wijze als ik reeds bij het bespreken der thermoneutraliteit heb aangeduid. Men wachtte nu, tot de calorimeter geheel in rust was gekomen, goot de natronloog door eenen trechter, waarvan de buis passend gebogen was, 'snel bij de andere vloeistof en roerde met eene glasstaaf, die reeds van te voren in het proefbuisje, waarin de verbinding geschiedde, was geplaatst geweest. De proef duurde hoogstens anderhalve minuut; wanneer de kwikzuil stationnair was geworden, hetgeen scherp kon worden waargenomen, werden om de mogelijke adhaesie van het kwik aan het glas te overwinnen eenige lichte schokken aan den calorimeter toegebracht.

Voor het getal, dat naar mijne proeven 468.2 bedraagt, hebben FAVRE en SILBERMANN 520.1 gevonden; dit groote verschil bracht mij er toe, om voor mijne onderzoekingen eene contrôle te beproeven, wier beginsel ik thans zal ontwikkelen.

Beschouwt men de zouten als eene verbinding van zuur en basis, dan komt men lichtelijk tot het be-

sluit, dat, als men de warmteontwikkeling bij vorming van $\text{SO}_2, \text{Na O}$ uit SO_2 en Na O optelt bij de warmteontwikkeling van Na bij verbinding met O , men dezelfde uitkomst moet verkrijgen, als wanneer men SO_2 met Na in aanraking brengende in eene waterige oplossing, gelegenheid geeft tot vorming van natron en tot het verbinden van het gevormde Na O met het voorhandene SO_2 ; dat is, dat men hebben zal:

$$b - a = c$$

wanneer:

a is de warmteontw. bij verb. van natron en zwavelz.

b » » » » » natrium en »

c » » » » » natrium en water

als alles tot eene bepaalde eenheid b. v. 1 gram Na herleid is.

Voor een ander zuur b. v. H Cl zal men evenzoo hebben:

$$\beta - \alpha = c$$

algemeen:

$$B - A = c,$$

waarvan de beteekenis duidelijk is.

Voor ik echter eenig onderzoek hieromtrent begon, achtte ik het van belang na te gaan, of bij het aannemen der nieuwere beschouwingen omtrent de constitutie der zouten en den aard der elementen deze

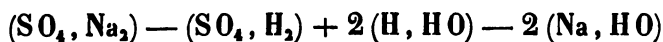
betrekking al dan niet bestaan bleef; het resultaat was, dat beide wijzen van beschouwing evenzeer tot het besluit

$$B - A = c$$

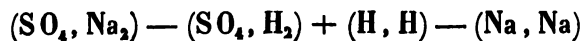
leiden.

Nemen wij b. v. zwavelzuur, dan heeft men naar aanleiding der moderne beschouwingen,

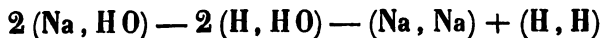
voor a :



voor b :



voor c :

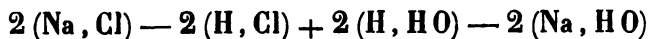


dus:

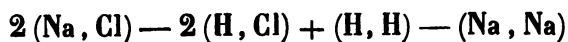
$$b - a = c.$$

Zoo ook:

voor α :



voor β :



dus:

$$\beta - \alpha = c \quad 1)$$

Het blijkt dus, dat welke der beide beschouwingen men voor waar moge houden men steeds zal hebben:

$$B - A = c.$$

Vindt men nu werkelijk $B - A$ voor verschillende zuren standvastig en gelijk aan de verbindingswarmte van natrium in water, dan ligt hierin een bewijs zoo al niet voor de absolute, dan toch voor de relatieve waarde der onderzoekingen, onder welke uitdrukking ik vooral de onderlinge vergelijkbaarheid der waarnemingen, door éénen onderzoeker volbracht, bedoel.

Ten einde dus mijne uitkomst voor zwavelzuur en natriumhydraat te controleeren, deed ik proeven omtrent de verbindingswarmte van zwavelzuur en natriummetaal, en van water en natrium; en dit evenzoo voor zoutzuur en azijnzuur.

De vrij goede overeenstemming tusschen de eindresultaten, ondanks dat deze bepalingen uit haren aard vele bronnen van fouten opleveren, heeft mij overtuigd, dat mijne onderzoekingen met elkander in goede overeenstemming zijn, maar de afwijking der absolute waarden met die van andere onderzoekers

¹⁾ In beide voorbeelden is nog weggelaten het veranderen der aggregaattoestanden van Na_2 en H_2 ; deze komen echter in b , β en c gelijkelijk voor en derhalve blijven beide vergelijkingen identiek.

heeft mij tot het denkbeeld gebracht, dat de calorimeter constante fouten geven kan, voortvloeiende uit het gebrekkige der methode tot bepaling van de waarde der schaaldeelen in kaloriën.

Eene contrôle, bestaande in het bepalen van het getal x door kwikzilver van eene bepaalde temperatuur, in den calorimeter-moffel te doen afkoelen, door RAOULT aangegeven en misschien zeer aan te bevelen, was ik niet in de gelegenheid te beproeven.

Ik ga thans over tot het vermelden mijner uitkomsten en van eenige bijzonderheden op de wijze van proefneming betrekking hebbende.

WARMTE ONTWIKKELD BIJ VORMING VAN NATRIUMHYDRAAT
UIT NATRIUM EN WATER.

Voor de grootheid c , welke door r . en s . bepaald is, werd door ons langs een' eenigzins anderen weg eene andere waarde gevonden.

Een stukje natrium met versche zijvlakken (op het oogenblik zelf gesneden) werd in een aan alle zijden doorboord, ongeveer een halve duim hoog en evenzoo breed kroesje van dun platina geplaatst, dat zoo snel mogelijk door een daarop passend dekseltje, waaraan een platinastang bevestigd was, gesloten werd, en even snel *tot onder in* de proefbuis gedompeld werd, zoodat de reactie niet aan de oppervlakte van het water maar op den bodem plaats had. Deze methode

werd gebezigd, ten einde het ontsnappen van waterdamp te beletten en tevens de verdeeling der ontwikkelde warmte door het water te bevorderen. De reactie was in een paar seconden afgelopen en in eene halve minuut, gedurende welk tijdsverloop het kroesje in het water onophoudelijk heen en weder bewogen werd, bereikte de kwikzuil haar maximum.

De hoeveelheid natrium, die in werking getreden was, werd niet door voorafgaande weging, zooals bij FAVRE en SILBERMANN, maar door titreeren met de normaalzwavelzuur-oplossing bepaald.

10 ccm. natronloog = 19.27 ccm. zuringzuuropl.
 = 9.45 ccm. zwavelzuuropl. = 0.7499 gr. zuringzuur
 = 0.4761 gr. SO_3 = 0.2738 gr. Na.

(Het ontsnappen van waterdamp is misschien niet geheel vermeden; de uitkomsten zijn dus wellicht iets te klein.)

Ccm. Zwavelz.	Gr. Na.	Hg. in mill.	Cal. op 1 gr. Na.
3.18	0.0921	85.8	1918.4
2.69	0.0779	75	1982.4
2.95	0.0855	81.5	1964.3
3.12	0.0904	84	1914.2
3.37	0.0976	90.3	1905.2
			midden 1936.7

grootste afwijking van het midden 2.3%.

ZWAVELZUUR EN NATRIUM.

6 Ccm. zwavelzuuropl. (= 6.35 ccm. natronloog = 0.1739 gr. Na) werd in de proefbuis afgemeten en deze tot op de helft met gedistilleerd water aangevuld; het natrium werd er op dezelfde wijze als bij het water ingebracht en de hoeveelheid in werking getreden Na door titreeren met natronloog bepaald.

Het zwavelzuur was dus in overmaat aanwezig en ik ben van de, naar ik meen, geoorloofde onderstelling uitgegaan, dat in zeer verdunde oplossingen zure zwavelzure zouten niet ontstaan, of althans dat men bij het beschouwen der warmteontwikkeling, ze als niet ontstaande mag aanmerken.

Gr. Na.	Millim.	Cal. op 1 gr. Na.
0.084	107.5	2634.7
0.077	95.4	2554.5
0.078	98	2587.3
0.105	133	2570.1 ¹⁾
0.097	123.7	2569.9
		midden <u>2577.4</u>

grootste afwijking van het midden: 2.2%.

Derhalve:

¹⁾ De beide laatste bepalingen zijn met de eerst-gebezigde zwavelzuuroplossing verricht.

$$\begin{array}{r}
 b = 2577.4 \\
 a = 631.0 \\
 \hline
 b - a = 1946.4 \\
 c = 1936.7
 \end{array}$$

Vershil: 0.5%

BEPALINGEN MET ZOUTZUUR.

10 Ccm. natronloog = 6.5 ccm. H Cl = 0.2738 gr.
Na = 0.4345 gr. H Cl.

a. Zoutzuur en natriumhydraat.

15 Ccm. natronloog werden in de proefbuis gebracht en door H Cl in geringe overmaat verzadigd.

Alzoo traden in reactie: 0.4107 gr. Na.

Milimeters.	Cal. op 1 gr. Na O.	Cal. op 1 gr. Na.
116.6	434.0	584.9
114.8	427.2	575.8
114.5	425.5	573.4
	midden 428.9	578.0

grootste afwijking van het midden: 1.7%.

FAVRE en SILBERMANN vonden op 1 gr. Na O:
492.7 cal.

b. Zoutzuur en natrium.

Gr. Na.	Millimeters.	Cal. op 1 gr. Na.
0.0750	92.2	2531.3
0.0695	85.5	2532.2
0.0810	100.8	2561.4
0.0578	70.5	2513.7

midden 2534.7

grootste afwijking van het midden: 1.1%.

Derhalve:

$$\beta = 2534.7$$

$$\alpha = 578.0$$

$$\beta - \alpha = 1956.7$$

$$c = 1936.7$$

Verschil: 1%.

BEPALINGEN MET AZIJNZUUR.

10 Ccm. natronloog = 10.12 ccm. normaalazijnzuuropl.

a. Azijnzuur en natriumhydraat.

10 Ccm. azijnzuuropl. werden in de proefbuis gebracht en door 11 ccm. natronloog (overmaat) verzadigd.

In werking traden dus 9.88 ccm. natronloog of 0.2705 gr. Na.

Millimeters.	Cal. op 1 gr. Na O.	Cal. op 1 gr. Na.
141.7	388.7	523.8
146.9	402.9	543.1
145.0	397.7	536.0
141.7	388.7	523.8

midden 394.5 531.7

grootste afwijking van het midden: 2.1%.

b. Azijnzuur en natrium.

Daar zich ook in verdunde oplossingen waarschijnlijk zure azijnzure zouten kunnen vormen, kon ik hier niet denzelfden weg volgen als bij zwavelzuur en zoutzuur.

2 Ccm. normaal-azijnzuur-oplossing werden in de proefbuis gebracht, gedestilleerd water toegevoegd en natrium op de gewone wijze in de oplossing gebracht, doch thans zulk een groot stuk Na, dat de resulterende oplossing alkalisch was; deze werd nu met zwavelzuur getitreerd.

2 Ccm. azijnz. opl. = 1.976 ccm natronloog = 0.0542 gr. Na; nam dus meer dan 0.0542 gr. Na aan de reactie deel, dan werd dit overschot tot vorming van natriumhydraat aangewend, dat door het zwavelzuur getitreerd meetbaar was; de warmte bij de vorming van deze hoeveelheid Na HO ontwikkeld, werd naar de vorige uitkomsten in rekening gebracht.

Het tamelijk samengestelde van deze bepalingen verklaart hare onvolkomene overeenstemming te volle.

1^e Bepaling.

Overmaat van Na door zwavelzuur getitreerd: 0.0326 gr.
 deze hoeveelh. Na heeft opgeleverd $0.0326 \times 1936.7 = 63.1$ cal.
 waargenomen stijging in millimeters: 91.9
 d. i. in calorïën: 189.3
 blijft voor 0.0542 gr. Na met azijnzuur: 126.2
 d. i. op 1 gr. Na: 2328.5 cal.

2^e Bepaling.

Overmaat van Na door zwavelzuur getitreerd: 0.0340 gr.
 deze hoeveelh. Na heeft opgeleverd: $0.0340 \times 1936.7 = 65.8$ cal.
 waargenomen stijging in millimeters: 95.7
 d. i. in caloriën: 197.2
 blijft voor 0.0542 gr. Na met azijnzuur: 131.4 cal.
 d. i. op 1 gr. Na: 2424.4 cal.

3^e Bepaling.

Overmaat van Na door zwavelzuur getitreerd: 0.0334 gr.
 deze hoeveelh. Na heeft opgeleverd: $0.0334 \times 1936.7 = 64.7$ cal.
 waargenomen stijging in millimeters: 97.0
 d. i. in caloriën 199.8
 blijft voor 0.0542 gr. Na met azijnzuur: 135.1 cal.
 d. i. op 1 gr. Na: 2492.6 cal.

midden uit deze drie bepalingen: 2415.2 cal.

grootste afwijking van het midden: 3.2%.

Derhalve:

$$\begin{array}{r} B = 2415.2 \\ A = 531.7 \\ \hline B - A = 1883.5 \\ c = 1936.7 \end{array}$$

Vershil: . . . 2.75%.

Uit deze bepalingen meen ik te mogen afleiden, dat mijne uitkomsten onder elkander vergelijkbaar zijn en tevens dat het getal door f. en s. voor de caloriën ontwikkeld bij inwerking van Na op water onjuist is.

Nemen we het getal van f. en s. 1697.7 in plaats van 1936.7, dan wordt de betrekking:

$$B - A = c$$

in geen der drie beschouwde gevallen ook maar bij benadering bewaarheid, terwijl bij mijne bepalingen met zwavelzuur en zoutzuur zeer voldoende, en bij die met azijnzuur binnen de grens der fouten van de waarnemingen, aan de formule recht wedervaart.

Dat het standvastige verschil, dat uit de fout der bepaling in calorïën van de millimeters der schaal voortvloeien kan, hier niet de oorzaak zijn kan, blijkt daaruit, dat F. en S. nagenoeg altijd grootere, maar in dit geval veel kleinere waarden vinden.

Hetzelfde is het geval bij inwerking van kalium op water.

Even als bij het natrium handelende vond ik bij dit metaal:

Gr. K.	Millimeters.	Cal. op 1 gr. K.
0.0534	34.2	1320.3
0.0470	29.7	1303.7
0.0607	35.1	1288.9
0.0351	22.4	1313.0
		midden 1306.5 cal.

Grootste afwijking van het midden: 1.3%

F. en S. vonden: 1071.2 cal.

Daar ik meen aangetoond te hebben, dat mijne uitkomst voor Na de voorkeur boven die van FAYRE en SILBERMANN verdient en ik voor K in dezelfde richting afwijk en volkomen op dezelfde wijze gehandeld heb,

meen ik, dat ook het resultaat, dat hier voor K is gegeven, waarschijnlijk juister zal zijn, dan de uitkomst van F. en S.

Ten slotte vermeld ik nog een paar uitkomsten, die op zichzelf staan en wier contrôle mij door de aan het begin van dit hoofdstuk vermelde omstandigheden onmogelijk is gemaakt.

WARMTEONTWIKKELING BIJ VORMING VAN NATRIUMALCOHOLAAT.

$C_2 H_5 O Na$, uit Na en $C_2 H_6 O$

De proef geschiedde langs denzelfden weg als bij water en zuren, de inwerking was echter veel langzamer; elke bepaling duurde ongeveer vijf minuten. Men titreerde met de normaaloplossing van $SO_4 H_2$.

De eerste der hier volgende bepalingen verdient waarschijnlijk minder vertrouwen dan de overige. Daar de hoeveelheid Na hier betrekkelijk groot was kan door verdamping van alcohol en afkoeling gedurende de proef (die hier acht minuten duurde) het getal caloriën te klein zijn uitgevallen.

Gr. Na.	Millimeters.	Cal. op 1 gr. Na.
0.1173	114.4	2008.5
0.0611	61.5	2072.4
0.0742	75.3	2091.4
0.0756	74.8	2085.1
		midden: 2064.5

Grootste afwijking van het midden: 2.7%.

Verwerpen we de eerste bepaling, dan is het midden: 2083.0.

Grootste afwijking van het midden: 0.5%.

PROEVEN MET KALIUMHYDRAAT EN ZUREN.

De kaliloog werd op dezelfde wijze als vroeger de natronloog vervaardigd.

10 Ccm. kaliloog = 16.42 ccm. zuringz. = 8.04 ccm. zwavelzuuropl. = 0.6390 gr. zuringzuur = 0.3976 gr. K = 0.4057 gr. SO₃.

a. Zwavelzuur.

Kaliloog in overmaat bij 6 ccm. zwavelzuuropl., alzoo traden in werking: 0.2967 gr. K.

Millimeters.	Cal. op 1 gr. KO.	Cal. op 1 gr. K.
62.8	362.2	436.1
62.3	359.1	432.4
62.5	360.5	434.1
midden	360.6	434.2

Grootste afwijking van het midden: 0.5%.

F. en s. vonden op 1 gr. KO: 342.2.

b. Zoutzuur.

10 Ccm. kaliloog = 5.68 ccm. normaalopl. HCl = 0.3976 gr. K; dus 5 ccm. normaalopl. HCl = 0.3500 gr. K.

Kaliloog in overmaat bij 5 ccm. HCl; dus traden in werking 0.35 gr. K.

Millimeters.	Cal. op 1 gr. KO.	Cal. op 1 gr. K.
63.8	311.8	375.4
63.4	309.9	373.1
64.1	313.2	377.1
62.8	307.0	369.7
62.8	307.0	369.7
midden	310.5	373.0

Grootste afwijking van het midden: 1.1%.

F. en s. vonden op 1 gr. KO: 333.1 cal.

c. Azijnzuur.

9.45 Ccm. kaliloog = 8 ccm. azijnzuur.

6 Ccm. azijnzuur = 0.2818 gr. K.

Kaliloog in overmaat bij 6 ccm. azijnzuur; in werking traden dus 0.2818 gr. K.

Millimeters.	Cal. op 1 gr. KO.	Cal. op 1 gr. K.
50.5	306.5	369.1
49.8	302.3	364.1
49.6	301.2	362.7
midden	303.3	365.3

Grootste afwijking van het midden: 1%.

F. en s. op 1 gr. KO: 297.3 cal.; dus hier nagevoeg hetzelfde.

In het algemeen zijn de verschillen mijner uitkomsten en die van F. en s. bij KHO veel geringer dan bij NaHO.

NASCHRIFT.

Nadat blz. 41 reeds gezet was, kwam mij de verhandeling van Prof. MULDER in handen: *Matériaux pour servir à l'histoire de l'eau en combinaison chimique* ¹⁾, waarin de volgende zinsneden mij in mijne opgevatte meening versterkten.

»Quand un corps solide se dissout dans l'eau, il y a ordinairement condensation.»

»La pression augmente la solubilité.»

Wat de eerste stelling betreft, men vindt haar ook in de Scheik. Verh. en Ond. Deel 3, blz. 314 vermeld, alwaar wordt verwezen naar onderzoekingen van SCHIFF ²⁾ c. s. Uit de onderzoekingen van den laatsten blijkt, dat bij de oplossing der meeste zouten condensatie plaats grijpt, bij enkele echter dilatatie (chloorammonium).

¹⁾ Archives Néerl. des sc. ex. et nat. t. 1. p. 96.

²⁾ Ann der Ch. und Pharm. Bd. 109. S. 329, sqq.

Was de tweede stelling bewezen, dan ware daarmede tevens de onjuistheid van de door mij geopperde gedachte aangetoond, doch de onderzoekingen, waarop die onderstelling rust, hebben alleen betrekking op keukenzout, zwavelzuurkalium, zwavelzuurzink en zwavelzuurnatrium ¹⁾. Alleen bij het laatste zout werd bewezen, dat het bij eene drukking van 30 atmosfeeren in nog hoogere mate dan anders oplosbaar was. Het zou belangrijk zijn dezelfde proef voor chloorammonium te herhalen.

¹⁾ Scheik. Verh. en Ond. deel 3. blz. 323. FAVRE, Compt. Rend. t. 51. p. 1030.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De proeven van GERLAND (Pogg. Ann. Bd. 124. S. 179.) betrekkelijk de vermindering in spankracht van waterdamp door het opgelost zijn van zouten in de verdampende vloeistof bewijzen niets voor de stelling van BERTHOLLET, betreffende mengsels van twee zoutoplossingen.

II.

Evenzoo min de proeven van GRAHAM (Phil. Trans. vol. 151. p. 196.) betrekkelijk diffusie van vloeistoffen.

III.

Tot het aannemen van thermophosphorescentie bij diamant (FAVRE en SILBERMANN) bestaat geen grond.

IV.

Zeer af te keuren is de handelwijze van GRAHAM (Phil. Mag. 3^d Series. vol. 22. p. 345.), als hij uit drie bepalingen derzelfde grootheid (resp. 0°.40, 0°.28 en 0°.17) het midden neemt.

V.

De methode van BERTHELOT, om door verbrandingswarmten indirect verbindingswarmten te bepalen, levert in de meeste gevallen zeer onzekere uitkomsten.

VI.

De theorie, volgens welke de natuur van een gas daarin bestaat, dat de deeltjes elkaâr afstooten, is gevallen.

VII.

Terecht zegt LOTHAR MEIJER (Die modernen Theorieën der Chemie, S. 60.):

Die *Avogadrosche* Hypothese hat a priori eine solche Wahrscheinlichkeit für sich, dass eine Ablehnung derselben nur dann geboten erscheinen würde, wenn

sich die schlagendsten Gründe gegen dieselbe geltend machten. Dies ist aber durchaus nicht der Fall.

VIII.

Het ontwikkelen van warmte bij de ontleding van stikstofoxydule en waterstofsperoxyde pleit voor de theorie der atomiciteit.

IX.

Een constant element is eene physische onmogelijkheid (Dr. HOORWEG).

X.

Verkeerdelijk noemt Dr. KRECKE het ijs der gletschers eene *zeer taai vloeibare massa*.

XI.

De voorbeelden van toepassing van het beginsel van D'ALEMBERT, door DUHAMEL in zijn Cours de mécanique gegeven, zijn als zoodanig niet juist.

XII.

Granieten zijn geene plutonische vormingen.

XIII.

De afplatting der aarde bewijst volstrekt niet, dat ze vroeger gloeiend vloeibaar geweest zou zijn.

XIV.

Ten onrechte beweert VON PELZELN (Bemerkungen gegen DARWIN'S Theorie vom Urspr. der Species), dat de door DARWIN aangenomene struggle for life niet in de natuur voorkomt.

XV.

Ten onrechte beweert KÖLLIKER (Über die DARWIN'sche Schöpfungstheorie):

Mit Bezug auf seine Grundanschauungen ist erstens hervorzuheben, dass DARWIN im vollsten Sinne des Wortes Teleolog ist.

XVI.

Zeer juist noemt HOPKINS het een groot gebrek van DARWIN'S theorie, dat haar elk stellig bewijs ontbrekt; zij verdient daarom slechts den naam van hypothese.

XVII.

Het is van vele dieren volstrekt niet uitgemaakt, of ze al dan niet eene stem bezitten.

XVIII.

Het bepalen van den ouderdom van geologische vormingen levert zeer onzekere resultaten.

XIX.

Dat de dubbelsterren aan de algemeene zwaartekracht gehoorzamen is waarschijnlijk, doch onbewezen.

XX.

Meer dan gewaagd is de onderstelling, dat de roode kleur van eenige sterren zou wijzen op hemellichamen en train de se solidifier. (Les Mondes. t. 2. p. 440.)

XXI.

De geur der bloemen is nuttig, somtijds wellicht noodig, voor de voortteling der plant.

XXII.

Ik stem niet geheel in met de woorden van POUCHET:

Toute idée a priori, toute hypothèse n'est bonne, qu'autant qu'on l'accepte à la condition fermement arrêtée de l'abandonner aussitôt que les faits ne seront plus explicables par elle.

