

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 12A.*

---

Nr. 52. Amsterdam, 26 December 1908. 5<sup>e</sup> Jaargang.

---

INHOUD: Dr. W. P. JORISSEN, De hydratatiwarmte, I. — W. TH. CLOUS, Laboratoriummededeeling. — Boekaankondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Algemeene Vergadering op Zaterdag 2 Januari 1909 te 's-Gravenhage. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie.

---

## De hydratatiwarmte.

DOOR

W. P. JORISSEN.

I.

Door zijn verhandelingen „Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen” <sup>1)</sup> en „Ueber die Beziehungen zwischen Wärme-entwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen” <sup>2)</sup> heeft NERNST opnieuw de aandacht gevestigd op het belang van *nauwkeurige* thermochemische metingen.

Nu is onlangs door een zijner leerlingen, H. SCHOTTKY <sup>3)</sup>, in zijn „Studien zur Thermodynamik der kristallwasserhaltigen Salze” eenig materiaal bijeengebracht — ten deele ontleend aan eigen metingen — ter toetsing van een eenvoudige, door NERNST in bovengenoemde tweede verhandeling afgeleide, betrekking tusschen A (den arbeid, dien het systeem kan leveren, m.a.w. de verandering der vrije energie bij constante temperatuur) en Q (de warmte-ontwikkeling of -absorptie.)

Uit dat opstel blijkt duidelijk, hoe weinig gegevens beschikbaar zijn, die zich voor nauwkeurige berekeningen leenen.

Bij het destijds bewerken van de tabellen der *hydratatiwarmten*

---

1) Nachr. v. d. königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Math. phys. Kl., 1906, 1.

2) Sitz. Ber. königl. Akad. d. Wiss. Berlin 1906, 933.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 415 (23 Oct. 1908).

voor de nieuwe uitgave van LANDOLT-BÖRNSTEIN's Physikalisch-chemische Tabellen <sup>1)</sup> werd dit ook in sterke mate door mij gevoeld.

In het volgende (Mededeeling I) zullen nu de beschikbare waarden aan een kritische bespreking worden onderworpen en zullen o.a. eenige leemten worden aangewezen.

De nauwkeurigste waarden voor de hydratatiewarmte bij zekere temperatuur worden berekend uit de oploswarmten van „hydraat” en „anhydride”, welke bij die temperatuur zoodanig zijn bepaald, dat op één mol. van de watervrije stof in beide gevallen hetzelfde, groote, aantal moleculen water komt. <sup>2)</sup>

Veelal is men op deze wijze te werk gegaan. Niet altijd echter is zorg gedragen, dat de oplossingen, verkregen uit hydraat en anhydride, volkomen dezelfde concentratie hadden, terwijl ook wel een te groot verschil wordt gevonden tusschen de temperaturen, waarbij de twee vergeleken oploswarmten werden bepaald.

*Inloed van de temperatuur op de oploswarmte.* Men kan dezen begrijpelijkerwijs experimenteel vinden, door de oploswarmten bij een aantal temperaturen te bepalen. <sup>3)</sup> Kent men echter de soortelijke warmten van de opgeloste stof en van de verkregen oplossing, dan kan men de verandering van de oploswarmte met de temperatuur ook berekenen door middel van de vergelijking :

$w_{t_2} = w_{t_1} + (c_s + c_w - c_o)(t_2 - t_1)$ , waarin  $c_s$ ,  $c_w$  en  $c_o$  respectievelijk voorstellen de warmte-capaciteiten van de opgeloste stof, van het water en van de oplossing.

Deze vergelijking kan op bekende wijze met behulp van een kringproces worden afgeleid.

Dat de temperatuursinvloed niet uit het oog mag worden verloren, volgt duidelijk uit PICKERING's waarnemingen <sup>3)</sup> en ook bijv. uit de volgende tabel, welke door HOLSBOER <sup>4)</sup> is berekend uit de door hem bij ongeveer 15° bepaalde oploswarmten van cadmiumsulfaat en de, eveneens door hem bepaalde, soortelijke warmten van  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  en van een aantal oplossingen van dit zout.

<sup>1)</sup> Berlin, J. SPRINGER, 1905.

<sup>2)</sup> Voor een aantal organische stoffen heeft men ook getracht haar te bepalen door middel van de *verbrandingswarmten* van hydraat en anhydride. De uitkomsten zijn echter veel minder nauwkeurig dan die, welke met behulp van de oploswarmten worden gevonden. Vergelijk: JORISSEN en E. VAN DE STADT, Maandbl. v. Natuurw. 1894, No. 1, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 51, 102, (1895), LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, p. 462.

<sup>3)</sup> PICKERING, Journ. Chem. Soc., Trans. 51, 290 (1887).

<sup>4)</sup> Dissertatie, Amsterdam, 1900, 37.

| Aantal grammol.<br>water op 1 gram-<br>mol. CdSO <sub>4</sub> . <sup>1)</sup> | Oploswarmte in Cal. bij: |       |                     |       |       |
|---|--------------------------|-------|---------------------|-------|-------|
|   | 5°                       | 10°   | 15°                 | 20°   | 25°   |
| 100   | 2.118                    | 2.203 | 2.288               | 2.373 | 2.458 |
| 200   | 2.194                    | 2.306 | 2.418               | 2.530 | 2.642 |
| 400   | 2.075                    | 2.303 | 2.530 <sup>2)</sup> | 2.758 | 2.985 |

Of de in deze tabel bij 5° en 10° vermelde getallen, die een geheel ander beloop vertoonen dan die bij de andere temperaturen, de werkelijke oploswarmten weergeven, zou experimenteel uitgemaakt kunnen worden. De door HOLSBOER gebruikte waarden voor de soortelijke warmte der oplossingen waren wel bepaald voor 1 mol. op respectievelijk 100, 200 en 500 mol. water, niet echter voor 1 mol. op 400 mol. water. Wellicht is de, blijkbaar door interpolatie gevonden, waarde voor de soortelijke warmte der oplossing van 1 mol. op 400 mol. niet nauwkeurig genoeg geweest.

*Invloed van de concentratie.* Bij het bepalen der hydratatiewarmten heeft THOMSEN bijna altijd gezorgd voor eenzelfde concentratie der oplossingen, verkregen uit hydraat en anhydride. Bij chloorcalcium echter lost hij 1 mol. der watervrije stof op in resp. 300 en 500 mol. water, terwijl hij 1 mol. van het hydraat met 6 H<sub>2</sub>O oploste in ongeveer 400 mol. water. Daar echter de oploswarmte van het anhydride bij de twee genoemde proeven resp. 17.409 en 17.416 Cal. bedroeg, is in dit geval blijkbaar de verdunningswarmte bij concentraties, die kleiner zijn dan 1 mol. op 300 mol. water, praktisch nul.

Anders is het bij het cadmiumsulfaat, waar HOLSBOER bij 15°, gaande van 200 mol. tot 400 mol. water, een stijging van de oploswarmte van 2.418 tot 2.530 Cal. vond.

*Totale hydratatiewarmte.* In de voor LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen <sup>3)</sup> bewerkte opgaven, zijn bijna uitsluitend opgenomen de hydratatiewarmten, verkregen bij den overgang van het anhydride in het hoogste of wel meest bekende (best toegankelijke) hydraat <sup>4)</sup>. Slechts

<sup>1)</sup> Opgelost werd CdSO<sub>4</sub>,  $\frac{8}{3}$  H<sub>2</sub>O.

<sup>2)</sup> Bij omrekening op 18°, vindt HOLSBOER 2.666 Cal., terwijl THOMSEN (Thermochem. Untersuch. III, 130) bij ongeveer 17.5° 2.660 Cal. vond, d. i. 2.68 bij 18°.

<sup>3)</sup> Blz. 459-463.

<sup>4)</sup> Van deze gelegenheid kan ik meteen gebruik maken om eenige fouten te verbeteren. Op blz. 461 staat achter CdCl<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O 5.6 en 2.25, lees 5.67 en 5.29; verder staat op blz. 461 in de noten 63 en 65 en op blz. 462 PICK., lees PICKERING.

in een enkel geval is ook die van een ander hydraat medegedeeld, n.l. bij calciumsulfaat, terwijl toch in de literatuur vrij talrijke opgaven voorkomen betreffende de bindingswarmte van het kristalwater van andere hydraten dan die, welke werden vermeld. Deze zullen straks onder het hoofd *partieele hydratatiwarmten* worden verzameld, onder opgaaf van de redenen, waarom zij destijds niet in LANDOLT-BÖRNSTEIN werden opgenomen.

Vergelijkt men de waarden door verschillende waarnemers gevonden voor de totale hydratatiwarmte — en ik zal mij hierbij bepalen tot de zouten —, dan wordt meestal wel een vrij goede overeenstemming aangetroffen, doch deze is onvoldoende, wanneer men de getallen wenscht te gebruiken voor nauwkeurige berekeningen.

Beschouwen wij de getallen, waaruit de in nevenstaande tabel genoemde onderzoekers de hydratiewarmte berekenden, nader, dan blijkt, dat zij veelal zoowel voor de oploswarmte van het hydraat als voor die van het anhydride eenigszins afwijkende waarden vonden.

De oorzaak is wel ten deele te zoeken in verschillen tusschen de gebruikte praeparaten. Bij het anhydride is de wijze, waarop dit werd bereid, van invloed: men kan efflorescentie bij niet te hooge temperatuur hebben toegepast of wel, ten slotte, een verhitting boven het smeltpunt. Meestal wordt over de bereidingswijze en het al of niet gekristalliseerd of amorph zijn van het praeparaat en over zijn analyse niets vermeld.

Zelfs SCHOTTKY, die overtuigd is van de waarde van nauwkeurige gegevens voor de berekeningen, die hij uitvoert, deelt van de door hem onderzochte zouten alleen het kristalwatergehalte mede. Hoe hij deze zouten verkreeg, wordt niet medegedeeld. Betreffende het hydraat  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wordt alleen opgemerkt, dat het door ontwatering van  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bij  $60-70^\circ$  kan worden bereid.

*Partieële hydratatiwarmten.* In de tabel op blz. 880—881 zijn de in de literatuur voorkomende waarden, voorzoover mij bekend, verzameld.

Deze tabel is echter niet zonder meer te aanvaarden.

In de eerste plaats moet worden onderzocht, of de hierin opgenomen hydraten werkelijk door waterafgifte van het hoogste hydraat worden verkregen (blijkens bijv. de sprongsgewijze verandering van de waterdampspanning). Een deel van hen nu is reeds in dit opzicht onderzocht.

Zij zijn op blz. 882 bijeengebracht.

## TOTALE HYDRATATIEWARMTEN.

| St of.                  | Formule.                          | Hydratatie-warmte in Cal. | Waarnemer.    |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------|
| Kaliumcarbonaat . .     | $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ | 6.87                      | THOMSEN. 1)   |
| Kaliumferrocyanide . .  | $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$        | 7.0                       | BERTHELOT. 2) |
| Natriumbromide. . .     | $NaBr \cdot 2 H_2O$               | 4.9                       | BERTHELOT.    |
| Natriumjodide . . .     | $NaJ \cdot 2 H_2O$                | 3.3                       | SCHOTTKY. 3)  |
| Natriumcarbonaat . .    | $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$          | 4.52                      | THOMSEN.      |
| Natriumsulfaat . . .    | $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$          | 4.16                      | BERTHELOT.    |
| Dinatriumhydrophosphaat | $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$         | 5.23                      | THOMSEN.      |
| Natriumacetaat . . .    | $NaC_2H_3O_2 \cdot 3 H_2O$        | 5.28                      | BERTHELOT.    |
| Strontiumchloride . .   | $SrCl_2 \cdot 6 H_2O$             | 21.80                     | THOMSON.      |
| Strontiumnitraat . .    | $Sr(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$         | 21.71                     | PICKERING. 4) |
| Bariumchloride . . .    | $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$             | 19.22                     | THOMSEN.      |
| Magnesiumchloride . .   | $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$             | 18.71                     | BERTHELOT.    |
| Magnesiumsulfaat . .    | $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$             | 28.0                      | PFAUNDLER. 5) |
| Cadmiumchloride . .     | $CdCl_2 \cdot 2 H_2O$             | 28.47                     | THOMSEN.      |
| Cadmiumbromide . .      | $CdBr_2 \cdot 4 H_2O$             | 8.7                       | THOMSEN.      |
| Ferrochloride . . .     | $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$             | 8.69                      | PICKERING.    |
|                         |                                   | 18.64                     | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 18.05                     | BERTHELOT.    |
|                         |                                   | 18.44                     | PICKERING.    |
|                         |                                   | 7.68                      | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 7.2                       | BERTHELOT.    |
|                         |                                   | 7.65                      | PICKERING.    |
|                         |                                   | 7.00                      | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 7.12                      | BERTHELOT.    |
|                         |                                   | 6.97                      | SCHOTTKY.     |
|                         |                                   | 32.97                     | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 32.78                     | BERTHELOT 6)  |
|                         |                                   |                           | en ILOSVAY.   |
|                         |                                   | 24.08                     | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 23.94                     | BERTHELOT     |
|                         |                                   |                           | en ILOSVAY.   |
|                         |                                   | 5.6                       | PICKERING. 7) |
|                         |                                   | 5.29 *)                   | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 6.86                      | PICKERING.    |
|                         |                                   | 7.73                      | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 15.15                     | THOMSEN.      |
|                         |                                   | 15.20                     | SABATIER. 8)  |

1) Thermochem. Untersuch. III. 2) Thermochemie II (1897). 3) Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 431 (1908). 4) Journ. Chem. Soc. Trans. 51, 299 (1887). 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 773 (1871). 6) Ann. chim. phys. (5) 29, 304 (1833). 7) Journ. Chem. Soc. Trans. 51, 75 (1887). 8) Compt. rend. 93, 56 (1881).

\*) Systematisk gennemførte termokemiske Undersøgelers numeriske og teoretiske Resultater, København, 1905, 32. In de Thermochem. Untersuch. III, 284 wordt opgegeven 2.25; op dit onjuiste getal vestigde PICKERING de aandacht.

PARTIEELE HYDRATA TIEWARMTEN.

| Stof.                       | Formule.                          | Totale hydratatie-warmte in Cal. | Verdeeling der hydratatiewarmte over de verschillende kristalwater-moleculen. | Waarnemer.    |
|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---|---------------|
| Kaliumsulfide . . . . .     | $K_2S \cdot 5 H_2O$               | 15.2                             | 6.2 (2 mol.) + 9.0 (3 mol.)   | SABATIER. 1)  |
| " selenide . . . . .        | $K_2Se \cdot 19 H_2O$             | 37.84                            | 27.7 (9 mol.) + 1.2 (5 mol.) + 8.94 (5 mol.)                                  | FABRE. 2)     |
| " carbonaat . . . . .       | $K_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ | 6.870                            | $\frac{1}{2} \times 4.420 + 4.660$  | THOMSEN. 3)   |
| " methylmalonaat . . . . .  | $K_2C_4H_4O_4 \cdot 2 H_2O$       | 4.03                             | 1.70 + 2.33   | MASSOL. 4)    |
| " tricarballylaat . . . . . | $KC_6H_7O_6 \cdot 2 H_2O$         | 5.52                             | 0.8 + 4.72  | "             |
| Natriumsulfide . . . . .    | $Na_2S \cdot 9 H_2O$              | 31.72                            | 20.0 ( $4\frac{1}{2}$ mol.) + 1.6 ( $1\frac{1}{2}$ mol.) + 10.12 (4 mol.)     | SABATIER.     |
| " sulfaat . . . . .         | $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$          | 19.220                           | 2.360 + 9 $\times$ 1.878 *  | THOMSEN.      |
| " selenide . . . . .        | $NaSe \cdot 16 H_2O$              | 40.62                            | 29.2 (9 mol.) + 11.42 (7 mol.)  | FABRE.        |
| " pyrophosphaat . . . . .   | $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$        | 23.520                           | 10 $\times$ 2.352   | THOMSEN.      |
| Dinatriumhydrophosphaat     | $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$         | 28.0                             | 16.1 (7 mol.) + 11.9 (5 mol.)   | PFAUNDLER. 5) |
| "                           | "                                 | 28.47                            | 2 $\times$ 3.015 + 10 $\times$ 2.244  | THOMSEN.      |
| Natriumchromaat . . . . .   | $Na_2CrO_4 \cdot 10 H_2O$         | 18.0                             | 9.8 (4 mol.) + 8.2 (6 mol.)   | BERTHELOT. 6) |
| " carbonaat . . . . .       | $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$          | 21.800                           | 3.382 + 2.234 + 6 $\times$ 2.109 + 2 $\times$ 1.764 ††)                       | THOMSEN.      |
| " cyanide . . . . .         | $NaCN \cdot 2 H_2O$               | 3.91                             | 0.51 ( $\frac{1}{2}$ mol.) + 3.40 ( $1\frac{1}{2}$ mol.)                      | JOANNIS. 7)   |
| " butyraat . . . . .        | $NaC_4H_7O_2 \cdot 3 H_2O$        | 0.8                              | 0.58 ( $\frac{1}{2}$ mol.) + 0.22 ( $2\frac{1}{2}$ mol.)                      | BERTHELOT.    |
| Calciumchloride . . . . .   | $CaCl_2 \cdot 6 H_2O$             | 21.750                           | 7.440 (2 mol.) + 14.310 (4 mol.) §)   | THOMSEN.      |
| " glycolaat . . . . .       | $Ca(C_2H_3O_3)_2 \cdot 5 H_2O$    | 6.2                              | 5.4 (3 mol.) + 0.8 (2 mol.)   | BERTHELOT.    |
| " malonaat . . . . .        | $CaC_2H_2O_4 \cdot 4 H_2O$        | 15.91                            | 7.62 ( $2\frac{1}{2}$ mol.) + 8.29 ( $2\frac{1}{2}$ mol.)                     | MASSOL.       |

|                             |   |        |  |   |                          |
|-----------------------------|---|--------|--|---|--------------------------|
| Bariumchloride . . . . .    | BaCl <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O  | 7.000  | 3.170 + 3.880                                    | " | BERTHELOT.               |
| " cyanide . . . . .         | Ba(CN) <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O  | 4.4    | 3.9 + 0.5  | " | MASSOL.                  |
| " malonaat . . . . .        | BaC <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . 2 H <sub>2</sub> O                                   | 10.26  | 8.34 + 1.92                                      | " | TSCHELTZOW <sup>8)</sup> |
| " pikraat . . . . .         | Ba(C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> O) <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O | 10.00  | 4.64 + 5 × 5.36                                  | " | THOMSEN.                 |
| Magnesiumchloride . . . . . | MgCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O  | 32.970 | 3 × 20.940 + 2 × 4.370 × 3.290 §§)               | " |                          |
| " sulfaat . . . . .         | MgSO <sub>4</sub> . 7 H <sub>2</sub> O  | 24.080 | 6.980 + 2.300 + 2 × 3.400 + 2 ×<br>2.170 + 3.660 | " |                          |
| Zinksulfaat . . . . .       | ZnSO <sub>4</sub> . 7 H <sub>2</sub> O  | 22.690 | 8.484 + 2 × 2.346 + 1.745 + 2 ×<br>2.178 + 3.417 | " | BERTHELOT.               |
| " acetaat . . . . .         | Zn(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O                   | 5.6    | 2.8 + 2.8  | " | PICKERING. <sup>9)</sup> |
| Cadmiumchloride . . . . .   | CdCl <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O  | 5.67   | 2.76 + 2.91                                      | " | THOMSEN.                 |
| " sulfaat . . . . .         | CdSO <sub>4</sub> . <sup>8)</sup> / <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O                                     | 8.080  | 4.690 + <sup>5)</sup> / <sub>8</sub> × 2.034     | " | SABATIER. <sup>10)</sup> |
| Ferrochloride . . . . .     | FeCl <sub>3</sub> . 4 H <sub>2</sub> O  | 15.20  | 2 × 9.8 + 2 × 5.4                                | " | THOMSEN.                 |
| Mangaansulfaat . . . . .    | MnSO <sub>4</sub> . 5 H <sub>2</sub> O  | 13.750 | 5.990 + 1.600 + 2 × 1.980 + 2.200                | " |                          |
| Kopersulfaat . . . . .      | CuSO <sub>4</sub> . 5 H <sub>2</sub> O  | 18.550 | 6.460 + 2 × 3.250 + 2.180 + 3.410                | " |                          |

<sup>7)</sup> In zijn "Systematisch genemförförte termokem. Undersög. nummer. og teor. Resultat" 1905 houdt hij vol, dat het hydraat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . H<sub>2</sub>O en niet het anhydride zich afscheidt, "wanneer een bij 30° verzadigde oplossing van het sulfaat met 10 mol. water wordt verwarmd".

<sup>8)</sup> "Thomson, "Resultat" p. 41, merkt hierbij op, dat de laatste 4 mol. H<sub>2</sub>O blijkbaar dezelfde warmteontwikkeling geven. <sup>††)</sup> In bovengenoemd boek van 1905 geeft hij aan 3.380 + 2.21 + 7 × 2.125 + 2 × 1.768. Hij wijst er daarbij op, dat de 7 mol., die elk gemiddeld 2.125 Cal. geven, eigenlijk het volgende vertoonen:

3de 4de 5de 6de 7de 8ste mol. water.  
2.110 2.135 2.436 1.774 2.353 1.858  
4.245 4.210 4.211

"Of hierin een aanwijzing ligt voor het bestaan van zouten met 4, 6 en 8 mol. water, of wel een onregelmatigheid in de ontwatering van het zout de schuld is, is moeielijk uit te maken", zegt hij nog in verband hiermede.

§ en §§) Deze groepeerings laat hij in bovengenoemd boek (1905) vervallen. Hij geeft daar alleen de oploswarmte van de preparaten, die hij door ontwatering verkreeg, zonder de omrekening op geheele moleculen uit te voeren.

- 1) Ann. chim. phys. (5) 22, 20, 25 (1881).
- 2) Ibid. (6) 10, 502 (1887).
- 3) Thermochem. Untersuch. III (1883).
- 4) Ann. chim. phys. (7) 1, 186, 224 (1894).
- 5) Ber. deutsch. chem. Ges. 4, 773 (1871).
- 6) Thermochemie II (1897).
- 7) Ann. chim. phys. (5) 26, 485, 531 (1882).
- 8) Ann. chim. phys. (6) 8, 233 (1886).
- 9) Journ. Chem. Soc. 51, 75 (1887).
- 10) Compt. rend. 93, 56 (1881).

| Stof.                            | De hydraten, welke door waterdampspanningsbepalingen of analoge bewerkingen werden gevonden.   | Waarnemers.  |
|----------------------------------|--|--|
| Natriumsulfaat . . . . .         | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$   | LESCOEUR, <sup>1)</sup><br>MÜLLER—ERZBACH <sup>2)</sup>                              |
| Dinatriumhydrophosfaat . . . . . | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}, 7 \text{H}_2\text{O}$ en $2 \text{H}_2\text{O}$ (?)                                  | DEBRAY,<br>MÜLLER—ERZBACH <sup>2)</sup> <sup>12)</sup>                               |
| Natriumcarbonaat . . . . .       | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}, 7 \text{H}_2\text{O}$ en $1 \text{H}_2\text{O}$                                       | LESCOEUR, <sup>1)</sup><br>ANDREAE, <sup>3)</sup><br>KETNER <sup>4)</sup>            |
| Natriumchromaat . . . . .        | $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}, 6 \text{H}_2\text{O}$ en $4 \text{H}_2\text{O}$                                      | MYLIUS en<br>FUNK, <sup>5)</sup><br>SALKOWSKI <sup>6)</sup>                          |
| Calciumchloride . . . . .        | $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}, 2 \text{H}_2\text{O}$ en $1 \text{H}_2\text{O}$                      | BAKHUIS ROOZBOOM, <sup>7)</sup> LESCOEUR, <sup>8)</sup> MÜLLER—ERZBACH <sup>9)</sup> |
| Strontiumchloride . . . . .      | $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en $2 \text{H}_2\text{O}$ *)  | ANDREAE  |
| Strontiumbromide . . . . .       | $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en $1 \text{H}_2\text{O}$   | LESCOEUR <sup>8)</sup>   |
| Bariumchloride . . . . .         | $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en $1 \text{H}_2\text{O}$   | LESCOEUR   |
| Magnesiumchloride . . . . .      | $\text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}, 8 \text{H}_2\text{O}, 6 \text{H}_2\text{O}, 4 \text{H}_2\text{O}$<br>en $2 \text{H}_2\text{O}$ | VAN 'T HOFF en<br>MEYERHOFFER <sup>10)</sup>   |
| Magnesiumsulfaat . . . . .       | $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en $6 \text{H}_2\text{O}$   | LESCOEUR   |
| Zinksulfaat . . . . .            | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}, 6 \text{H}_2\text{O}$ en $1 \text{H}_2\text{O}$   | LESCOEUR <sup>1)</sup><br>FROWEIN, <sup>10)</sup><br>MÜLLER—ERZBACH <sup>12)</sup>   |
| Mangaansulfaat . . . . .         | $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}, 4 \text{H}_2\text{O}, 3 \text{H}_2\text{O}, 2 \text{H}_2\text{O}$<br>en $1 \text{H}_2\text{O}$  | LINEBARGER <sup>13)</sup>  |
| Kopersulfaat . . . . .           | $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}, 3 \text{H}_2\text{O}$ en $1 \text{H}_2\text{O}$   | LESCOEUR <sup>1)</sup> ,<br>ANDREAE  |

Vergelijkt men de hier vermelde uitkomsten met die in de tabel op blz. 880--881, dan blijkt slechts ten deele overeenstemming te bestaan.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (6) **21**, 511 (1890). <sup>2)</sup> Wied. Ann. **23**, 607 (1884).  
<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 241 (1891). <sup>4)</sup> Dissertatie, Leiden 1901.  
<sup>5)</sup> Wiss. Abh. Phys. techn. Reichsanst. **3**, 449 (1900). <sup>6)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 1947 (1901). <sup>7)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 31 (1889). <sup>8)</sup> Ann. chim. phys. (6) **19**, 533 (1890). <sup>9)</sup> Wied. Ann. **27**, 624 (1886), Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 545 (1896). <sup>10)</sup> ibid. **27**, 75 (1898). <sup>11)</sup> ibid. **1**, 1 (1887). <sup>12)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 146 (1896). <sup>13)</sup> Amer. Chem. Journ. **15**, 225 (1893).  
\*) Volgens LESCOEUR bovendien  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



De door THOMSEN in deel III van zijn „Thermochemische Untersuchungen” vermelde bepalingen van de oploswarmte van zouten met verschillende hoeveelheden kristalwater zijn voor het eerst gepubliceerd in 1878 <sup>1)</sup> en waarschijnlijk verricht vóór PAREAU'S verhandeling <sup>2)</sup> verscheen (1877), waarin werd aangetoond, dat de dampspanning van een zouthydraat onafhankelijk is van den dissociatiegraad, tenzij door waterverlies een nieuw hydraat wordt bereikt. Daarin werd dus een criterium voor het in handen hebben van bepaalde hydraten gegeven. De onderzoekingen van FROWEIN, LESCOEUR en ANDREAE geschieden eerst veel later. Er zou anders voor hem aanleiding zijn geweest, om de praeparaten met verschillend watergehalte, die hij door verhitting in een droogtoestel bij constante temperatuur verkreeg, op hun dampspanning te onderzoeken of wel bepaalde hydraten te bereiden, op de door ANDREAE <sup>3)</sup> en door VAN BEMMELEN <sup>4)</sup> aangegeven wijzen.

Hij bepaalde nu echter de oploswarmte van allerlei mengsels van hydraten, zonder te weten welke, en leidde langs grafischen weg daaruit af de oploswarmte van de hydraten met een geheel aantal moleculen water.

Onderzoeken wij bijv. de bij *kopersulfaat* verkregen resultaten, dan blijkt, dat de door hem gevolgde wijze van berekenen aan bedenking onderhevig is.

Hij vond n.l. experimenteel het volgende <sup>5)</sup>:

| Samenstelling van het praeparaat. | Oploswarmte. |
|-----------------------------------|--------------|
| CuSO <sub>4</sub>                 | 15.798 Cal.  |
| „ 1.030 H <sub>2</sub> O          | 9.229 „      |
| „ 2.227 „                         | 5.425 „      |
| „ 3.815 „                         | 2.123 „      |
| „ 4.167 „                         | 0.065 „      |
| „ 5 „                             | -2.750 „     |

en berekent daaruit:

1) Journ. f. prakt. Chem. N F. 18, 1 (1878).

2) Wied. Ann. 1, 55 (1877).

3) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 245 (1891).

4) Door hem wordt het al of niet verliezen van water onderzocht in ruimten, waarin zekere waterdampspanningen boven water-zwavelzuur-mengsels heerschen; vergelijk ook o.a. BAKHUIS ROOZEBOOM, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 496 (1882) en MÜLLER-ERZBACH, ibid. 19, 135 (1896).

5) Thermochem. Untersuch. III, 141.

| $n$ | Oploswarmte van<br>$\text{CuSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . | Hydratatiewarmte<br>van<br>het $n^{\text{de}}$ watermolecuul. |
|-----|---|---|
| 0   | 15.800 Cal.   | —   |
| 1   | 9.340 "   | 6.460 Cal.  |
| 2   | 6.090 "   | 3.250 "   |
| 3   | 2.840 "   | 3.250 "   |
| 4   | 0.660 "   | 2.180 "   |
| 5   | -2.750 "  | 3.410 "   |

zoodat hij besluit tot het bestaan der hydraten met 1, 3, 4 en 5  $\text{H}_2\text{O}$ .

Wij kunnen nu echter, wetende, dat, bij waterdamponttrekking aan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , eerst het hydraat met 3  $\text{H}_2\text{O}$  achterblijft, de oploswarmte van  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  als volgt berekenen :

Het  $\text{CuSO}_4 \cdot 3.315 \text{H}_2\text{O}$ , door THOMSEN opgelost, moet (indien het door voorzichtig ontwateren is bereid) een mengsel zijn geweest van  $(100 - x)$  mol.  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en  $x$  mol.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , dus

$$(100 - x) 3 + 5x = 100 \times 3.315,$$

waaruit voor  $x$  wordt berekend 15.57.

Wij krijgen dus: opl.warmte van 84.25 mol.  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  + opl.w. van 15.75 mol.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  = opl.w. van 100 mol.  $\text{CuSO}_4 \cdot 3.315 \text{H}_2\text{O}$ , of:  $84.25 y - 15.75 \times 2.75 = 100 \times 2.123$ , waaruit volgt:  $y = 3.034$  Cal., terwijl THOMSEN vindt 2.840 Cal.

De hydratatiewarmte bij overgang van  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  tot  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  is dus  $3.034 + 2.750 = 5.784$  of per molecuul 2.892 Cal. Dat de warmteontwikkeling bij opname van het 4<sup>de</sup> en 5<sup>de</sup> mol. niet verschillend kan zijn, zooals uit de door THOMSEN opgegeven waarden volgt, n.l. 2.180 en 3.410 Cal., is duidelijk.

FRÖWEIN heeft de hydratatiewarmte van het 5<sup>de</sup> mol. kristalwater in  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , welke berekend was uit de door hem bepaalde dampspanningen van  $\text{CuSO}_4 \cdot 4.92 \text{H}_2\text{O}$ , resp.  $4.69 \text{H}_2\text{O}$ , n.l. 3.340 Cal., vergeleken met de laatstgenoemde waarde (3.410) en heeft dus blijkbaar meer vertrouwd op de bepaling van de oploswarmte van  $\text{CuSO}_4 \cdot 4.167 \text{H}_2\text{O}$ . Uit deze en uit de oploswarmte van  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  volgt voor de bindingswarmte van de laatste 0.823 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  2.815 cal. of voor 1 mol. 3.379. Zoowel uit de door THOMSEN voor het 4<sup>de</sup> mol. opgegeven waarde, n.l. 2.180, als uit het door mij berekende, volgt wel, dat een herhaling van de bepaling van de oploswarmte van  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (maar dan bereid volgens ANDREAE of VAN BEMMELEN) wenschelijk is.

Ook  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CuSO}_4$  komen wellicht voor een hernieuwd onderzoek in aanmerking. SCHOTTKY<sup>1)</sup>, die niet opgeeft, hoe hij het gebruikte  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bereidde en wiens twee bepalingen van de oploswarmte ervan onderling vrij veel verschillen, vond voor de bindingswarmte van het eerste mol. water 6.60 Cal., terwijl THOMSEN 6.46 Cal. en FAVRE en VALSON<sup>2)</sup> 6.83 Cal. vermelden.

*Ferrocyaankalium* gaf in handen van twee verschillende waarnemers al zeer verschillende uitkomsten. BERTHELOT<sup>3)</sup> vond voor de oploswarmte van  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  watervrij en met 3  $\text{H}_2\text{O}$  resp.  $-11.96$  en  $-16.92$  Cal. (1 gew. d. zout in 40 gew. d. water, temp. resp.  $12^\circ$  en  $11^\circ$ ), SCHOTTKY<sup>4)</sup>  $-12.39$  en  $-15.69$  (1 mol. in 1000 mol. water, bij  $17^\circ$ ). De hydratatiwarmte is dus volgens BERTHELOT 4.96 en volgens SCHOTTKY 3.3 Cal.

Vermoedelijk is de verandering van de hydratatiwarmte met de temperatuur niet zoo groot, als hieruit zou moeten worden besloten.

Bij *bariumchloride* werd het volgende gevonden:

| Onderzocht praeparaat.   | Oploswarmte. <sup>5)</sup> | Temp.        | Waarnemer. |
|--|----------------------------|--------------|------------|
| $\text{BaCl}_2$ (bereiding?) . . . . .                                 | 2.022 Cal.                 | $17^\circ$   | SCHOTTKY.  |
| " (door smelten ontwaterd)   | 2.073 "                    | $16^\circ$   | THOMSEN.   |
| " (bij $180^\circ$ ontwaterd) .  | 2.186 "                    | $17^\circ.5$ | "          |
| $\text{BaCl}_2 \cdot 0.97 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>6)</sup> . . . . . | $-1.491$ Cal.              | $17^\circ$   | SCHOTTKY.  |
| " $0.99$ " <sup>6)</sup> . . . . .                                     | $-1.540$ "                 | "            | "          |
| " $1.002$ " . . . . .  | $-1.055$ "                 | $18^\circ$   | THOMSEN.   |
| " $0.941$ " . . . . .  | $-0.963$ "                 | $19^\circ$   | "          |
| " $1.99 \text{ H}_2\text{O}$ . . . . .                                 | $-4.917$ Cal.              | $17^\circ$   | SCHOTTKY.  |
| " $2.08$ " . . . . .   | $-4.930$ "                 | $18^\circ$   | THOMSEN.   |

De verschillen bij het watervrije zout en vooral bij dat met 1  $\text{H}_2\text{O}$ .

1) l.c.

2) Compt. rend. 73, 1144 (1871).

3) Ann. chim. phys. (5) 4, 104 (1875); Thermochemie II, 197 (1897).

4) l.c., p. 430.

5) Bij alle praeparaten 1 mol. op 400 mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

6) Verkregen door ontwatering bij  $60^\circ-70^\circ$ .

zijn dus groot en noodigen uit tot een herhaling met watervrij  $\text{BaCl}_2$ , dat door efflorescentie bij zoo laag mogelijke temperatuur, en  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dat volgens de bij  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  genoemde methoden is bereid.

Over de waarden, door THOMSEN bij *natriumsulfaat* gevonden, kan het volgende worden opgemerkt. Terwijl hij voor de bindingswarmte van de laatste 9 moleculen gemiddeld 1.873 Cal. vindt, blijkt de bindingswarmte van het eerste mol. 2.360 te zijn. (vergelijk blz. 881, noot). Voor deze afwijking bestaat geen aanleiding, nu men weet, dat het hydraat met 10  $\text{H}_2\text{O}$  door ontwatering, zelfs bij gewone temperatuur, overgaat in het water vrije zout. THOMSEN heeft echter niet het bij lage temperatuur, maar het door smelten ontwaterde zout onderzocht. Daarin moet nu het verschil worden gezocht. Want de natriumsulfaat-paerparaten, die THOMSEN onderzocht, waren mengsels van  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  en water vrij  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , verkregen door ontwatering bij vrij lage temperatuur.

Wil men dus de bindingswarmte van het eerste kristalwatermolecuul vinden, dan moet men een water vrij natriumsulfaat gebruiken, hetwelk bij lage temperatuur is ontwaterd (bij gewone temperatuur geschiedt dit reeds gemakkelijk in een vacuumexsiccator).

Nu is volgens PICKERING <sup>1)</sup> de oploswarmte van bij een temperatuur van hoogstens  $150^\circ$  verkregen anhydride 0.057 cal. Ook het gekristalliseerde anhydride gaf deze waarde (0.063). Werd echter bij roodgloeihitte verwarmd, dan ontstond een praeparaat, dat een oploswarmte bezat van 0.77 Cal. Smolt hij het natriumsulfaat, dan werd na stolling en afkoeling 0.86 Cal. gevonden. (THOMSEN vond 0.46 Cal.). Uit de oploswarmte van het beneden  $150^\circ$  verkregen anhydride (PICKERING) en die van het praeparaat met 0.83  $\text{H}_2\text{O}$  (THOMSEN), n.l. -1.454 Cal., bereken ik voor deze 0.83  $\text{H}_2\text{O}$  1.51 Cal. of voor 1  $\text{H}_2\text{O}$  1.82. Daar THOMSEN voor elk der overige 9 mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gemiddeld 1.873 Cal. opgeeft, is de overeenstemming volkomen.

*Natriumcarbonaat* levert een ander geval. Daar treft men wel een hydraat met 1  $\text{H}_2\text{O}$  aan. Of echter de bindingswarmte, die THOMSEN voor het eerste molecuul geeft, de juiste is, hangt af van de wijze, waarop hij het anhydride bereidde. PICKERING <sup>2)</sup> vond verschillende uitkomsten, naar gelang van de behandeling, die het anhydride had ondergaan. Hij constateerde ook een gedeeltelijke ontleding bij het smelten.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc., Trans. 45, 1637 (1884).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 51, 72 (1887).

Door FROWEIN <sup>1)</sup> is, zooals bekend, voor een aantal hydraten de bindingswarmte van bepaalde moleculen kristalwater berekend uit de door hem waargenomen dampspanningen. Later zijn door anderen nog eenige waarden toegevoegd. De overeenkomst met de uit de oploswarmten gevonden hydratatiwarmte is over 't algemeen zeer goed. In de volgende tabel zijn de waarnemingen bijeengebracht. <sup>2)</sup>

| Hydratie.   | Hydr.<br>warmte. | Waarnemer.      | Hydr.warmte<br>uit<br>opl.warmten. | Waarnemer. |
|---|------------------|-----------------|------------------------------------|------------|
| $\frac{1}{5} \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | ber.<br>2.244    | FROWEIN         | 2.244                              | THOMSEN.   |
| $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$                   | 3.815            | "               | 2.38                               | PFAUNDLER. |
| $\frac{1}{4} \text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$     | 3.37             | SCHOTTKY        | 3.50                               | THOMSEN.   |
| $\frac{1}{4} \text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$     | 3.19             | FROWEIN         | 3.36                               | SCHOTTKY.  |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$                 | 3.99             | "               | 2.395                              | THOMSEN.   |
| $\frac{1}{6} \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$       | 3.712            | COHEN EN VISSER | 3.76                               | "          |
| $\frac{1}{6} \text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$       | 2.28             | FROWEIN         | 2.158                              | "          |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$                 | 3.44             | "               | 3.417                              | —          |
| $\frac{1}{4} \text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$     | 1.912            | COHEN EN VISSER | —                                  | "          |
| $\frac{1}{2} \text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots$     | 3.34             | FROWEIN         | 3.379                              | THOMSEN.   |
| $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots$               | 3.08             | JORISSEN        | 3.10                               | BERTHELOT. |
|   |                  |                 | 3.17                               | THOMSEN.   |

Bij deze tabel dient het volgende te worden opgemerkt:

*Dinatriumhydrophosfaat.* 2.244 (FR.) is het gemiddelde van 6 waarden (2.215—2.264) <sup>3)</sup>, voor 2.244 (TH.) zie blz. 880, 2.38 (PF.) is  $\frac{11.9}{5}$ .

*Bariumchloride.* 3.815 (FR.) is het gemiddelde van 8 waarden (3.630—4.020) <sup>1)</sup>, voor 3.50 (TH.) zie blz. 884; 3.37 (SCH.) is berekend uit slechts twee van de door hem waargenomen spanningen <sup>4)</sup>; voor 3.36 (SCH.) zie blz. 884.

Door mij zijn ook de andere door SCHOTTKY waargenomen dampspanningen voor de berekening der hydratatiwarmte gebruikt. Ik vond toen het volgende:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 1, 362 (1887).

<sup>2)</sup> Niet opgenomen zijn de onlangs door JOHNSTON (Zeitschr. f. phys. Chem. 62, 330) gepubliceerde waarnemingen betreffende eenige metaalhydroxyden. Deze en de opmerkingen, door SCHOTTKY naar aanleiding ervan gemaakt (ibid. 64, 444), komen, daar de tijd voor om- en narekening mij ontbrak, o.a. in Mededeeling II ter sprake.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 362 (1887).

<sup>4)</sup> ibid 64, 436 vermeldt SCHOTTKY de volgende waarnemingen: 15°00 2.39 mM., 16°00 2.64 mM., 29°95 7.96 mM., 34°95 11.62 mM., 36°20 12.99 mM.

| Temp.         | Hydratatiewarmte. |
|---------------|-------------------|
| 15.00 — 29.95 | 3.478 Cal.        |
| 15.00 — 34.95 | 3.508 „           |
| 15.00 — 36.20 | 3.669 „           |
| 16.00 — 29.95 | 3.296 „           |
| 16.00 — 36.20 | 3.549 „           |

Het gemiddelde van deze 5 waarden en de door SCHOTTKY opgegeven waarde is 3.478, hetwelk beter overeenstemt met de door THOMSEN gevonden waarde voor de hydratatiewarmte dan met die, welke SCHOTTKY uit door hem bepaalde oploswarmten berekende (blz. 884).

*Strontiumchloride.* 3.19 (FR.) is het gemiddelde van 10 waarden (3.09—3.32)<sup>1)</sup>; 2.395 (TH.) is het gemiddelde van de hydratatiewarmten voor de laatste 4 mol. H<sub>2</sub>O, door THOMSEN opgegeven. In verband met het groote verschil tusschen 3.19 en 2.395 lijkt het wenschelijk, de oploswarmte van SrCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, volgens de methoden van ANDREA E of VAN BEMMELN verkregen, te bepalen (vergelijk ook LANDOLT-BÖRNSTEIN p. 463 Anm.)

*Magnesiumsulfaat.* 3.99 (FR.)<sup>1)</sup> is het gemiddelde van 8 waarden (3.93—4.04), 3.712 (C. en V.) van waarden wisselend tusschen 3.679 en 3.755; 3.76 (TH.) is door mij berekend uit de oploswarmten van MgSO<sub>4</sub> · 6.047 H<sub>2</sub>O en MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O.

*Zinksulfaat.* 2.28 (FR.)<sup>1)</sup> is het gemiddelde van 5 waarden (2.14—2.39); 2.158 (TH.) is  $\frac{1}{5}$  van de som der hydratatiewarmten, door THOMSEN vermeld voor het 2de tot en met het 6de mol. H<sub>2</sub>O (n.l. 2.346, 2.346, 1.745, 2.178, 2.178). Opvallend is de afwijking bij het 4de mol.

3.44 (FR.)<sup>1)</sup> is het gemiddelde van 4 waarden (3.20—3.57); van 3.417 (TH.) zijn de laatste twee decimalen onzeker.

*Ferrosulfaat.* 1.912 (C. en V.)<sup>2)</sup> is het gemiddelde van waarden, wisselend tusschen 1.907 en 1.914. De hydratatiewarmte van de laatste moleculen H<sub>2</sub>O is nog niet door middel van oploswarmten bepaald.

*Kopersulfaat.* 3.34 (FR.)<sup>1)</sup> is het gemiddelde van 12 waarden (3.14—3.58); voor 3.379 (TH.) zie blz. 883.

*Oxaalzuur.* 3.08 (J.)<sup>3)</sup> is het gemiddelde van 5 waarden (2.95—3.16); voor 3.10 en 3.17 zie LANDOLT-BÖRNSTEIN.

Leiden, December 1908.

<sup>1)</sup> *ibid.* 1, 1 (1887).

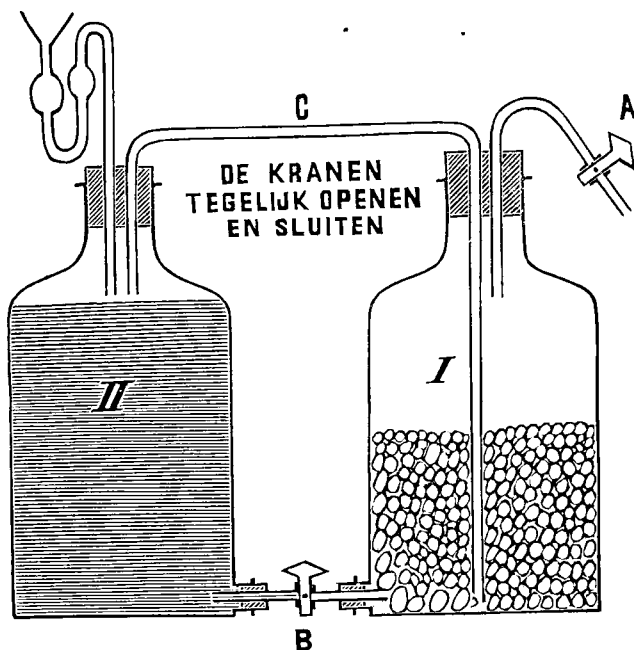
<sup>2)</sup> *Arch. néerl.* (2) 5, 300 (1900).

<sup>3)</sup> Nieuw berekend; in *Maandbl. v. Natuurw.* 1894, No. 1 werden slechts 2 waarden berekend, gemiddeld 3.0 Cal.

## Laboratoriummededeeling.

DOOR W. TH. CLOUS, scheik. ing.

Door mij is onderstaand zwavelwaterstoftoestel in gebruik genomen, hetwelk uitstekend voldoet. Door beide kranen tegelijk te openen, stroomt het zuur van II in I en komt daar in aanraking met het



zwavelijzer. De ontwikkelde zwavelwaterstof ontwijkt door kraan A.

Door beide kranen tegelijk te sluiten houdt de toevoer van zuur uit II op en perst de nu nog ontstane zwavelwaterstof het zuur, dat nog in I aanwezig is, door buis c weer naar II terug.

### Boekaankondigingen.

Stereochemie von A. W. STEWART, D. Sc., Lecturer on Stereochemistry in University College, London; Deutsche Bearbeitung von Dr. K. LÖFFLER, Privatdozent an der Königlichen Universität zu Breslau; mit 87 Textfiguren, Berlin, J. SPRINGER, 1908, 479 p. p., M. 12. (geb. M. 14.50).

Onlangs kondigden wij in dit Weekblad de oorspronkelijke Engelsche uitgave (1907) aan; nu reeds ligt de Duitsche bewerking voor ons. Het is

niet een gewone vertaling: de schrijver voegde er nl. aan toe beschouwingen over de „Waldensche Umkehrung” en over de betrekkingen der stereochemie tot de fermentatie, benevens een aantal literatuuropgaven, enz.; de vertaler heeft volgens den schrijver „an verschiedenen Stellen Teile eingefügt, welche die Brauchbarkeit des Buches gesteigert haben.”

Het is nog niet 35 jaren geleden, dat VAN 'T HOFF door zijn „voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formules in de ruimte” den stoot gaf tot de haast ontelbare onderzoekingen, die in STEWART's boek beknopt worden weergegeven. Ook met zijn bekende verbeeldingskracht zal hij zich een dergelijke toekomst van zijn theorie niet hebben gedroomd.

\* \* \*

Die Explosivstoffe. Einführung in die Chemie der explosiven Vorgänge von Dr. H. BRUNSWIG, met 6 Abbildungen und 12 Tabellen. Sammlung GÖSCHEN, Leipzig, G. J. GÖSCHEN'sche Verlagshandlung, 158 p. p., 80 Pfg.

Op beknopte doch duidelijke wijze weet de schrijver een overzicht te geven niet alleen van de voornaamste oude en nieuwe explosiefstoffen, maar ook van de explosies, hun ontstaan, hun verloop en hun eigenschappen.

Inhoud: Begriffsbestimmung von einem explosiven Vorgange. Bedingungen, an die explosive Vorgänge geknüpft sind. Geschwindigkeit explosiver Vorgänge. Der Explosionsdruck. Die Explosionstemperatur. Die Explosionsflamme. Die physikalische und chemische Beständigkeit der Explosivstoffe.

---

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### *Candidaat-Leden:*

T. v. D. LINDEN, chem. docts., Nieuwe Prinsengracht 126 (Chem. Lab.),  
voorgesteld door: Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN en

S. v. DORSSEN, chem. docts., beiden te Amsterdam.

Dr. N. GOSLINGS, assistent voor Bacteriologie aan de Rijks Hoogere Land-,  
Tuin- en Boschbouwschool, Wageningen, Bergweg,  
voorgesteld door: J. v. HAARST, T. en Dr. A. v. BIJLERT, beiden te Wageningen.

\* \* \*

## Algemeene Vergadering

— op —

ZATERDAG 2 JANUARI 1909, des voormiddags te elf ure in  
het Zuid-Hollandsch Koffiehuis te 's-Gravenhage.

### A G E N D A :

1. Verkiezing van een Penningmeester in plaats van Dr. D. P. HOYER, die met ingang van 1 Januari 1909 aftreedt.
2. Benoeming van twee nieuwe leden in de commissie van voorbereiding der Conferentie over Voedingsmiddelscheikunde.



3. Benoeming van een nieuw lid der Commissie tot Inspectie van de Rekening en Verantwoording over het jaar 1908.
4. Mededeeling van ingekomen stukken. (Verslag Historische Commissie.
5. Inleiding door den Heer JAN RUTTEN, T., tot het voorgenomen bezoek aan de nieuwe Gemeentelijke Gasfabriek te 's-Gravenhage.

Des namiddags te twee uur zal een gemeenschappelijk bezoek worden gebracht aan de nieuwe Gemeentelijke Gasfabriek aan den Trekvlietweg te 's-Gravenhage.

Na afloop van de ochtendvergadering zal er in het Zuid-Hollandsch Koffiehuis gelegenheid bestaan tot het nuttigen van een gemeenschappelijk noenmaal.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,  
Amsterdam, Da Costakade 104.

### Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

*Chemicus-Medicus.* De Staatscourant bevat de benoeming tot officier in de orde van Oranje Nassau van Dr. S. J. v. ROYEN te Utrecht. 18 December nl. is het 50 jaren geleden, dat Dr. v. ROYEN promoveerde tot doctor in de geneeskunde. In 1828 te Groningen geboren, liet hij zich in 1845 als student in de wis- en natuurkunde aan de hoogeschool aldaar inschrijven. In 1848 werd hij benoemd tot assistent aan het scheikundig laboratorium te Amsterdam, promoveerde 26 Juni 1850 te Gronidgen tot doctor in de wis- en natuurkunde en bewerkte daarna met zijn vader een prijsvraag over de ontginning van heide-velden, welke verhandeling door de Nederlandsche maatschappij ter bevordering van Nijverheid te Haarlem met de gouden medaille werd bekroond. Van 1853 tot 1856 werkzaam als directeur der gasfabriek te Groningen, werd hij den 18<sup>en</sup> December 1858 te Leiden gepromoveerd tot doctor in de geneeskunde. Daarop promoveerde hij te Leipzig tot doctor in de verloskunde en verkreeg in 1864 de Koninklijke vaccine-medaille. In 1864 benoemd tot leeraar in de scheikunde aan de H. B. S. te Veendam, ging hij vervolgens in 1881 als geneesheer naar Hellevoetsluis, deed aanvullingsartsexamen in de chirurgie, vestigde zich in 1897 te Westervoort en in 1902 te Utrecht. In Maart 1904 werd hij bij Koninklijk besluit benoemd tot voorzitter der homoeopatische pharmacopee-commissie.

(„Tijd“.)

Bij Kon. Besl. van 17 dezer zijn, met ingang van 1 Januari, voor den tijd van drie jaren in de commissie voor het muntwezen benoemd:

tot lid en voorzitter, Dr. E. COHEN, hoogleeraar bij de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht;

tot lid, Jhr. Mr. J. H. v. REENEN, lid der Algemeene Rekenkamer te 's-Gravenhage;

tot lid en secretaris, Dr. P. v. ROMBURGH, hoogleeraar bij de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht.

Ondergeteekende zoekt een assistent „buiten bezwaar van 's Rijks schat-kist” bij het voorbereiden van nieuwe collegeproeven en het uitwerken van eenige wetenschappelijke kwesties.

W. P. JORISSEN.

Examens Techn. Hoogeschool. Aan de Technische Hoogeschool te Delft zal, behalve voor de zomervacantie van het jaar 1909, tot het afleggen van het candidaatsexamen in zijn geheel voor alle groepen van aanstaande ingenieurs of van een gedeelte daarvan voor die groepen, voor wie het candidaatsexamen in gedeelten is of zal worden gesplitst, gelegenheid worden gegeven voor de aanstaande scheikunige ingenieurs of technologen en mijn-ingenieurs: in den loop der maand Januari 1910.

*Leidsche Chemische Kring.* Te Leiden is opgericht een „Chemische Kring”, waarvan het doel is door geregelde samenkomsten te bevorderen het op de hoogte te blijven van de ontwikkeling der chemie. Om dit doel te bereiken worden op de samenkomsten niet alleen voordrachten gehouden over een enkel chemisch onderwerp, doch tevens is er gelegenheid verschillende kwesties ter sprake te brengen, nieuwe of weinig bekende methoden, toestellen, objecten of praeparaten te demonstreeren, tijdschriftartikelen en boekbesprekingen in te leiden, inlichtingen in te winnen omtrent chemische problemen, enz. Ook is het mogelijk, dat sprekers van elders worden uitgenoodigd. De vergaderingen vinden gedurende den winter éénmaal per maand plaats. De kring is opgericht met de volgende 20 leden: G. F. TEN BOSCH, J. MOLL v. CHARANTE, G. C. A. v. DORP, P. A. DRIESSEN, J. J. v. ECK, A. P. N. FRANCHIMONT (eere-voorzitter), DE GRAAFF, L. v. ITALLIE, W. P. JORISSEN, M. G. J. M. KERBOSCH, H. B. KOLDEWIJN, P. J. MONTAGNE (voorzitter), G. M. RUTTEN, F. A. H. SCHREINEMAKERS, H. E. TH. v. SILLEVOLDT, W. STORTENBEKER, H. J. TAVERNE, J. E. TULLEKEN, G. L. VOERMAN (secr.), O. DE VRIES, De eerstvolgende vergadering vindt plaats op 14 Januari 1909 in het Organ. Chem. Univ. Lab.

### Ontvangen boeken, brochures, enz.

Gezondheid in de school. Maandschrift onder redactie van G. OOSTERBAAN, K. L. DE VRIES Sz. en Is. ZEEHANDELAAR JBZ. Redactie-adres: Plantage Parklaan 21. Uitgave van P. N. v. KAMPEN, en ZOON, Amsterdam. 1<sup>e</sup> Jaargang No. 4 (15 Dec. 1908).  
 Handelingen van het Twaalfde Vlaamsche Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden te St. Niklaas op 19, 20 en 21 September 1908 (verslagen over den kanker). Drukk. A. J. WITTELIJCK, 4 Nieuwe Wandeling, Brugge, 1908.  
 Mededeelingen van de Coöperatieve Apothekersvereeniging „De onderlinge Pharmaceutische Groothandel”, November 1908, 7<sup>e</sup> Jaarg., No. 11.

### Correspondentie.

N. te A. Voor den kleineren omvang van eenige der laatste afleveringen verwijzen wij U naar blz. 800. De omvang van den geheelen jaargang is gelijk aan dien van den voorgaanden.

H. H. Inzenders van verhandelingen, waarin teekeningen voorkomen, wordt beleefd verzocht, deze laatstgenoemde te willen zenden in een vorm, waarin zij voor clichéering geschikt zijn. Hiertoe moet de tekening met niet te dunne lijnen met Oost-Indischen inkt op dun wit karton worden aangebracht, terwijl letters en cijfers, eveneens *duidelijk* met Oost-Indischen inkt geschreven, niet te klein mogen zijn. Bij grafische voorstellingen op millimeterpapier moeten indeelingen, zooals temperaturen e. d., met *niet te dunne* zwarte streepjes of punten worden aangegeven.