

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 9.

27 Februari 1915.

12^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling van den Redacteur. — Dr. C. H. SLUITER, Over de oorzaken van het verloop van de irrationaliteitscoëfficiënt (factor i volgens VAN 'T HOFF) bij waterige oplossingen van natrium-, kalium-, magnesium- en calciumchloride, zooals deze langs electrischen en langs dynamischen weg bij 0° en bij 100° berekend kan worden. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam: Vergadering van 30 Januari 1915. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandelingen. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-Lid:

Dr. P. CALAND, scheikundige b. d. Bataafsche Petroleum-Maatschappij te Balikpapan (Oost-Borneo),
voorgedragen door J. VAN RIJN VAN ALKEMADE en J. F. P. SCHÖNFELD,
beiden aldaar.

Adresveranderingen:

J. TER HORST, scheik. ing., Valeriusstraat 203, Amsterdam.
H. D. STEENBERGEN, scheik. ing., scheik. b/d. Gem. Keuringsdienst, Industrie-
straat 5, Tilburg.

Dr. P. A. MEERBURG, *Secretaris*,
Drift 14, Utrecht.

Mededeeling van den Redacteur.

Het Chemisch Jaarboekje 1915—16 zal in de eerste week van Maart worden verzonden.

Verhandelingen, waarvoor men een spoedige plaatsing wenscht om prioriteits- of andere redenen, kunnen reeds ongeveer een week na het inzenden geplaatst worden, indien de omvang kleiner is dan 8 blz. druks.

OVER DE OORZAKEN VAN HET VERLOOP VAN DE IRRATIONALITEITSCOËFFICIENT (FACTOR I VOLGENS VAN 'T HOFF) BIJ WATERIGE OPLOSSINGEN VAN NATRIUM-, KALIUM-, MAGNESIUM- EN CALCIUMCHLORIDE, ZOALS DEZE LANGS ELECTRISCHEN EN LANGS DYNAMISCHEN WEG BIJ 0° EN BIJ 100° BEREKEND KAN WORDEN

DOOR

C. H. SLUITER.

Inleiding.

Reeds sinds geruimen tijd is het bekend, dat de berekening van den dissociatiegraad van electrolyten in waterige oplossing verschillende uitkomsten oplevert, wanneer men deze grootheid uit het equivalent electrisch geleidingsvermogen (Λ) of uit de stolpuntsdaling en de kookpuntsverhooging der oplossingen bepaalt. Vooral bij groote concentraties bleek dit verschil zeer sterk te kunnen zijn. Tweeërlei oorzaken zijn hiervoor aan te voeren: — Ten eerste zijn zoowel de moleculen, als de ionen in meerdere of mindere mate gehydrateerd, zoodat bij de concentratieberekening steeds meer oplosmiddel in rekening gebracht wordt, dan feitelijk aanwezig is. Dit zal alleen invloed hebben op de dynamische bepalingen, want bij de electrische heeft men slechts te maken met het aantal ionen, dat in een zeker volumen der oplossing aanwezig is, terwijl de werkelijke hoeveelheid oplosmiddel niet ter zake doet. Deze hydratatie zal bij lage temperatuur en bij hooge concentraties een sterkeren invloed op de dynamische methoden uitoefenen, dan bij hooge temperatuur en bij kleine concentraties, daar in het laatste geval eenerzijds de dissociatie der gehydrateerde deeltjes grooter zal zijn en anderzijds de betrekkelijke hoeveelheid van het aan de oplossing onttrokken oplosmiddel geringer is. Tengevolge van de hydratatie zal in het algemeen de waarde van i , langs dynamischen weg bepaald, grooter zijn, dan die welke uit Λ berekend wordt. Immers in de formule van RAOULT:

$$i = \frac{\text{Stolpuntsdaling}}{1.855 \times \text{aantal grammol. op 1000 gr. water (c')}} \quad \text{Invloed der hydratatie.}$$

moet c' grooter gekozen worden, dan men doet, wanneer men al het aanwezige water als oplosmiddel beschouwt, daar een gedeelte van

het water in hydraten gebonden is. Daardoor zal de werkelijke waarde van i kleiner zijn, dan die, welke volgens deze formule gevonden wordt, en deze werkelijke waarde kan alleen uit A berekend worden. Voor kookpuntsbepalingen gelden dezelfde overwegingen.

De tweede oorzaak voor het verschil der waarden van i , zooals die langs verschillende wegen berekend kunnen worden, ligt in de afwijking der ideale gaswetten bij den osmotischen druk der oplossingen. Dezelfde afwijkingen zal men bij de dynamische methoden aantreffen, terwijl A hier geen invloed van ondervindt. Wanneer men de oplossingen vergelijkt met gassen, waarvan de deeltjes een hoog moleculair gewicht hebben (immers zullen de gehydrateerde deeltjes zwaarder zijn, dan die der meeste gassen), dan zal bij hooge concentraties het volumen der deeltjes (factor b volgens VAN DER WAALS) een sterkeren invloed uitoefenen, dan de onderlinge aantrekking der deeltjes (factor a volgens VAN DER WAALS). Wanneer b de overhand krijgt, zullen de gevonden temperatuursverschillen, dus ook i , grooter zijn, dan wanneer de ideale gaswetten doorgingen. In dit geval zal dus een dergelijke afwijking optreden, als tengevolge van de hydratatie. Bij kleinere concentraties echter zal a de overhand krijgen, zoodat men de temperatuursverschillen en ook i te klein zal vinden. Vooral bij hooge temperatuur, waar de hydratatie geringer is, zal daardoor de dynamisch bepaalde waarde van i kleiner kunnen worden, dan die van i , uit A berekend. Als overgangsgeval zullen de beide methoden bij een tusschenliggende concentratie gelijke waarden van i kunnen opleveren, evenals dit het geval moet zijn bij zulke geringe concentraties, waarbij de ideale gaswetten doorgaan en bovendien de hydratatie geen meetbaren invloed meer heeft.

Het doel van dit onderzoek was de bovengenoemde overwegingen te toetsen aan een reeks bepalingen van i bij overeenkomende concentraties van eenige meer of minder sterk gehydrateerde zouten. Het gebruikte natrium-, kalium-, magnesium- en calciumchloride was door KAHLBAUM „zur Analyse mit Garantieschein” geleverd. De concentratiebepalingen werden steeds door titratie met AgNO_3 -oplossing en K_2CrO_4 als indicator uitgevoerd. Bij het stellen der AgNO_3 -oplossing werd zorggedragen, dat het volumen der oplossing in het titratievat bij het einde der titratie steeds 110 c.c. bedroeg op drie druppels eener verzadigde K_2CrO_4 -oplossing. Ook bij de andere titraties werd hiervoor gezorgd, opdat de concentratie der CrO_4 -ionen steeds dezelfde invloed had op den kleuromslag. Alle concentratie-opgaven zijn betrokken op een temperatuur van 15° , zoodat die bij 0° iets hooger

Afwijking
der
gaswetten.

Invloed van
b.

Invloed van
a.

Bepaling
van de con-
centratie.

en die bij 100° iets lager moesten zijn. Daar hier echter slechts vergelijkbare resultaten beoogd werden, scheen mij de grootere nauwkeurigheid der gevolgde methode wenschelijker toe, dan het verkrijgen van de werkelijke waarden van i door concentratiebepalingen bij 0° en bij 100° .

Bepaling van i uit Δ bij 0° (methode KOHLRAUSCH).

Toestel.

Voor groote concentraties werd een U-vormig vat gebruikt met verstelbare elektroden. Voor kleine concentraties een „Arrheniusvat”, waarvan de bovenste platina-electrode door middel van twee glazen verhevenheden aan de middelste buis onwrikbaar bevestigd was. Deze maatregel veroorzaakte een volkomen constant blijven der capaciteit van het vat gedurende de talrijke operaties. Door een caoutchoucing, die in den rand van den deksel schoof, was het vat volkomen waterdicht. De geleidingsdraden waren door caoutchoucbuizen geïsoleerd, daar het vat in smeltend ijs was geplaatst. Voor afvoer van het smeltwater werd gezorgd en steeds werd zooveel ijs toegevoegd, dat boven de deksel zich nog een laag van ruim 10 cm. ijs bevond. Het vat werd een uur in ijs gehouden, voordat een meting werd gedaan. Na een kwartier werd deze meting herhaald. Wanneer hierbij een hoogst enkele maal een klein verschil in de aflezing werd waargenomen, werd de meting een kwartier later weer herhaald, waarbij steeds een constante waarde werd gevonden.

Werkmethode.

De concentraties werden bij KCl en NaCl gevonden door afweging der droge zouten en oplossen tot een bepaald volumen bij kamertemperatuur, terwijl bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$ de oplossingen door titratie met $AgNO_3$ op een bepaalde sterkte werden gebracht. Ter controle werd eenige malen de oplossing uit het vat nogmaals getitreerd, maar een afwijking van de oorspronkelijke sterkte werd dan nooit waargenomen.

Het vat met elektroden werd minstens drie keer met de te onderzoeken oplossing uitgespoeld, alvorens het in ijs te plaatsen. De methode van uitpipeteeren der oplossing en weer bij laten vloeien van water bleek mij bij 0° minder betrouwbaar, zoodat elke oplossing door afweging of door titratie afzonderlijk bereid werd.

Zuivering van het water.

Het gebruikte water voor de oplossingen was gedestilleerd door een tinnen koeler, nadat het achtereenvolgens met een chroomzuurmengsel en met bariumhydroxyde was behandeld ter verwijdering van organische stoffen en van vluchtige zuren. Bij buitensluiting van kool-dioxyde behield het maandenlang een specifiek geleidingsvermogen van 0.6×10^{-6} reciproke Ohms.

Een belangrijke wijziging heb ik aangebracht in de wijze, waarop de correctie voor het geleidingsvermogen van het water wordt uitgevoerd. Gewoonlijk vermindert men daartoe de waarden van A met het product van het specifiek geleidingsvermogen van het water en de verdunning der oplossing, in c.c. uitgedrukt. Deze empirische methode houdt geen rekening met den stand van het sleepcontact. Hoe verder naar rechts dit staat, dus hoe grooter de waarde van a bij de berekening is, des te kleiner zal de aan te brengen correctie zijn. Een benaderde afleiding van het aantal mM., dat men naar links van den stand van het sleepcontact, dus als vermindering van a , moet corrigeren voor het geval dat het water geen geleidingsvermogen bezat, moge hier volgen. Zij in fig. 1:

Correctie
voor het
water.

W_0 = weerstand der oplossing in Ohms.

W_B = vergelijkingsweerstand van de bank.

W_W = weerstand van het gebruikte water.

W = gecorrigeerde weerstand der oplossing.

Neemt men aan, dat het geleidingsvermogen van het water onafhankelijk van den aard der oplossing is (zooals dit bij neutrale zouten zeker het geval is), dan heeft men:

$$\frac{1}{W_W} + \frac{1}{W} = \frac{1}{W_0} \quad \text{of} \quad \frac{1}{W} = \frac{1}{W_0} - \frac{1}{W_W} \quad \dots (1)$$

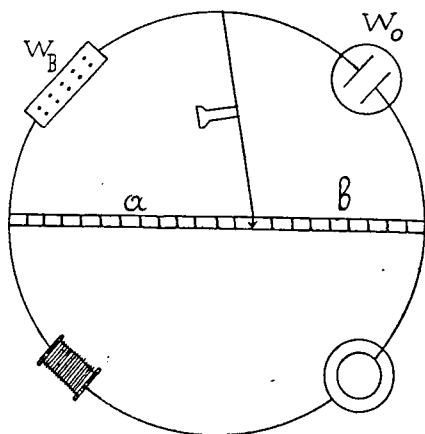


Fig. 1a.

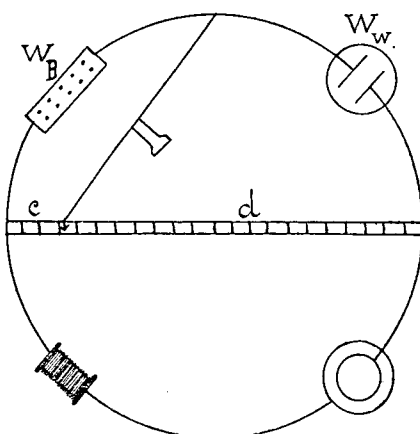


Fig. 1b.

Wanneer men de stukken op den meetdraad, als de oplossing ingeschakeld is, a en b noemt, en die, als alleen het water ingeschakeld is, c en d , dan volgt uit fig. 1a:

$$\frac{W_0}{W_B} = \frac{b}{a} \quad \text{of} \quad \frac{1}{W_0} = \frac{a}{b} \times \frac{1}{W_B} \quad \dots (2)$$

en uit fig. 1b:

$$\frac{W_W}{W_B} = \frac{d}{c} \quad \text{of} \quad \frac{1}{W_W} = \frac{c}{d} \times \frac{1}{W_B} \quad \dots \quad (3)$$

Substitutie van (2) en (3) en (1) geeft:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_B} \left(\frac{a}{b} - \frac{c}{d} \right) \quad \dots \quad (4)$$

Stelt men x = de gezochte correctie naar links, dan vindt men op dergelijke wijze als bij (2) en (3):

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{W_B} \times \frac{a - x}{b + x} \quad \dots \quad (5)$$

Substitutie van (4) in (5) geeft:

$$\frac{a - x}{b + x} = \frac{a}{b} - \frac{c}{d} \quad \text{of} \quad x = \frac{b^2 c}{d(a + b) - bc}$$

Zij de lengte van den geheelen meetdraad $L = c + d = a + b$ en verwaarloost men in den noemer bc ten opzichte van dL , dan wordt

$$x = c \times \frac{b^2}{Ld} = c \times \frac{b^2}{L(L - c)} = c \times \frac{b^2}{L^2 - Lc}$$

Verwaarloost men hierin Lc ten opzichte van L^2 , dan vindt men bij eerste benadering:

$$x = c \left(\frac{b}{L} \right)^2$$

Voorbeeld van correctie. Bij het „Arrheniusvat” met water vond ik $c = 20$ mM., terwijl $L = 1000$ mM. en $W_B = 5000$ Ohms. Wanneer a dus 500 mM. bedroeg bij een oplossing met dezelfde W_B , moest deze aflezing $20 \left(\frac{500}{1000} \right)^2 = 5$ mM. naar links gecorrigeerd worden, zoodat a op 496 mM. berekend moet worden. Voor een oplossing echter, waarbij $a = 150$ mM. gevonden wordt, moet men $20 \left(\frac{250}{1000} \right)^2 = 1.25$ mM. naar links corrigeeren. Voor $a > 900$ mM. is de correctie geheel te verwaarloozen, maar dan zijn de telefoonminima te slecht waarneembaar. Bij het kiezen der vergelijkingsweerstand werd nu steeds gezorgd, dat a zoo groot mogelijk werd, zonder dat de telefoonwaarneming onscherp werd. Bij het U-vormige vat met de groote concentraties behoefde in het geheel geen correctie te worden aangebracht bij 0° .

Keuze van A_∞ Voor de benadering van A_∞ heb ik de methode van BREDIG¹⁾ en die van NOYES²⁾ gevolgd. Zij vonden voor goede electrolyten bij 25° , wanneer N het product van de waardigheden der ionen voorstelt, dat $A_\infty = A_{1000} + 2.5 N$. Bij 0° zijn echter de waarden van A ongeveer 2:3 van die bij 25° , zoodat ik hier voor A_∞ de waarde van

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 191 (1894).

2) Technol. Quart. 17, 293 (1904).

$\Lambda_{1000} + 1.5 N$ gekozen heb. Om de waarde van Λ_{∞} experimenteel te benaderen, scheen mij zeer onbetrouwbaar toe wegens de groote correcties, die noodig zijn om het geleidingsvermogen van het water in rekening te brengen, wanneer men met nog kleinere concentraties werkt, dan ik gedaan heb.

In onderstaande tabel vindt men onder V de reciproke waarde van de concentratie, dus het aantal Liters oplossing, waarin één gram-molekuul van het zout voorkomt, onder A het afgelezen stuk op den meetdraad, onder c hetzelfde voor het geval, dat zich alleen water in het meetvat bevond, onder x de correctie naar links, die op A moet worden aangebracht, onder a het gecorrigeerde stuk op den meetdraad, onder W den vergelijkingsweerstand in Ohm's, onder Λ het aequivalentgeleidingsvermogen (voor NaCl en KCl is $\Lambda = \frac{k \cdot a \cdot V}{W(1000 - a)}$ en voor $MgCl_2$ en $CaCl_2$ is $\Lambda = \frac{k \cdot a \cdot V}{2 W(1000 - a)}$), onder α den dissociatiegraad $= \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$, onder i den gezochten coëfficiënt, die voor NaCl en KCl $= 1 + \alpha$ en voor $MgCl_2$ en $CaCl_2 = 1 + 2\alpha$ is.

Verklaring
tabel.

V	A	c	x	a	W	Λ	α	i bij 0°
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----------	----------	-------------------

Natriumchloride $\Lambda_{\infty} = 67.32$.

1	395.0	—	—	395.0	10	48.41	0.7191	1.7191	Gemeten in U-buis	$k = 741.5$
2	257.8	—	—	257.8	10	51.53	0.7656	1.7656		
4	646.6	—	—	646.6	100	54.28	0.8063	1.8063		
10	437.7	—	—	437.7	100	57.72	0.8576	1.8576		
20	716.3	0.4	0.0	716.3	100	60.04	0.8921	1.8921	Gemeten in Ar.vat	$k = 119.0$
40	565.0	0.4	0.1	564.9	100	61.81	0.9183	1.9183		
100	348.1	0.4	0.2	347.9	100	63.47	0.9430	1.9430		
400	579.2	4.0	0.7	578.5	1000	65.32	0.9703	1.9703		
1000	357.8	4.0	1.7	356.1	1000	65.82	0.9777	1.9777		
2000	584.6	20.0	3.5	581.1	5000	66.04	0.9811	1.9811		

Kaliumchloride $\Lambda_{\infty} = 82.11$.

1	462.6	—	—	462.6	10	63.83	0.7773	1.7773	Gemeten in U-buis	$k = 741.5$
2	309.3	—	—	309.3	10	66.41	0.8089	1.8099		
4	698.4	—	—	698.4	100	68.69	0.8366	1.8366		
10	490.9	—	—	490.9	100	71.50	0.8709	1.8709		
20	755.4	0.4	0.0	755.4	100	73.52	0.8954	1.8954	Gemeten in Ar.vat	$k = 119.0$
40	613.2	0.4	0.1	613.1	100	75.44	0.9187	1.9187		
100	394.3	0.4	0.2	394.2	100	77.46	0.9432	1.9432		
400	626.4	4.0	0.5	625.9	1000	79.63	0.9699	1.9699		
1000	405.2	4.0	1.4	403.8	1000	80.61	0.9817	1.9817		
2000	632.6	20.0	2.7	629.9	5000	81.00	0.9865	1.9865		

V	A	c	x	a	W	Λ	α	i bij 0°
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----------	----------	-------------------

Magnesiumchloride $\Lambda_\infty = 128.9$.

1	647.1	—	—	647.1	10	68.02	0.5276	2.0552
2	509.3	—	—	509.3	10	77.03	0.5975	2.1950
4	852.3	—	—	852.3	100	85.71	0.6648	2.3296
10	722.2	—	—	722.3	100	96.50	0.7485	2.4970
20	584.6	—	—	584.6	100	104.4	0.8098	2.6196
40	822.8	0.4	0.0	822.8	100	110.6	0.8578	2.7156
100	662.7	0.4	0.1	662.6	100	117.0	0.9076	2.8152
400	838.2	4.0	0.1	838.1	1000	123.3	0.9563	2.9126
1000	679.4	4.0	0.4	679.0	1000	125.9	0.9766	2.9532
2000	843.0	20.0	0.5	842.5	5000	127.1	0.9858	2.9716

Gemeten
in Ar.-vat in U-buis
k = 741.5
k = 119.0

Calciumchloride $\Lambda_\infty = 137.2$.

1	672.8	—	—	672.8	10	76.33	0.5564	2.1128
2	533.9	—	—	533.9	10	85.02	0.6196	2.2392
4	862.6	—	—	862.6	100	93.10	0.6785	2.3570
10	735.3	—	—	735.3	100	103.2	0.7521	2.5042
20	598.2	—	—	598.2	100	110.5	0.8054	2.6108
40	830.8	0.4	0.0	830.8	100	116.8	0.8515	2.7030
100	675.4	0.4	0.1	675.3	100	123.8	0.9024	2.8048
400	846.6	4.0	0.1	846.5	1000	131.3	0.9572	2.9144
1000	693.0	4.0	0.4	692.6	1000	134.2	0.9781	2.9562
2000	850.5	20.0	0.5	850.0	5000	135.0	0.9840	2.9680

Gemeten
in Ar.-vat in U-buis
k = 741.6
k = 119.0

De bepaling van de capaciteit (k) der gebruikte vaten werd met 0.1 normaal KCl bij 18° uitgevoerd, waarbij voor Λ_{10} de herhaaldelijk gecontroleerde waarde 111.9 gekozen werd.

De waarden van Λ vertoonen bij de 4 onderzochte zouten een geleidelijke stijging bij toenemende verdunning.

Graphische
voorstelling

Wanneer men deze waarden als functie van de logarithme der verdunning graphisch voorstelt, krijgt men vloeiend verloopende curven, die asymptotisch met een lijn evenwijdig aan de verdunningsas zijn. De curven van NaCl en KCl zijn minder sterk gebogen, dan die van MgCl_2 en CaCl_2 . NaCl blijkt minder sterk geïoniseerd te zijn dan KCl, terwijl CaCl_2 een weinig sterker geïoniseerd is dan MgCl_2 .

Andere
uitkomsten.

Tot zoover zijn mijn uitkomsten in overeenstemming met die van andere waarnemers. Ik vermeld hier eenige der nieuwere en meest bekende uitkomsten, n.l. die van L. KAHLENBERG ¹⁾ en die van H. C. JONES ²⁾, welke laatsten omgerekend zijn op reciproke Ohms (JONES werkt steeds met Siemens-eenheden). De berekening van Λ_∞ en van i is op de beschreven wijze ook hier uitgevoerd.

¹⁾ Journ. Phys. Chem. 5, 339 (1901).

²⁾ Carnegie Inst. Publ. No. 170 (1912).

Wanneer men deze waarden van Λ op bovengenoemde wijze graphisch voorstelt, blijken zij voor KCl bij concentraties, die grooter zijn dan bij $V = 100$, met de door mij gevondennen goed overeen te stemmen. Bij grootere verdunningen komen die van JONES ruim 1% lager te liggen, terwijl die van KAHLENBERG haast geen verschil opleveren.

Bij NaCl vallen mijn waarden tot $V = 100$ weer samen met die van JONES, maar die van KAHLENBERG liggen alle 1–2% lager. Bij grootere verdunningen zijn die van JONES soms $\frac{1}{2}$ % hoger en soms $\frac{1}{2}$ % lager dan die van mij, zoodat zijn curve daar een maximum en een minimum vertoont. De waarden van KAHLENBERG vertoonen daar een plotselinge rijzing en zijn eindelijk ruim 2% hoger dan die van mij.

Bij $MgCl_2$ heeft alleen JONES metingen gedaan. Zijn uitkomsten van Λ liggen grootendeels iets lager dan die van mij (hoogstens 2%), maar voor $V = 2000$ weer 1% hoger.

Bij $CaCl_2$ liggen de uitkomsten van JONES bij $V = 2$ ruim 1% hoger en bij $V = 20$ evenveel lager dan die van mij. Verder vallen ze goed samen, behalve voor $V = 2000$, waar plotseling JONES een 4% hogere waarde vindt.

Waar genoemde verschillen hoofdzakelijk bij geringe concentraties optreden, wijt ik deze aan de onjuiste methode, volgens welke de invloed van het geleidingsvermogen van het water in rekening is gebracht. Daar geen der onderzoekers de door hen gevonden waarden van α opgeeft, kan ik de juistheid van deze veronderstelling echter niet verder nagaan. Waar ook bij groote concentraties verschillen optreden, moeten deze te wijten zijn aan fouten in de concentratiebepaling of in het waarnemen der telephoonminima, wat vooral bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$ niet onwaarschijnlijk is.

Oorzaak der verschillen.

V	Natriumchloride.				Kaliumchloride.			
	Waarn. JONES.		Waarn. KAHLENBERG.		Waarn. JONES.		Waarn. KAHLENBERG.	
	Λ	i	Λ	i	Λ	i	Λ	i
1	—	—	47.4	1.685	—	—	65.6	1.796
2	51.12	1.7630	50.8	1.734	66.92	1.8123	67.3	1.817
4	—	—	53.3	1.770	—	—	69.0	1.837
8	56.87	1.8487	55.7	1.805	70.69	1.8580	70.6	1.857
16	—	—	57.9	1.837	72.71	1.8824	73.0	1.886
32	61.12	1.9122	59.5	1.860	74.67	1.9063	75.0	1.910
64	—	—	60.9	1.880	—	—	76.6	1.930
128	64.18	1.9581	62.3	1.900	77.59	1.9417	77.7	1.943
256	—	—	64.2	1.928	—	—	78.9	1.958
512	66.22	1.9883	65.3	1.944	78.72	1.9554	79.6	1.966
1024	65.48	1.9772	67.7	1.978	79.86	1.9692	80.5	1.977
2048	66.39	1.9868	67.8	1.980	—	—	80.9	1.982
∞	67.0	2. —	69.2	2. —	82.4	2. —	82.4	2. —

V	Λ	i	Λ	i
Waarn. JONES	<i>Magnesiumchloride</i>		<i>Calciumchloride. Waarn. JONES</i>	
2	—	—	86.10	2.2524
4	85.25	2.3218	—	—
8	93.11	2.5470	101.8	2.4784
32	106.2	2.6500	113.1	2.6452
128	117.2	2.8214	125.2	2.8214
512	123.0	2.9108	131.8	2.9170
1024	125.7	2.9540	134.5	2.9558
2048	127.8	2.9866	139.6	3.032
∞	128.7	3.—	137.5	3.—

Bepaling van i uit Λ bij 100° (methode-KOHLRAUSCH).

Toestel.

Het U-vormige meetvat werd zoo diep mogelijk in een ruim stoombad, voorzien van dubbele wanden en dubbel deksel geplaatst (fig. 2a). Om dampontwikkeling aan de elektroden te voorkomen, werd de U-buis verbonden met een grooten windketel, waarin zich CO_2 -vrije lucht

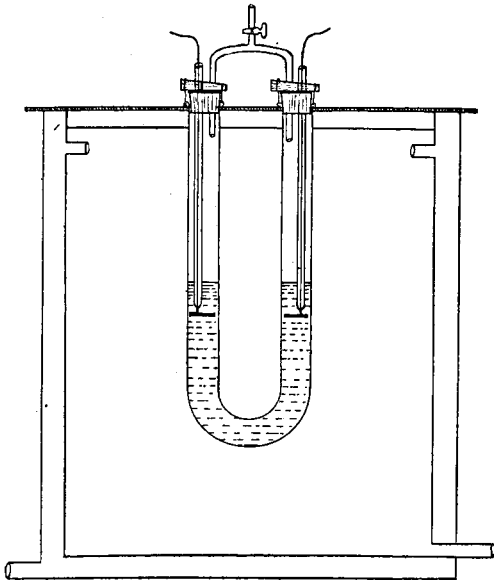


Fig. 2a.

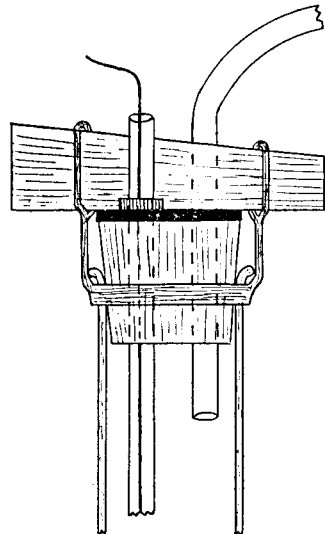


Fig. 2b.

onder drie atmosfeer drukking bevond. De caoutchoucstoppen, waardoor de uiteinden van het T-stuk naar den windketel en de glazen buizen met de geleidingsdraden liepen, moesten nauwkeurig tot op een bepaalde hoogte in de openingen van de U-buis gehouden worden, opdat de capaciteit dezelfde bleef. Daartoe werd een metalen band

om de hals van elk been der U-buis gelegd, die slechts tot aan den verdikten rand op kon schuiven (fig. 2b). Deze band droeg twee opstaande metalen zijstaafjes, die aan hun bovineinde een langwerpige smalle opening vormden. Door deze openingen werd een platte metalen wig geschoven, die tegen een metalen plaatje boven op den stop drukte om te voorkomen, dat de wig een gleuf in het caoutchouc perste. Wanneer de wiggen steeds evenver door de openingen werden geschoven, bleef de afstand der electoden in het vat volkomen dezelfde. Dit werd meerdere malen gecontroleerd door capaciteits- **Capaciteit.** bepalingen met 0.1 Normaal KCl (z.b.), welke steeds dezelfde waarden opleverden. Daar de capaciteit bij $0^\circ = 741.5$ bedroeg, moest deze bij 100° iets grooter zijn door de uitzetting van het glas. Wanneer de lineaire uitzettingscoëfficiënt van het gebruikte borosilicaatglas $= 0.000008$ gesteld wordt, zou de capaciteit bij 100° dus bedragen $741.5 (1 + 0.0008) = 742.1$.

Door vergelijking van thermometers in het stoombad en in het meetvat, bleek dat na een half uur stoomdoorleiden het temperatuursverschil minder dan 0.02° bedroeg, zoodat hiervoor geen correctie behoefde te worden aangebracht. Wel moest dit geschieden voor den invloed van den barometerstand op de temperatuur van den stoom (0.037° per mM. druk verschil). Daartoe moest de toename van Δ per graad temperatuursverhooging bekend zijn. In de buurt van 100° is deze nooit direct gemeten. Wel heeft JONES (loc. cit.) deze toename nauwkeurig bepaald voor de temperaturen tusschen 0° en 65° bij verschillende concentraties der onderzochte zouten. Hij vond, dat deze toename met de temperatuur gelijkmatig toeneemt en wel des te meer, naarmate de verdunning grooter is en het betreffende zout meer gehydrateerd is. Wanneer men aanneemt, dat deze betrekkingen ook tot 100° gelden (waar m. i. niets tegen is), dan volgt uit zijn opgaven:

**Correctie
voor barometerstand.**

Toename van Δ voor 1° rijzing bij 25° (JONES)	50° JONES	100° (berekend)
Voor Natriumchloride: 2.00	2.27	2.6 wanneer $V = 8$
" " " : 2.46	2.82	3.2 " " = 1028
" Kaliumchloride: 2.89	2.45	2.5 " " = 8
" " " : 2.84	3.11	3.4 " " = 1028
" Magnesiumchloride: 3.40	3.61	3.8 " " = 8
" " " : 4.72	—	5.2 " " = 1028
" Calciumchloride: 3.49	—	3.9 " " = 8
" " " : 4.85	—	5.4 " " = 1028

Interpoleert men uit deze waarden bij 100° , die welke voor de door mij gebruikte verdunningen gelden, dan krijgt men:

Toename van A voor 1° rijzing bij 100° .

V =	1	2	4	10	20	40	100	400	1000	2000
Natriumchloride .	2.3	2.3	2.4	2.6	2.6	2.7	2.9	3.0	3.2	3.3
Kaliumchloride . .	2.0	2.1	2.2	2.5	2.6	2.7	3.0	3.2	3.4	3.5
Magnesiumchloride	3.1	3.3	3.4	3.8	4.0	4.1	4.5	4.8	5.2	5.4
Calciumchloride. .	3.2	3.4	3.5	3.9	4.1	4.2	4.6	5.0	5.4	5.6

Daar de door mij uit den barometerstand berekende temperatuursverschillen hoogstens 0.4° bedroegen, heeft deze benadering van de toename van A een voldoende graad van nauwkeurigheid.

Oplosbaarheid van het glas. Door de oplosbaarheid van het glas bij 100° , was de correctie voor het geleidingsvermogen van het water veel aanzienlijker dan bij 0° en bovendien bleek deze nog met den tijd zeer merkbaar toe te nemen. Na een half uur stoom inleiden bleek $c = 108$ mM. voor $W = 5000$ Ohm te zijn en na één uur was $c = 120$ mM. Daarom werd de definitieve meting van A steeds na één uur stoom inleiden gedaan, waarbij de laatste waarde van c werd gebruikt. Hierbij werd dus verondersteld, dat de oplosbaarheid van het glas in zuiver water niet merkbaar verschilt van die in de gebruikte zoutoplossingen. Voor verdunde oplossingen zal dit zeker het geval zijn en voor de meer geconcentreerde vervalt de heele correctie voor het water.

Benadering van A_{∞} . De benadering van de waarde van A_{∞} is bij 100° veel minder goed uit te voeren, dan bij 0° , daar de toename van A in groote verdunningen bij 100° zooveel grooter is. Ik heb hier de vroeger gebruikte methode van BREDIG en NOYES (loc. cit.) weer toegepast, maar heb de waarde van den coëfficiënt van N proportioneel doen toemen met die van A_{1000} , zoodat de grootheid, die men bij A_{1000} moet optellen om A_{∞} te vinden, voor NaCl $1.5 \times \frac{A_{1000} \text{ bij } 100^{\circ}}{A_{1000} \text{ bij } 0^{\circ}} = 8.0$, voor KCl $= 7.5$, voor $MgCl_2$: $3 \times \frac{A_{1000} \text{ bij } 100^{\circ}}{A_{1000} \text{ bij } 0^{\circ}} = 16.1$ en voor $CaCl_2 = 15.3$ bedraagt.

Verklaring Tabel. In onderstaande tabel vindt men onder V de reciproke waarde van de concentratie, onder A de aflezing op den meetdraad, na 1 uur stoom doorleiden, onder c hetzelfde, wanneer zich water in de buis bevindt, onder x de correctie van A hiervoor naar links, onder α de gecorrigeerde aflezing op den meetdraad, onder W den vergelijkingsweerstand in Ohms, onder λ het aequivalent geleidingsver-

V	A	c	x	a	W	λ	B	dt	d λ	A	α	i bij 100°
<i>Natriumchloride.</i> k = 742.1.												
1	746.7	0.24	0.0	746.7	10	218.8	754	- 0.22°	+ 0.5	219.3	0.6094	1.6094
2	619.8	0.24	0.0	619.8	10	242.0	755	- 0.18°	+ 0.4	242.4	0.6736	1.6736
4	467.4	0.24	0.1	467.3	10	260.4	757	- 0.11°	+ 0.3	260.7	0.7344	1.7244
10	792.2	2.4	0.1	792.1	100	283.0	759	- 0.04°	+ 0.1	283.1	0.7868	1.7868
20	668.6	2.4	0.3	668.3	100	299.2	764	- 0.15°	- 0.4	298.8	0.8305	1.8305
40	515.7	2.4	0.6	515.1	100	315.5	763	+ 0.11°	- 0.3	315.2	0.8760	1.8760
100	310.3	2.4	1.2	309.1	100	332.2	767	+ 0.26°	- 0.7	331.5	0.9210	1.9210
400	544.0	24	2.2	538.8	1000	347.0	766	+ 0.22°	- 0.7	346.3	0.9625	1.9625
1000	714.5	120	10.8	703.7	5000	352.3	764	+ 0.15°	- 0.5	351.8	0.9777	1.9777
2000	567.2	120	22.3	544.9	5000	355.2	762	+ 0.07°	- 0.2	355.0	0.9865	1.9865
∞	—	—	—	—	—	—	—	—	—	359.8	1. —	2. —

Kaliumchloride. k = 742.1.

V	A	c	x	a	W	λ	B	dt	d λ	A	α	i bij 100°
<i>Kaliumchloride.</i> k = 742.1.												
1	781.8	0.24	0.0	781.8	10	266.2	748	- 0.44°	+ 0.9	267.1	0.6704	1.6704
2	658.5	0.24	0.0	658.5	10	286.1	750	- 0.37°	+ 0.8	286.9	0.7201	1.7201
4	507.5	0.24	0.1	507.4	10	305.6	750	- 0.37°	+ 0.8	306.4	0.7686	1.7686
10	815.9	2.4	0.1	815.8	100	328.5	752	- 0.30°	+ 0.7	329.2	0.8262	1.8262
20	699.7	2.4	0.2	698.5	100	343.8	760	—	—	343.8	0.8628	1.8628
40	549.8	2.4	0.5	549.3	100	361.7	764	+ 0.15°	- 0.4	361.3	0.9067	1.9067
100	386.7	2.4	1.1	385.6	100	374.9	767	+ 0.26°	- 0.8	374.1	0.9389	1.9389
400	570.4	24	4.8	565.6	1000	386.5	765	+ 0.19°	- 0.6	385.9	0.9685	1.9685
1000	734.2	120	8.8	725.4	5000	391.5	764	+ 0.15°	- 0.5	391.0	0.9813	1.9813
2000	590.3	120	20.2	570.1	5000	393.2	764	+ 0.15°	- 0.5	392.7	0.9856	1.9856
∞	—	—	—	—	—	—	—	—	—	398.5	1. —	2. —

V	A	c	x	a	W	λ	B	dt	$d\lambda$	A	z	i bij 100°
<i>Magnesiumchloride.</i> $k = 742.1$.												
1	891.9	0.24	0.0	891.9	10	306.7	764	+ 0.15°	+ 0.5	306.2	0.4430	1.8860
2	834.7	0.24	0.0	834.7	10	374.4	765	+ 0.18°	- 0.6	373.8	0.5408	2.0816
4	743.9	0.24	0.0	743.9	10	431.2	767	+ 0.26°	- 0.9	430.3	0.6226	2.2452
10	571.0	0.24	0.0	571.0	10	493.6	772	+ 0.44°	- 1.7	491.9	0.7117	2.4234
20	418.9	0.24	0.1	418.8	10	535.4	767	+ 0.26°	- 1.0	534.4	0.7731	2.5462
40	792.8	2.4	0.1	792.7	100	568.0	765	+ 0.18°	- 0.8	567.2	0.8208	2.6416
100	622.6	2.4	0.3	622.3	100	610.4	752	- 0.30°	+ 1.4	611.8	0.8851	2.7702
400	816.1	24	0.8	815.3	1000	655.3	750	- 0.37°	+ 1.8	657.1	0.9508	2.9016
1000	647.7	24	2.9	644.8	1000	673.6	753	- 0.26°	+ 1.4	675.0	0.9766	2.9532
2000	636.0	120	17.0	619.0	5000	679.7	756	- 0.15°	+ 0.8	680.5	0.9845	2.9690
∞	—	—	—	—	—	—	—	—	—	691.1	1. —	3. —

Calciumchloride. $k = 742.1$.

V	A	c	x	a	W	λ	B	dt	$d\lambda$	A	z	i bij 100°
<i>Calciumchloride.</i> $k = 742.1$.												
1	897.4	0.24	0.0	897.4	10	324.8	748	- 0.44°	+ 1.4	326.2	0.4678	1.9356
2	841.2	0.24	0.0	841.2	10	393.0	750	- 0.37°	+ 1.3	394.3	0.5654	2.1308
4	749.6	0.24	0.0	749.6	10	444.4	750	- 0.37°	+ 1.3	445.7	0.6393	2.2786
10	576.3	0.24	0.0	576.3	10	504.8	751	- 0.33°	+ 1.3	506.1	0.7259	2.4518
20	423.6	0.24	0.1	423.5	10	545.3	754	- 0.22°	+ 0.9	546.2	0.7834	2.5668
40	798.1	2.4	0.1	798.0	100	586.7	753	- 0.26°	+ 1.1	587.8	0.8429	2.6838
100	626.4	2.4	0.3	626.1	100	621.6	758	- 0.07°	+ 0.3	621.9	0.8919	2.7838
400	818.5	24	0.8	817.7	1000	664.7	761	+ 0.04°	- 0.2	664.5	0.9330	2.9060
1000	650.8	24	2.8	648.0	1000	683.1	765	+ 0.18°	- 1.0	682.1	0.9783	2.9566
2000	638.6	120	16.8	621.8	5000	687.2	765	+ 0.18°	- 1.0	686.2	0.9840	2.9680
∞	—	—	—	—	—	—	—	—	—	697.4	1. —	3. —

mogen bij de temperatuur van het stoombad (voor NaCl en KCl is $\lambda = \frac{k a A}{W(1000 - a)}$ en voor MgCl_2 en CaCl_2 is $\lambda = \frac{k a A}{2 W(1000 - a)}$, onder B den barometerstand in mm. kwik, onder dt het temperatuursverschil van 100° onder $d\lambda$ de correctie van λ , onder A het aeq. gel. verm. bij 100° , onder α den dissociatiegraad $= \frac{A}{A_\infty}$, onder i den gezochten coëfficiënt (voor NaCl en KCl is $i = 1 + \alpha$ en voor MgCl_2 en CaCl_2 is $i = 1 + 2\alpha$).

Vergelijkt men de hier gevonden waarden van i met die bij 0° , $A^{100^\circ} - A^{0^\circ}$, dan blijken alle waarden bij 100° voor overeenstemmende concentraties lager te zijn dan die bij 0° . Dit verschil is bij KCl en NaCl belangrijk grooter, dan bij MgCl_2 en CaCl_2 .

Deze uitkomst kan verklaard worden door het verlies van hydraatwater bij 100° , dat bij MgCl_2 en CaCl_2 grooter zal zijn, dan bij KCl en NaCl; daardoor zal de bewegelijkheid der ionen, dus ook A , meer toenemen bij de sterk gehydrateerde zouten.

JONES (loc. cit.) heeft hetzelfde gevonden tusschen 0° en 65° .

Overigens is de toename van i met de verdunning even regelmatig als bij 0° .

Stelt men de waarden van A weer graphisch voor als functie van de logarithme der verdunning, dan blijken de curven van NaCl en KCl veel minder te stijgen, dan die van MgCl_2 en CaCl_2 . De curven van MgCl_2 en CaCl_2 vallen dichter bij elkaar, dan bij 0° het geval was, maar nog steeds is CaCl_2 sterker geïoniseerd dan MgCl_2 , terwijl NaCl het minst geïoniseerd blijft.

Graphische voorstelling.

KAHLENBERG (loc. cit.) heeft in een paraffinebad van 95° bij NaCl en KCl bepalingen van A gedaan. Zooals te verwachten was, vallen de hiernaar getrokken curven lager, dan die van mij bij 100° . Voor KCl bij verdunningen boven 500 stijgt de curve van KAHLENBERG echter zoo sterk, dat de waarden van A ongeveer 6% boven de door mij bij 100° bepaalden komen te vallen. Trouwens het verloop van beide curven van KAHLENBERG is zeer onregelmatig.

Andere uitkomsten.

De oorzaak van deze afwijkingen zoek ik hoofdzakelijk in de verschillende manieren, waarop wij de invloed van het geleidingsvermogen van het water in rekening brengen, daar deze door de oplosbaarheid van het glas zooveel sterker is, dan bij 0° .

Uit de volgende waarden van A was het mij niet mogelijk een waarde van A_∞ te benaderen, daar de stijging bij groote verdunningen nog te sterk is:

V	$\Delta NaCl$	ΔKCl (KAHLENBERG loc. cit.) bij 95°
1	206.7	261.0
2	215.5	271.9
4	236.3	284.8
8	267.5	289.5
16	271.5	313.2
32	277.2	334.4
64	288.9	360.3
128	302.6	363.3
256	310.0	373.5
512	318.8	401.8
1024	328.3	419.8
2048	339.1	433.3

Bepaling van i uit de stolpuntsdaling.

Toestel. De door mij gevolgde methode was die van ROBERTSON en WALKER¹⁾ in eenigszins gewijzigden vorm. Een Dewar-vat van 350 cc. inhoud (fig. 3) bevatte een mengsel van fijn verdeeld ijs uit gedestilleerd water en de zoutoplossing. Het ijs besloeg ongeveer 25 % van het mengsel, dat zelf ongeveer 250 cc. innam. Dit vat werd bedekt met een palmhouten deksel, waarvan de randen 1 cm. over het vat heen grepen. In de deksel waren drie koperen buizen gekit, die er 5 cm. boven uit staken. Door één dezer buizen was een glazen roerder aangebracht; door een tweede liep een spits toeloopende dubbel omgebogen glazen buis, waardoor een gedeelte der zoutoplossing kon worden afgeheveld; in de middelste opening was een Beckmann'sche thermometer bevestigd, waarvan de bol ongeveer 2 cm. boven de uitmonding van de hevelbuis stond, zoodat de afgezogen oplossing juist die was, welke zich rondom den thermometerbol bevond. De ijking van den thermometer was uitgevoerd door de *Physikalisch-Technische Reichsanstalt* en door mij gecontroleerd door meting van de lengte van een kwikdraad in verschillende deelen van de capillair. Bij de later opgegeven stolpuntsdalingen is de hieruit afgeleide correctie steeds aangebracht. Om het

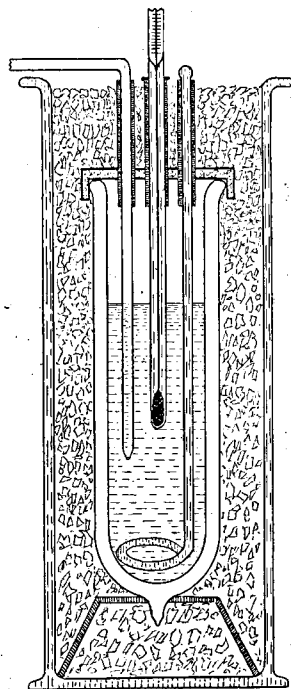


Fig. 3.

1) Proc. Roy. Soc. Edinburgh **24**, 363 (1902).

ijspunt constant te houden, werd het instrument gedurende de metingen dag en nacht op ongeveer 0° gehouden.

Om de straling van de omgeving zooveel mogelijk buiten te sluiten, werd het Dewar'sche vat in een ruim cylinderglas met smeltend ijs geplaatst, waarmee het ook van boven was bedekt. Een correctie in den zin van ABEGG¹⁾ is hier niet noodig, daar in de formule:

Werk-
methode.

$$t' = T_0 - \frac{k}{K} (t' - t_0)$$

K (snelheidsconstante tusschen ijs en oplossing) zeer groot is vanwege het groote oppervlak van het aanwezige ijs, en tevens k (snelheidsconstante tusschen binnen en buiten vat) zeer klein is vanwege de isoleerende werking van het Dewar'sche vat in het smeltende ijs, zoodat we $t' = T_0$ mogen stellen.

Na het inbrengen van het ijsmengsel werd heftig geroerd en tevens een luchtstroom doorgeblazen. Na instelling van de temperatuur, bleef de thermometer minstens een kwartier constant, voor verdunde oplossingen zelfs meer dan een uur. Dadelijk na de laatste thermometeraflezing werd iets meer dan het voor de titratie noodige aantal cc. afgeheveld in een droge Erlenmeyer kolf, die vóórverwarmd was, zoodat de oplossing snel op kamertemperatuur kwam en zich daarop geen waterdamp condenseerde.

De concentratie c (grammol. per L. oplossing) werd door titratie met 0.1 N. AgNO₃ vastgesteld (z. b.).

Voor de berekening van i moeten we echter het aantal grammol. per 1000 gr. water (c') kennen. Dit werd berekend uit het soortelijk gewicht der oplossing (d). Wanneer M het mol. gew. van het zout voorstelt, hebben we, dat cM gram zout zijn opgelost in 1000 d gram oplossing. Hierin zijn dus aanwezig 1000 $d - cM$. gram water. In 1000 gr. zijn dus opgelost $cM \times \frac{1000}{1000 d - cM}$ gram zout, welke hoeveelheid wordt voorgesteld door $c'M$. gram zout. Door gelijkstelling dezer waarden vinden we $c' = \frac{1000 c}{1000 d - cM}$.

Berekening
van c .

Voldoend nauwkeurige bepalingen van d zijn uitgevoerd door GERLACH bij 15°. Het percentage geeft aan het aantal grammen zout op 100 cc. Hij vond voor:

Berekening
van d .

¹⁾ Wied. Ann. 64, 486 (1898).

Het soortelijk gewicht der zoutoplossingen.

Zout:	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %	12 %
NaCl	1.0135	1.0281	1.0428	1.0577	1.0727	1.0877
KCl	1.0121	1.0251	1.0382	1.0515	1.0648	1.0786
MgCl ₂	1.0160	1.0329	1.0500	1.0674	1.0848	1.1029
CaCl ₂	1.0161	1.0332	1.0505	1.0682	1.0858	1.1045

Verklaring Tabel.

De toename van d is hierin evenredig met die van c . In de volgende tabel vindt men onder d de hieruit graphisch geïnterpoleerde waarden voor de gebruikte concentraties, onder t de gecorrigeerde stolpuntsdaling en onder i den gezochten coëfficiënt, waarbij voor de moleculaire stolpuntsdaling in 1000 gr. water de theoretische waarde 1.855° gekozen is, zoodat $i = \frac{t}{1.855 c'}$ is. Onder p staan de afgepipeteerde cc. oplossing en onder q de bij de titratie verbruikte cc. 0.1 N. AgNO₃.

p	q	c	d	c'	t	i
-----	-----	-----	-----	------	-----	-----

Natriumchloride $M = 58.46$.

5 cc.	46.75 cc.	0.9350	1.0349	0.9539	3.180°	1.797
5 "	30.70 "	0.6140	1.0224	0.6224	2.095°	1.814
10 "	39.75 "	0.3975	1.0142	0.4011	1.361°	1.829
10 "	37.40 "	0.3740	1.0133	0.3772	1.283°	1.833
10 "	16.95 "	0.1695	1.0060	0.1702	0.586°	1.857
10 "	14.95 "	0.1495	1.0052	0.1501	0.518°	1.861
50 "	20.05 "	0.4010	1.0013	0.04014	0.142°	1.91
50 "	15.20 "	0.03040	1.0010	0.03042	0.109°	1.93
100 "	11.60 "	0.01160	1.0004	0.01161	0.042°	1.95

Kalimchloride $M = 74.56$.

5 cc.	46.50 cc.	0.9300	1.0498	0.9486	3.201°	1.819
5 "	39.15 "	0.7830	1.0416	0.7964	2.696°	1.821
5 "	30.20 "	0.6040	1.0317	0.6120	2.078°	1.830
5 "	24.80 "	0.4960	1.0258	0.5016	1.710°	1.838
10 "	30.25 "	0.3025	1.0153	0.3047	1.051°	1.859
10 "	15.65 "	0.1565	1.0077	0.1571	0.549°	1.884
50 "	37.75 "	0.07550	1.0037	0.07565	0.269°	1.918
50 "	11.40 "	0.02280	1.0011	0.02283	0.082°	1.94
100 "	13.00 "	0.01300	1.0006	0.01301	0.047°	1.95

<i>p</i>	<i>q</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>c'</i>	<i>t</i>	<i>i</i>
----------	----------	----------	----------	-----------	----------	----------

Magnesiumchloride M = 95.24

5 cc.	94.50 cc.	0.9450	1.0760	0.9588	6.063°	3.410
5 "	79.00 "	0.7900	1.0632	0.9795	4.726°	3.185
5 "	70.00 "	0.7000	1.0556	0.7078	4.033°	3.072
5 "	52.75 "	0.5275	1.0413	0.5322	2.847°	2.883
5 "	48.50 "	0.4850	1.0381	0.4889	2.577°	2.841
5 "	38.25 "	0.3825	1.0297	0.3852	1.972°	2.759
5 "	22.70 "	0.2270	1.0172	0.2280	1.146°	2.710 ¹⁾
5 "	19.10 "	0.1910	1.0144	0.1917	0.964°	2.711
25 "	40.05 "	0.08010	1.0060	0.08023	0.408°	2.741
25 "	15.65 "	0.03130	1.0023	0.03135	0.163°	2.80
50 "	13.50 "	0.01350	1.0011	0.01352	0.074°	2.95

Calciumchloride M = 110.99

5 cc.	99.30 cc.	0.9930	1.0948	1.0092	5.966°	3.188
5 "	80.50 "	0.8050	1.0764	0.8156	4.494°	2.970
5 "	62.00 "	0.6220	1.0586	0.6285	3.243°	2.782
5 "	48.00 "	0.4800	1.0448	0.4840	2.401°	2.674
5 "	34.00 "	0.3400	1.0313	0.3422	1.645°	2.590
5 "	29.75 "	0.2975	1.0272	0.2992	1.424°	2.565
5 "	19.60 "	0.1960	1.0179	0.1968	0.933°	2.556 ¹⁾
5 "	19.60 "	0.1380	1.0128	0.1384	0.664°	2.586
10 "	27.60 "	0.07140	1.0065	0.07150	0.354°	2.669
10 "	14.30 "	0.03550	1.0033	0.03555	0.181°	2.74
25 "	17.75 "	0.01295	1.0012	0.01297	0.070°	2.91
50 "	12.95 "	0.00610	1.0006	0.00611	0.034°	3.0
100 "	12.20 "					

Het ijspunt van den thermometer werd dagelijks opnieuw bepaald en bleek haast onwaarneembaar te veranderen, wanneer het instrument gedurende den nacht in ijs bewaard werd, zoodat de nawerking van het glas uiterst gering was. Wellicht moeten de soms waargenomen veranderingen geweten worden aan verschillen in den barometerstand, waar ook WALKER en ROBERTSON (loc. cit.) een zwakken invloed van hebben opgemerkt (samendrukking van het kwikreservoir).

Ijspunt.

Doordat de concentratie niet van te voren gekozen kon worden, was het niet mogelijk bepalingen in duplo uit te voeren. Wanneer men echter de stolpuntsdalingen graphisch voorstelt als functie der concentratie, dan blijken zij bij NaCl en KCl vrijwel op een rechte lijn te liggen, terwijl ze bij MgCl₂ en CaCl₂ op een zwak naar boven gebogen kromme vallen. Bij de eerste zouten nemen de waarden van *i* ook regelmatig met de verdunning toe, terwijl die bij de laatsten een minimum vertoonen bij ongeveer 0.2 grammol. per L.; overigens

Graphische voorstelling.

¹⁾ Minimum waarde van *i*.

is ook hier de verandering van i vloeiend. Wanneer er belangrijke fouten bij de waarneming begaan waren, zou dit dadelijk opvallen door onregelmatigheden in de graphische voorstelling en in het verloop van de waarden van i . Bepalingen in duplo zijn hier dus overbodig.

Verge-
lijking met
 i uit Δ .

In tegenstelling met de waarden van i , zooals die uit Δ bij 0° berekend worden, zijn hier die bij KCl slechts zeer weinig grooter dan die bij NaCl en zijn die bij $MgCl_2$ hier duidelijk hoger dan die bij $CaCl_2$. Uit hetgeen in de inleiding betoogd is, zou men besluiten, dat NaCl dus bij 0° sterker gehydrateerd is dan KCl; evenzoo $MgCl_2$ weer sterker dan $CaCl_2$. Dit is in overeenstemming met het hydratatievermogen van andere zouten dezer metalen b.v. $Na_2CO_3 \cdot 10$ aq. en $Na_2SO_4 \cdot 10$ aq. tegenover K_2CO_3 en K_2SO_4 ; zoo ook $MgSO_4 \cdot 7$ aq. tegenover $CaSO_4 \cdot 2$ aq. De beteekenis van het minimum van i bij $MgCl_2$ en $CaCl_2$ zal later in verband met de kookpuntsverhoogingen aangetoond worden.

Andere uit-
komsten.

In de volgende tabel heb ik de meest betrouwbare uitkomsten van andere waarnemers op bovengenoemde wijze omgerekend.¹⁾ Ook hier is voor de moleculaire stolpuntsdaling in 1000 gr. water 1.855° gekozen.

c'	t	i	Waarnemer.	c'	t	i	Waarnemer.
<i>Natriumchloride.</i>				<i>Kaliumchloride.</i>			
0.986	3.293°	1.800	YOUNG	1.019	3.370°	1.783	JONES
0.710	2.399°	1.822	LOOMIS	1.000	3.286°	1.771	RAOULT
0.530	1.759°	1.788	YOUNG	0.760	2.529°	1.798	JONES
0.432	1.448°	1.807	JONES	0.476	1.605°	1.818	KISTIAKOWSKY
0.253	0.8615°	1.835	JAHN	0.420	1.404°	1.802	JONES
0.234	0.795°	1.831	JONES	0.314	1.070°	1.837	BILTZ
0.118	0.4077°	1.862	RAOULT	0.210	0.705°	1.811	FERNAU
0.108	0.3756°	1.875	ABEGG	0.112	0.384°	1.848	ROLOFF
0.0835	0.2897°	1.866	JAHN	0.0948	0.328°	1.865	RICHARDS
0.0629	0.2207°	1.891	ABEGG	0.0585	0.2026°	1.866	RAOULT
0.0496	0.1744°	1.895	JONES	0.0389	0.137°	1.90	WILDERMANN
0.0411	0.1453°	1.905	JAHN	0.0292	0.1031°	1.90	RAOULT
0.0242	0.0892°	1.987	ABEGG	0.0201	0.0715°	1.92	JONES
0.0221	0.0784°	1.912	ABEGG	0.0100	0.0360°	1.94	LOOMIS
0.0104	0.0373°	1.93	JAHN	0.0065	0.0234°	1.94	JAHN

¹⁾ De oorspronkelijke opgaven vindt men van R. ABEGG in Wied. Ann. 64, 486 (1898), W. BILTZ in Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 198 (1902), H. F. FERNAU in Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 333 (1898), H. C. JONES in Amer. Chem. Journ. 23, 287 (1902) en 38, 683 (1907), WL. KISTIAKOWSKY in Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 109 (1890), H. JAHN Ibid. 50, 144 (1905) en 59, 35 (1907), E. H. LOOMIS in Wied. Ann. 60, 527 (1897) en 51, 515 (1894), F. M. RAOULT in Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 646 (1898) en Ann. chim. phys. 16, 162 (1899), T. W. RICHARDS in Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 563 (1903), M. ROLOFF ibid. 18, 578 (1895), M. WILDERMANN ibid. 46, 51 (1903) en H. W. YOUNG in Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 919 (1904).

c'	t	i	Waarnemer.	c'	t	i	Waarnemer.
<i>Magnesiumchloride.</i>				<i>Calciumchloride.</i>			
0.956	6.062°	3.418	JONES	1.018	6.104°	3.232	JONES
0.618	3.472°	3.028	JONES	0.502	2.605°	2.799	LOOMIS
0.508	2.762°	2.930	ABEGG	0.504	2.627°	2.809	JONES
0.304	1.556°	2.758	LOOMIS	0.252	1.233°	2.637	JONES
0.254	1.335°	2.769	ABEGG	0.201	0.9718°	2.606	LOOMIS
0.152	0.771°	2.735	ABEGG	0.1004	0.4823°	2.589	LOOMIS
0.0510	0.280°	2.96	ABEGG	0.0753	0.3651°	2.613	JONES
0.0100	0.0514°	2.77	LOOMIS	0.0505	0.2437°	2.601	LOOMIS
0.0501	0.2489°	2.63	LOOMIS	0.0202	0.1023°	2.73	LOOMIS
				0.0100	0.0513°	2.77	LOOMIS

Stelt men deze uitkomsten op bovengenoemde wijze graphisch voor, dan blijkt, dat zij grootendeels goed met de door mij gevonden waarden overeenstemmen; vooral bij NaCl en KCl is het verschil steeds zeer gering, minder dan 1% der stolpuntsdaling. Waar echter verschillen duidelijk optreden, vallen zij zoowel boven als beneden de door mij bepaalde curven. Dit blijkt ook uit het onregelmatig verloop van de waarden van i bij toenemende verdunning. Wanneer men de waarden, die door een zelfden waarnemer gevonden zijn, vergelijkt, dan is het verloop van i niet zoo onregelmatig. Bij elk is dus waarschijnlijk een constante foutenbron aanwezig geweest, hetzij de invloed der straling, hetzij de correctie voor het roeren, hetzij onnauwkeurigheden in de ijking der thermometers, hetzij veranderlijke onderkoeling voor het enten. Het best betrouwbaar schijnen mij de uitkomsten van WALKER en die van RICHARDS (loc. cit.), daar deze met een groote hoeveelheid ijs in de zoutoplossing gewerkt hebben, waardoor de meeste correcties overbodig worden (z. b.). Deze stemmen het best overeen met de door mij gevonden curven. Zoo vonden bij KCl:

WALKER: {voor c' 0.1258 een stolpuntsdaling van 0.433° zodat $i = 1.856$
WALKER: " " 0.0944 " " " 0.330° " " = 1.884
RICHARDS: " " 0.0527 " " " 0.184° " " = 1.882
WALKER: " " 0.0387 " " " 0.136° " " = 1.894
WALKER: " " 0.0309 " " " 0.111° " " = 1.936

Bepaling van i uit de kookpuntsverhoging.

Het door mij gebruikte toestel was op een dergelijke wijze samengesteld, als dat van SMITS¹⁾ en RAOULT²⁾ (fig. 4). Twee koperen cilindervormige kookvaten, van 600 cc. inhoud, die van binnen galvanisch verzilverd waren, rustten met een boven aangebrachten, horizontaal

Vergelijking der uitkomsten.

Oorzaak der verschillen.

Toestel.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 385 (1901).

²⁾ „Tonometrie”, Scientia, No. 8, Paris (1900).

uitstaanden, rand op een stoommantel. Hierin waren twee iets wijdere cylindervormige kokers vrij gelaten. De stoommantel was 4 cM. hoger

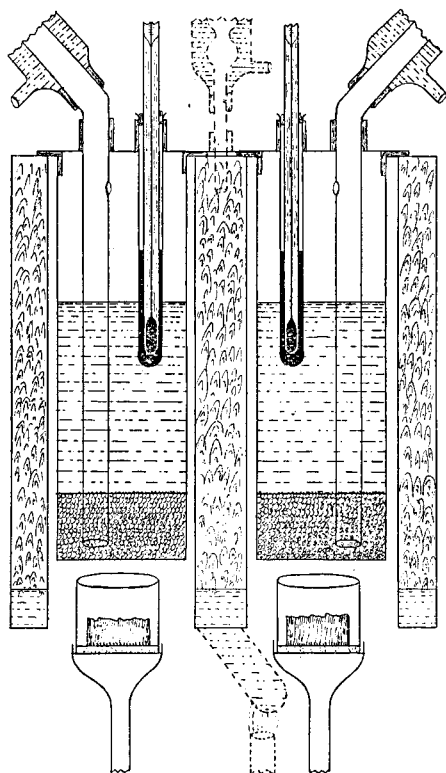


Fig. 4.

Deze koelbuis liep tot onder in het kookvat door om te voorkomen, dat het gecondenseerde koudere water direkt met den thermometer in aanraking kwam. Dicht onder het deksel was in deze koelbuis een opening om den opstijgenden stoom door te laten.

Door de tweede opening was in elk deksel een lange, dunwandige reageerbuis met een caoutchoucring bevestigd. Onder in deze reageerbuis bevond zich een weinig kwik, zoodat het reservoir van een daarin geplaatsten Beckmann'schen thermometer ruimschoots ondergedompeld was. Door een caoutchoucring werden deze thermometers op een bepaalde hoogte in de reageerbuis bevestigd. Deze inrichting maakte een snelle verwisseling der thermometers mogelijk, zonder dat eenige stoom kon ontwijken.

Werk- Voor het begin van elke serie metingen werden beide thermometers methode. met elkaar vergeleken. Daartoe werden in elk kookvat 200 gr. gezuiverde

dande kookvaten, zoodat twee Argand-branders met korte lampenglazen gedeeltelijk in de kokers konden staan, ter verhitting van de kookvaten. Onder aan den stoommantel was een zijbuis gesoldeerd, waarin water heftig werd gekookt. Bovenaan was een terugvloeikoeler bevestigd, zoodat de mantel langen tijd op 100° kon worden gehouden, zonder dat er stoom ontweek. De kookvaten waren bedekt met koperen deksels, die door een vilten rand aan de binnenkant goed sluitend waren. Elk deksel was van twee openingen voorzien, waarop korte koperen buizen gesoldeerd waren. Door één dezer buizen was de glazen buis van een opstijgende koeler met een caoutchoucring bevestigd.

granaatkorrels en 10 kleine zilveren tetraëders gebracht benevens 250 cc. gedestilleerd water. Na ongeveer een kwartier koken had verwisseling der thermometers geen verandering van den stand van het kwik meer tengevolge. Bij de verdere metingen werd steeds 250 cc. eener zoutoplossing op dezelfde hoeveelheid scherp gedroogde granaten en zilvertetraëders gebracht, terwijl ook het vat en de koelbuis goed droog waren. Tevens werd in het andere vat eenzelfde hoeveelheid water even sterk gekookt. Door vergelijking der beide thermometers maakt men zich aldus onafhankelijk van den invloed van den barometerstand op het kookpunt.

Kleine verschillen in de grootte der vlammen onder de kookvaten hadden geen invloed op den stand der thermometers. Om te controleren of gedurende het koken een merkbare hoeveelheid stoom ontsnapte, werd de oplossing eenige malen vóór en na het koken getitreerd. Het resultaat was dan steeds volkomen hetzelfde, zoodat de concentratie vóór de meting vastgesteld kon worden. Een correctie moest worden aangebracht voor de onttrekking van een gedeelte van het water, dat zich als damp boven de vloeistof bevindt en dat langs de koelbuis terugvloeit. Schat men het dampvolumen op $\frac{1}{4}$ L., dan wordt hierdoor 0.2 gr. onttrokken.

Correctie
voor ver-
damp-
t water.

Het terugvloeiende water in de koelbuis werd zoo goed mogelijk gemeten door gedurende het koken de buis uit het toestel te verwijderen, het ondergedompelde gedeelte snel van binnen en van buiten af te drogen en vervolgens het aanhangende water door middel van een drogen luchtstroom in gewogen absorptietoestellen op te vangen. Eenige dergelijke bepalingen leverden met geringe onderlinge verschillen als gemiddelde 0.3 gr. water op. In het geheel zijn dus 0.5 gr. water aan de 250 cc. oplossing gedurende het koken onttrokken. Dit heeft een verhooging der concentratie van 0.2% ten gevolge. Deze correctie werd bij alle bepalingen aangebracht.

Voor den invloed van den hydrostatischen druk op den thermometerstand (zie SMITS loc. cit.) behoefde hier geen correctie te worden aangebracht, daar steeds werd zorg gedragen voor een zelfden stand van het thermometerreservoir in een gelijken hoeveelheid vloeistof. Verwisseling der beide thermometers leverde dan ook geen verschil in de waargenomen kookpuntsverhooging op.

Hydrosta-
tische druk.

De thermometers waren op de boven beschreven wijze gecontrôleerd.

Thermo-
meter.

Tengevolge van de geringere hoeveelheid kwik in het reservoir was de waarde van een graad op de schaal bij 100° gelijk aan 1.031° volgens opgave van de *Physikalisch-Technische Reichsanstalt*.

Vóór elke aflezing werden de thermometers eenigen tijd geklopt, daar de traagheid van het kwik in de capillair door de vele temperatuurschommelingen nu veel hinderlijker is dan bij de stolpuntsbepalingen. Elke kookpuntsverhooging werd driemaal om de tien minuten bepaald en als eindresultaat werd hiervan het gemiddelde genomen. De verschillen bedroegen hoogstens 0.004° .

Berekening c' . De berekening van c' uit c bij kamertemperatuur werd als boven uitgevoerd, zoodat ook hier $c' = \frac{1000\ c}{1000\ d - cM}$ is, waarin d het S. G.

**Verklaring
Tabel.**

der oplossing voorstelt en M het moleculairgewicht van het zout. De uit de titratie berekende concentratie x , werd voor c met 0.2% verhoogd, als correctie voor het aan de oplossing door verdamping onttrokken water. In de volgende tabel vindt men onder t de gecorrigeerde kookpuntsverhooging.

Voor de moleculaire kookpuntsverhooging in 1000 gr. water werd de theoretische waarde 0.52° gekozen, zoodat we $i = \frac{t}{0.52\ c'}$ kunnen stellen. Onder p en q vindt men dezelfde noteeringen als in de tabel voor de stolpuntsdeelingen.

p	q	x	c	d	c'	t	i
-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----

Natriumchloride $M = 58.46$.

5 cc.	50.50 cc.	1.0100	1.0120	1.0378	1.0342	0.950°	1.767
5 "	37.95 "	0.7590	0.7605	1.0283	0.7729	0.694°	1.726
5 "	25.40 "	0.5080	0.5090	1.0184	0.5147	0.454°	1.697
10 "	35.00 "	0.3500	0.3507	1.0131	0.3532	0.310°	1.688 ¹⁾
10 "	25.80 "	0.2580	0.2585	1.0092	0.2601	0.228°	1.686
10 "	17.10 "	0.1710	0.1713	1.0064	0.1721	0.153°	1.710
25 "	23.95 "	0.0958	0.0960	1.0036	0.0962	0.089°	1.78
50 "	25.55 "	0.05110	0.05120	1.0018	0.05128	0.049°	1.84

Kaliumchloride $M = 74.56$.

5 cc.	50.10 cc.	1.0020	1.0040	1.0537	1.0263	0.932°	1.748
5 "	37.65 "	0.7530	0.7545	1.0410	0.7751	0.686°	1.703
5 "	25.20 "	0.5040	0.5050	1.0266	0.5106	0.445°	1.675
10 "	34.50 "	0.3450	0.3457	1.0183	0.3482	0.301°	1.663 ¹⁾
10 "	26.00 "	0.2600	0.2605	1.0129	0.2622	0.227°	1.664
10 "	16.90 "	0.1690	0.1693	1.0086	0.1703	0.148°	1.670
25 "	26.20 "	0.1048	0.1050	1.0050	0.1053	0.094°	1.72
50 "	28.00 "	0.05600	0.05610	1.0026	0.05619	0.052°	1.78

1) Minimumwaarde van i ,

p	q	x	c	d	c'	t	i
-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----

Magnesiumchloride $M = 95.24$.

5 cc.	99.80 cc.	0.9980	1.0000	1.0805	1.0151	1.633°	3.094
5 "	75.80 "	0.7590	0.7605	1.0604	0.7698	1.116°	2.785
5 "	50.90 "	0.5090	0.5100	1.0396	0.5146	0.672°	2.510
5 "	35.17 "	0.3517	0.3525	1.0273	0.3551	0.435°	2.356
5 "	25.40 "	0.2540	0.2545	1.0192	0.2558	0.304°	2.282 ¹⁾
5 "	16.62 "	0.1662	0.1665	1.0170	0.1671	0.199°	2.286
10 "	18.85 "	0.0942	0.0944	1.0075	0.0946	0.115°	2.34
25 "	24.10 "	0.04820	0.04830	1.0038	0.04832	0.060°	2.39

Calciumchloride $M = 110.99$.

5 cc.	98.80 cc.	0.9880	0.9900	1.0946	1.0052	1.562°	2.988
5 "	74.00 "	0.7400	0.7415	1.0709	0.7499	1.054°	2.704
5 "	50.40 "	0.5040	0.5050	1.0469	0.5101	0.657°	2.477
5 "	34.53 "	0.3453	0.3460	1.0315	0.3482	0.421°	2.326
5 "	25.10 "	0.2510	0.2515	1.0229	0.2528	0.298°	2.264 ¹⁾
5 "	17.02 "	0.1702	0.1705	1.0162	0.1712	0.202°	2.270
10 "	19.35 "	0.0968	0.0970	1.0090	0.0972	0.117°	2.32
25 "	25.85 "	0.05170	0.05180	1.0050	0.05183	0.064°	2.37

Bij alle vier de zouten treedt dus een minimum waarde van i op en wel bij NaCl en KCl voor ongeveer 0.3 gram mol. per L. en bij MgCl₂ en CaCl₂ evenals bij de stolpuntsdalingen bij ongeveer 0.2 grammol. per L. Vooral bij de beide laatste zouten is dit minimum sterk uitgesproken.

De graphische voorstelling, waarin de kookpuntsverhooging als functie van de concentratie c' wordt voorgesteld, doet zien, dat evenals in die der stolpuntsdaling, de curven van NaCl en KCl bijna samen vallen; echter ligt die van KCl nu iets lager dan die van NaCl, wat bij de stolpunten andersom was. De curve van MgCl₂ valt evenals bij de stolpunten duidelijk hoger, dan die van CaCl₂; beide curven zijn vrij sterk naar boven gebogen. De Δ curve bij 100° van MgCl₂ viel echter lager dan die van CaCl₂, terwijl de Δ curve bij 100° van NaCl ook lager viel dan die van KCl. De ligging in de beide curvenparen is dus omgewisseld voor de kookpunten. De verklaring hiervan is voor MgCl₂ en CaCl₂ weer in de sterkere hydratatie van MgCl₂ te zoeken, evenals dit bij de stolpunten het geval was, terwijl ook NaCl weer sterker gehydrateerd schijnt te zijn dan KCl.

In de volgende tabel vindt men de uitkomsten, welke ik verkregen

Andere uitkomsten.

¹⁾ Minimumwaarde van i .

heb door de meest betrouwbare metingen van andere waarnemers op bovengenoemde wijze te becijferen $\left(i = \frac{t}{0.52 c'}\right)^1$.

c'	t	i	Waarnemer.	c'	t	i	Waarnemer.
<i>Natriumchloride.</i>				<i>Kaliumchloride.</i>			
1.076	1.031°	1.842	KAHLENBERG	1.208	1.247°	1.986	KAHLENBERG
0.862	0.820°	1.829	KAHLENBERG	0.880	0.768°	1.776	BILTZ
0.750	0.717°	1.839	SMITS	0.687	0.700°	1.959	KAHLENBERG
0.648	0.598°	1.774	KAHLENBERG	0.305	0.288°	1.816	BILTZ
0.427	0.390°	1.757	KAHLENBERG	0.284	0.293°	1.985	KAHLENBERG
0.369	0.351°	1.829	BILTZ	0.101	0.091°	1.733	SMITS
0.215	0.195°	1.744	KAHLENBERG	0.0504	0.050°	1.908	SMITS
0.128	0.119°	1.787	SMITS				
0.075	0.074°	1.80	SMITS				
<i>Magnesiumchloride.</i>				<i>Calciumchloride.</i>			
0.961	1.351°	2.704	KAHLENBERG	0.981	1.481°	2.306	LANDSBERGER
0.651	0.850°	2.511	KAHLENBERG	0.480	0.643°	2.576	LANDSEERGER
0.354	0.416°	2.260	KAHLELBEHG	0.217	0.302°	2.676	SCHLAMP
				0.053	0.091°	3.301	SCHLAMP

Verge-
lijking der
uitkomsten.

Opvallend hierin zijn de sterke schommelingen der waarden van i . Zij veranderen veel onregelmatiger dan bij de stolpuntsdalingen van andere waarnemers het geval was. Brengt men deze waarden van t in de graphische voorstelling der kookpuntsverhoogen, dan blijkt dat SMITS de waarden voor NaCl en KCl vrijwel in dezelfde curve vond liggen; die voor KCl liggen iets lager dan die voor NaCl, evenals dit bij de door mij bepaalde curven het geval was, hoewel de door hem gevonden verhoogen grootendeels 0.04° hoger liggen dan die van mij. De curve voor KCl echter, die uit metingen van KAHLENBERG te voorschijn komt, ligt bijna 0.1° hoger dan die voor NaCl volgens dezen waarnemer. Overigens valt deze laatste curve grootendeels slechts 0.02° hoger dan die van mij voor NaCl. Ook de metingen van BILTZ vallen hoger dan die van mij voor NaCl en KCl. Voor $MgCl_2$ vallen de waarnemingen van KAHLENBERG bij de kleinere concentraties goed met die van mij samen; bij de concentratie van 1 grammol. per L. echter vindt deze waarnemer een verhooging,

¹⁾ De oorspronkelijke opgaven vindt men van W. BILTZ, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 208 (1902), L. KAHLENBERG, Journ. Phys. Chem. 5, 362 (1901), W. LANDSEERGER, Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 452 (1898), A. SCHLAMP, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 274 (1894) en A. SMITS, Ibid. 39, 414 (1902).

die ongeveer 0.1° kleiner is, dan door mij gevonden werd. Voor CaCl_2 vond SCHLAMP bij kleinere concentraties ongeveer 0.04° hogere waarden, dan ik, terwijl de meting van LANDSBERGER bij de concentratie van 1 grammol. per L. volkomen past in de door mij bepaalde curve.

Waarom kunnen de groote verschillen in de bovengenoemde waarnemingen nu verklaard worden? Bepalingen in glazen kookvaten volgens BECKMANN, zooals KAHLENBERG en SCHLAMP en BILTZ gebruikt hebben, zijn m. i. steeds onderhevig aan belangrijke kookvertragingen; vandaar dat deze waarnemers steeds grootere verhoogingen vonden dan SMITS en ik. De methode van LANDSBERGER door stoominleiden is hieraan niet onderhevig; de concentratiebepaling echter laat m. i. hierbij te wenschen over.

Oorzaak der verschillen.

De invloed van den hydrostatischen druk op het kookpunt, dus van de diepte, waarop zich de thermometerbol bevindt, is alleen door SMITS en mij in rekening gebracht. Wanneer geen menging in de oplossing plaats had, zou deze 0.036° bedragen voor elke cm. hoogteverschil. Door de verschillende inrichting der toestellen en de onbekende heftigheid van het koken is de menging steeds verschillend sterk en kan de bedoelde invloed niet vooruit berekend worden. Bij gebruik van twee gelijkvormige kookvaten, bij gelijken stand der thermometers en bij gelijk sterke verhitting kan deze invloed echter verwaarloosd worden. Dit was alleen bij de metingen van SMITS en mij het geval. De reden waarom de uitkomsten van SMITS in de hogere concentraties 0.04° hoger liggen, dan die van mij, kan gedeeltelijk gevonden worden in de correctie voor de door verdamping aan de oplossing onttrokken vloeistof, welke door hem niet schijnt aangebracht te zijn. Hoe groot deze correctie voor het door hem gebruikte toestel moet wezen, kan ik niet nagaan, maar toch lijkt mij deze niet voldoende om het verschil van 0.04° te verklaren. Wellicht kan een gedeelte van het verschil zijn oorzaak hebben in een verschillende ijking der thermometers bij 100° . Het relatief gedrag van NaCl en KCl stemt bij zijn metingen zeer goed met dat bij die van mij overeen, zoodat de onregelmatige storingen door kookvertraging wel buiten gesloten kunnen worden.

Vergelijking der langs verschillende wegen berekende waarden van i.

In Fig. 5 vindt men de hier door mij berekende waarden van i voor NaCl , KCl , MgCl_2 en CaCl_2 uit stolpunt- en kookpuntbepalingen graphisch voorgesteld als functie van de concentratie c .

Graphische voorstelling

Van elk zout valt de curve, die voor het kookpunt geldt, lager dan

die voor het stolpunt. Dit kan het gevolg zijn eenerzijds van den geringeren ionisatiegraad bij het kookpunt, zooals uit de bepalingen van i uit Δ gebleken is, en anderzijds van de geringere hydratatie bij hooge temperatuur, zooals voor de hand ligt.

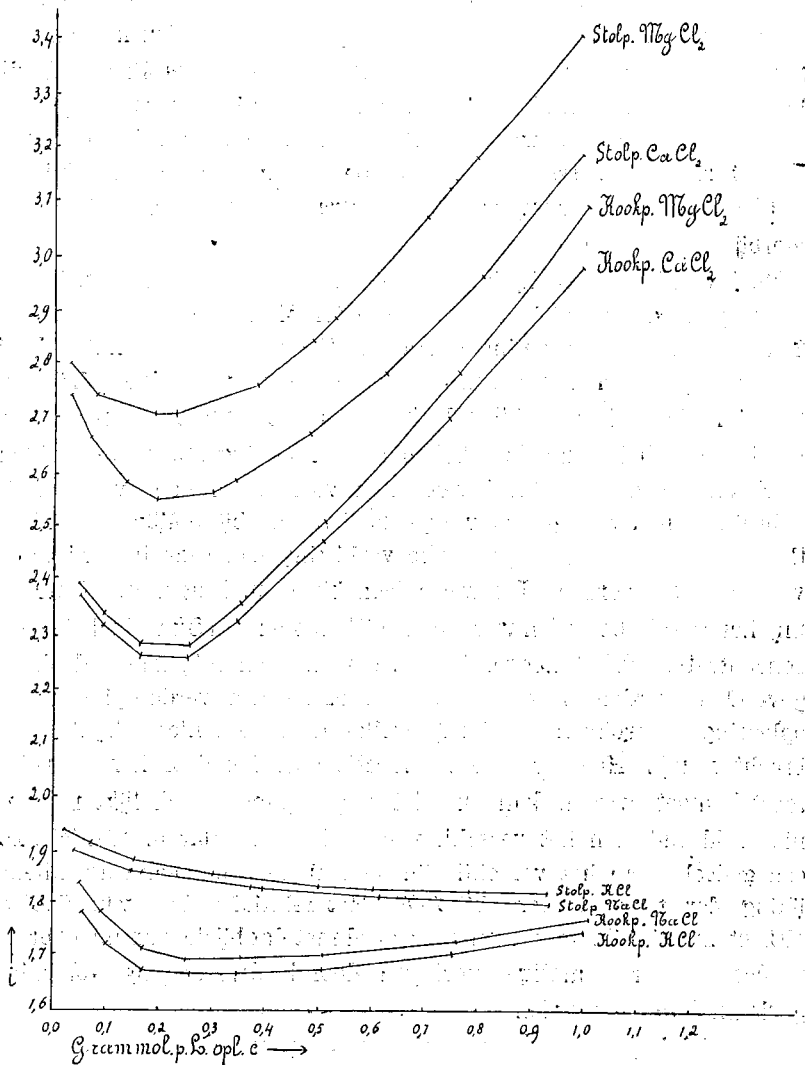


Fig. 5.

Alle curven vertoonen een minimum, behalve die van $NaCl$ en KCl voor het stolpunt. Voor het kookpunt is het minimum van deze beide zouten minder sterk uitgedrukt dan van $MgCl_2$ en $CaCl_2$. Voor

het stolpunt vallen de minima ongeveer bij $c = 0.2$, terwijl zij voor het kookpunt iets hooger n.l. ongeveer bij $c = 0.25$ vallen.

De curven van $MgCl_2$ vallen steeds hooger dan de overeenkomstige van $CaCl_2$, hoewel uit de Δ -bepalingen gebleken is, dat $CaCl_2$ steeds sterker geïoniseerd is dan $MgCl_2$. Ook de curve van $NaCl$ voor het kookpunt valt hooger dan die van KCl , hoewel KCl volgens de Δ -bepalingen sterker geïoniseerd is.

Voor het stolpunt echter is het gedrag van $NaCl$ en KCl andersom.

In de volgende tabel vindt men onder i de uit Δ berekende waarden en onder i' die welke uit deze figuur graphisch geïnterpoleerd werden uit stol- en kookpunt bij overeenkomstige concentraties.

Interpolatie
van i' .

c	i bij 0°	i' uit stolp.	$i' - i$	i bij 100°	i' uit kookp.	$i' - i$
<i>Natriumchloride.</i>				<i>Natriumchloride.</i>		
1.000	1.719	1.795	0.076 ↑	1.609	1.764	0.155 ↑
0.750	1.742	1.807	0.065 ↑	1.642	1.725	0.083 ↑
0.500	1.766	1.821	0.055 ↑	1.674	1.697	0.023 ↓
0.250	1.806	1.846	0.040 ↑	1.724	1.687	-0.037 ↓
0.100	1.858	1.884	0.026 ↑	1.787	1.776	-0.011 ↓
0.050	1.892	1.905	0.013 ↑	1.831	1.840	0.009 ↓
<i>Kaliumchloride.</i>				<i>Kaliumchloride.</i>		
1.000	1.777	1.816	0.039 ↑	1.670	1.748	0.078 ↑
0.750	1.798	1.823	0.030 ↑	1.695	1.702	0.007 ↑
0.500	1.809	1.837	0.028 ↑	1.720	1.674	-0.046 ↓
0.250	1.837	1.869	0.032 ↑	1.769	1.665	-0.104 ↓
0.100	1.871	1.906	0.035 ↑	1.826	1.723	-0.103 ↓
0.050	1.895	1.928	0.033 ↑	1.863	1.748	-0.079 ↓
<i>Magnesiumchloride.</i>				<i>Magnesiumchloride.</i>		
1.000	2.055	3.485	1.430 ↑	1.886	3.094	1.208 ↑
0.750	2.125	3.140	1.015 ↑	1.984	2.773	0.789 ↑
0.500	2.195	2.858	0.663 ↑	2.082	2.498	0.416 ↑
0.250	2.330	2.718	0.388 ↑	2.245	2.282	0.037 ↑
0.100	2.497	2.736	0.239 ↑	2.423	2.338	-0.085 ↓
0.050	2.620	2.780	0.160 ↑	2.546	2.390	-0.156 ↓
<i>Calciumchloride.</i>				<i>Calciumchloride.</i>		
1.000	2.113	3.195	1.082 ↑	1.936	3.006	1.070 ↑
0.750	2.176	2.913	0.737 ↑	2.033	2.719	0.686 ↑
0.500	2.239	2.684	0.445 ↑	2.131	2.470	0.339 ↑
0.250	2.357	2.562	0.205 ↑	2.279	2.264	-0.015 ↓
0.100	2.504	2.632	0.128 ↑	2.452	2.318	-0.134 ↓
0.050	2.611	2.710	0.099 ↑	2.567	2.373	-0.194 ↓

In deze tabel is de derde decimaal van i zeer onzeker tengevolge van onvermijdelijke fouten bij de interpolatie in dergelijke sterk gebogen curven; vooral zal dit bij de kleine concentraties het geval zijn,

Verge-
lijking van
 i en i' .

waar de kromming der curven het sterkst is en de meting der betreffende grootheden reeds aan grootere procentische fouten onderhevig is. Tevens zijn de absolute waarden van i tamelijk onzeker, daar in de berekening ervan constanten zijn gebruikt, die niet voor directe meting vatbaar zijn. Zoo is de berekening van A_{∞} vrij willekeurig. Ook de moleculaire constanten bij stolpunt- en kookpuntbepalingen zijn slechts theoretisch benaderd, daar de directe bepaling met behulp van niet-electrolyten aan dezelfde storende invloeden onderhevig zijn, als hier het geval was (hydratatie en afwijking der gaswetten).

De betrekkelijke waarden van i in elke reeks, die langs een zelfden weg berekend zijn, zullen echter wel juist zijn, wanneer ik bij de boven beschreven experimenten niet gefaald heb. Zoo zullen ook de veranderingen in de verschillen $i' - i$ in dezelfde richting verlopen, wanneer men bovengenoemde benaderde constanten een weinig anders kiest, al kan het wel zijn dat hun absolute waarde, dus ook het teeken, dan verandert.

Overigens zijn de uitkomsten in deze tabel geheel in overeenstemming met wat uit het betoog in de inleiding over den invloed der hydratatie en der afwijking der gaswetten te verwachten was:

Toetsing
der theorie.

Bij lage temperatuur zijn alle waarden van i' , uit het stolpunt berekend, grooter dan die van i uit A en dit verschil is bij de hoge concentraties grooter dan bij de kleine. Vooral bij sterk gehydrateerde zouten, zooals $MgCl_2$ en $CaCl_2$, is dit zeer sterk het geval. Bij KCl doen zich kleine schommelingen van $i' - i$ voor, welke echter binnen de experimenteele fouten liggen en dus niet in aanmerking behoeven genomen te worden. Bij NaCl is de toename van $i' - i$ met de concentratie zeer beslist, waaruit men mag concluderen, dat de deeltjes in de oplossing hier sterker gehydrateerd zijn dan bij KCl.

De invloed der factoren a en b der gaswetten doet zich hier niet duidelijk voor, daar $i' - i$ nooit negatief wordt, wat alleen het gevolg zou kunnen zijn van de omstandigheid, dat a de overhand kreeg. Toch is er wel iets van te bespeuren, wanneer men let op de afname van $i' - i$ bij NaCl voor de concentraties 1.000, 0.500 en 0.250 en die bij $MgCl_2$ voor dezelfde concentraties. Het blijkt n.l. dat deze afname bij $MgCl_2$ proportioneel veel sterker is dan bij NaCl. Hieruit zou volgen, dat de factor b , die een invloed in denzelfden zin als de hydratatie uitoefent, bij geconcentreerde oplossingen van $MgCl_2$ de overhand krijgt en die bij meer verdunde oplossingen weer verliest, terwijl bij NaCl de afname van $i' - i$ met de verdunning hoofdzakelijk op rekening van a en van de hydratatie komt, welke factoren elkaar

tegenwerken. Dit verschil in gedrag tusschen NaCl en MgCl_2 is ook te verwachten, daar in MgCl_2 -oplossingen een grootere osmotische druk heerscht dan in overeenkomstige NaCl -oplossingen door het grootere aantal ionen bij MgCl_2 . Bij dit zout zal dus de factor b eerder invloed uitoefenen dan bij NaCl . Ook bij het minder gehydrateerde maar sterker geïoniseerde CaCl_2 is een dergelijke invloed te bespeuren als bij MgCl_2 .

Bij hooge temperatuur wordt het verschil $i' - i$ bij alle zouten soms negatief, d. w. z. daar krijgt de invloed van a de overhand. Bij NaCl en KCl treedt een minimum waarde van $i' - i$ op. Bij groote verdunningen begint de hydratatie dus weer de overhand te verkrijgen, evenals dit bij zeer hooge concentraties het geval was, maar hier waarschijnlijk geholpen door b . Bij NaCl wordt $i' - i$ bij de grootste verdunning zwak positief, terwijl bij KCl $i' - i$ dan nog negatief blijft. Dit is weer in overeenstemming met wat we verwachten kunnen uit de grootere hydratatie van NaCl , waardoor $i' - i$ positief zou worden, en uit de sterkere ionisatie van KCl , waardoor a dit verschil weer negatief zou maken.

Bij MgCl_2 en CaCl_2 bij hooge temperatuur neemt de absolute waarde van $i' - i$ steeds met de verdunning af, zooals te verwachten is uit de afname van den invloed der hydratatie en van b , en uit de toename van den invloed van a , waardoor $i' - i$ zelfs vrij sterk negatief wordt.

Ten slotte wil ik nog opmerken, dat om volkomen vergelijkbare uitkomsten te verkrijgen, men de waarden van i uit Δ niet bij 0° en bij 100° moest berekenen, maar bij de stol- en kooktemperaturen der oplossingen. Daardoor zouden de waarden van deze i bij lage temperatuur iets grooter, en die bij hooge temperatuur iets kleiner worden, daar i met stijgende temperatuur afneemt. De verschillen $i' - i$ zouden dan iets kleiner worden bij lage temperatuur en iets grooter bij hooge temperatuur, voor zoover ze daar positief zijn.

Deze correctie van i zou echter hoogstens van invloed op de derde decimaal kunnen zijn, wanneer men aanneemt, dat de invloed van de temperatuur op i onder 0° en boven 100° dezelfde is als tusschen 0° en 100° . Gelet op de groote experimenteele moeilijkheden, die dergelijke bepalingen van Δ bij stol- en kookpunten der oplossingen meebrengen, ligt het voor de hand deze correctie niet aan te brengen.

Een andere methode om de waarden van i' te vinden, die dezelfde uitkomsten zou moeten opleveren als die der stol- en kookpuntsbepalingen, is de meting der verzadigde dampspanningen der zoutoplossingen bij 0° en bij 100° . Ondanks uitvoerige en tijdroovende

Nabe-
trachtungen.

proefnemingen is het mij niet mogen gelukken langs dezen weg uitkomsten te verkrijgen, die eenzelfde orde van nauwkeurigheid bezaten, als de hier meegedeelden. Gewoonlijk kon i' slechts tot op één decimaal nauwkeurig berekend worden, zoodat een vergelijking der verschillen met i uit Δ voor dampspanningsbepalingen geen zin heeft. Als resultaat wil ik alleen mededeelen, dat voorzoover de nauwkeurigheid gaat, de waarden van i' uit de dampspanning berekend, overeenstemden met de hier vermelde waarden van i .

Wat betreft de directe metingen van den osmotischen druk lijken mij deze soort van bepalingen nog veel minder geschikt om de waarden van i' te contrôleren.

Overzicht.

De ionisatiegraad in een aantal oplossingen van NaCl, KCl, MgCl₂ en CaCl₂ werd bij 0° en bij 100° bepaald door meting van Δ . (Aequivalent-geleidingsvermogen).

De irrationaliteitscoëfficiënt i' dezer zouten werd bepaald door meting der stolpuntsdaling en der kookpuntsverhooging van een aantal andere oplossingen dezer zouten.

Door graphische interpolatie werd deze laatste grootheid benaderd bij dezelfde concentraties, als waarbij Δ gemeten was.

De uit den ionisatiegraad berekende waarden van i werden vergeleken met de overeenkomstige waarden van i' uit de dynamische metingen.

De hierbij optredende verschillen van i en i' konden verklaard worden door het aannemen van :

- 1°. Een toenemende hydratatie der zouten in de volgorde: KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂,
- 2°. Een toename der hydratatie bij dalende temperatuur,
- 3°. Een afwijking van de ideale gaswetten voor den osmotischen druk en daarmee van de wetten van RAOULT voor stolpuntsdaling en kookpuntsverhooging van oplossingen, zooals die uit de factoren a en b in de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS te verwachten is.

Chem. Lab. Rijks-H. B. S., 's *Hertogenbosch*, Dec. 1914.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Vergadering van 30 Januari 1915.

ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN. „*De Allotropie van Kadmium V.*”

De overgangswarmte $\text{Cd-}\alpha \rightleftharpoons \text{Cd-}\gamma$ werd als volgt bepaald. Bij verschillende temperaturen werd de E. K. bepaald van cellen, opgebouwd volgens het schema: $\text{Cd} | \text{onverz. CdSO}_4\text{-opl.} | \text{Cd-amalgaam } 8\%$, zoowel voor het geval van α -, als van γ -Cd (van het laatste met gebruikmaking van de bepalingen van HULETT, zie Versl. 23, 60). Uit de waarden voor de E. K. en de temperatuurcoëfficiënt der E. K. van een α - en een γ -cel bij bepaalde temperatuur laat zich, met behulp van de vergelijking van GIBBS—VON HELMHOLTZ, de overgangswarmte bij die temperatuur berekenen. Zoo werd gevonden, dat bij 18° door de overgang $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ per gramatoom 739 gramcalorieën geabsorbeerd worden.

Uit de bepalingen wordt tevens afgeleid, dat het metastabiele overgangspunt $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ bij $94^\circ.8$ ligt.

ADA PRINS. „*Over het optreden van kritische eindpunten in het systeem aethaan-naphtaline.*”

Het stelsel aether-alizarine vertoont twee kritische eindpunten, is echter niet nauwkeurig te onderzoeken.

Bij aether-hexachloorbenzol treedt geen kritisch eindpunt op, evenmin bij hexaan-anthrachinon. Bij aether-isophtaalzuur kon slechts één dergelijk punt bepaald worden, evenzoo bij naphtaline- CO_2 en bij diphenyl- CO_2 . Bij aethaan-naphtaline werd een bevestiging gevonden van de door BÜCHNER voor systemen met beperkte mengbaarheid gegeven beschouwingen, en kon de aanwezigheid van twee kritische eindpunten geconstateerd worden.

Het tweede punt werd niet direct waargenomen; maar uit de waargenomen verschijnselen wordt afgeleid, dat het bij $57^\circ.4$ en 124.8 atm. ligt bij een samenstelling tusschen 20 en 25 mol. % naphtaline. De pT-figuur van het systeem werd gedeeltelijk bepaald. J. J. P.

Boekaankondigingen.

Dr. OSKAR NAGEL, Die Romantik der Chemie. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart; 5e Auflage, 87 pp., M. 1.—.

Een niet onaardig geschreven boekje, dat echter met romantiek weinig te maken heeft. De geschiedenis der chemie telt romantische bladzijden genoeg, dat men van chemische romantiek kan spreken. Hier vinden we echter in hoofdzaak mededeelingen over den geweldigen omvang, dien de chemische industrie heeft aangenomen en de leek, die het leest, zal wel getroffen worden door het aantal millioenen kilogrammen dat er in voorkomt. Interessant is de volgende passage uit de „Notiz” die er bijgevoegd is:

„Wenn nicht durch einen chemischen Prozess die Gewinnung und Härtung „des Stahles möglich wäre, hätten wir nicht die gewaltigen Geschütze, „denen wir schon so grosse Erfolge im heutigen Krieg verdanken, und ohne „die Erfindung der Sprengmittel von fabelhafter Gewalt hätten wir nicht „die furchtbaren Geschosse dazu.” W. E. v. W.

Die Chemie der hydraulischen Bindemittel, von Dr. H. KÜHL und Dr. W. KNOTHE. Wesen und Herstellung der hydraul. Bindemittel. Leipzig, S. HIRZEL, 1915, 326 pp., 51 afb., prijs M. 13.—.

Het werken met hydraulische mortel vormt een typisch voorbeeld van een bedrijf, waar sinds den Romeinschen tijd voortreffelijke resultaten mee bereikt zijn, en dit langs velerlei weg, hoewel het eerst sinds het midden der vorige eeuw, na de ontdekking van het Portland-cement, het stadium der empirie te boven kwam, en zich de resultaten van wetenschappelijk onderzoek ten nutte maakte.

Dit onderzoek kwam wederom zelf pas tot zijn volle recht, toen de resultaten van het standpunt der physische chemie overzien konden worden.

De schrijvers van bovengenoemd werk, die als „Inhaber” resp. assistent aan het cement- en mortel-laboratorium dat WILHELM MICHAELIS' naam voert, eene reputatie hebben op te houden, hebben, een kritische samenvatting van onze kennis der hydraulische bindmiddelen willende geven, zooals die blijkt uit de uitgebreide, maar zeer verspreid voorkomende litteratuur der laatste jaren, deze tevens uitgebreid tot een bespreking van een aantal der chemische vraagstukken, die zich bij de bestudeering van eigenschappen en bereiding der hydraulische bindmiddelen voordoen. Blijkens den ondertitel „Wesen und Herstellung” bleef het verhardingsproces onbesproken; toch zal ook hierop voor den lezer van het besproken werk eenig nieuw licht kunnen vallen.

Het technisch gedeelte werd slechts in zooverre besproken, als dit van wetenschappelijk belang scheen; zoo zijn de verschillende oven-typen voor het branden van Portland-cement besproken bij de chemie en de thermo-chemie van het proces van branden, waaraan twee hoofdstukken zijn gewijd. Analyses en methoden van onderzoek bleven achterwege.

In den eersten „Abschnitt” worden definities gegeven en algemeene

besprekingen, benevens verschillende proeven van systematische indeeling der producten, naar samenstelling, gedrag, fabricatie enz.

De volgende afdeeling behandelt de, niet tot sinterens toe gebrande, cement-soorten: klei-houdende kalksteen, waarvan zoowel het branden als het blusschen wordt nagegaan. Speciaal voor het proces van branden blijkt hier weer, dat de practijk de theorie verre vooruit is.

De derde en vierde afdeeling bespreken de boven de sinteringstemperatuur gebrande producten: *Portland-cement* in ruimeren zin, de derde „wetenschappelijk”, de vierde „technisch”, onder het hierboven gemaakte voorbehoud voor die uitdrukking. Het wetenschappelijk gedeelte begint met een bespreking der beginselen van chemische kinetika en statika, kristal-optika en het grafisch voorstellen van de uitkomsten van het onderzoek, wat als inleiding dient tot het ternaire systeem kalk-kiezelzuur-aluinaarde, voorafgegaan door de respectieve binaire systemen. Hierop volgt de beschouwing van de gebrande Portland-cement-steen, als resultaat van microscopisch onderzoek, en een bespreking van het ontstaan der aanwezige mineralen in den steen. Het technisch deel gaat uit van de normen, die op grond van practische ervaring aan Portland-cement gesteld waren, en die op de bereiding en de technische eigenschappen betrekking hadden. Hier komt de bereiding van het te branden materiaal, het proces van branden zelve, en de ovens daarvoor, alsmede het behandelen van den steen en 't gemalen product, en wat bij het bewaren daarvan komt kijken, ter sprake.

Ten slotte worden als „latent hydraulische” stoffen puzzolaan- en slakken-cement uitvoerig besproken; het laatste blijkt van uitnemend belang voor de verwerking van basische hoogovenslakken. Ook hier een wetenschappelijke en een technische bespreking.

Waar zuiver technische werken, die over bereiding en onderzoek van bouwstoffen handelen, of een werk als dat van VAN DER KLOES, of wel de practijk zelve, aanleiding tot verder vragen of verder onderzoek opleveren, zal het besproken werk, zoo al niet steeds een antwoord, dan toch een gemakkelijke oriëntering en veelal een richtsnoer voor eigen onderzoek geven. Iederen chemicus, die met het bouwbedrijf als adviseur in aanraking komt, evenals menigen fabrikant, zij dit boek aanbevolen. A. J. C. D. W.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Universiteit van Amsterdam is cum laude bevorderd tot doctor in de scheikunde op proefschrift „L'opalescence critique, théorie et expériments” de Heer F. ZERNIKE, geboren te Amsterdam.

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraalexamen scheikunde de Heer R. F. A. MEES.

Op 13 Februari heeft Dr. J. W. DOYER Jzn., die op 1 December 1914 wegens gezondheidsredenen was afgetreden als directeur der G. H. B. S. met

5-j. c. te Utrecht, afscheid genomen van zijn leerlingen. De plechtigheid droeg met het oog op Dr. Doyen's gezondheidstoestand een eenvoudig karakter.

* *

De Nederlandsche Melkhygiënische Vereeniging zal den 18^{den} Maart een algemeene vergadering houden te Amsterdam.

* *

Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap. In de vergadering van 19 Januari j.l. sprak de Heer P. E. VERKADE, scheik. ing., over „het meten van verbrandingswarmten en het verband tusschen verbrandingswarmte en constitutie bij organische verbindingen”. In de vergadering van 5 Februari sprak de Heer A. KOREVAAR, scheik. ing., over „inleiding tot de physiologische beschouwing van den wil”.

Op Dinsdag 2 Maart a.s. zal Dr. C. J. VAN NIEUWENBURG, scheik. ing., een voordracht houden over „beschouwingen naar aanleiding van het vraagstuk van de realiteit en de telling van moleculen”.

* *

De Febr.-aflevering van „Vooruitgang van de techniek en chemie der Suikerindustrie” bevat o. a. een artikel over „het nuttig effect van de zwavel bij de diksap- en stroopsulfatie” van de hand der Redactie.

* *

In de Februari-aflevering van het Tijdschr. der Maatsch. van Nijverheid publiceert de Heer D. STAVORINUS een mededeeling over vlamlooze oppervlakteverbranding en haar technische toepassingen.

* *

In dezelfde aflevering vermeldt de Heer J. M. STEFFELAAR, w. e. i., ingenieur bij den Octrooiraad, de eischen, waaraan een octrooiaanvraag in Nederland moet voldoen, terwijl de Heer A. C. GEBHARD, octrooibezorger, op het nut wijst van boekjes als de „Abridgments of Specifications in Classes”, uitgegeven door het Britsche „Patent Office”, welke den verkorten inhoud weergeven van de uitvindingen in een bepaalde klasse gedurende een bepaalde reeks van jaren gedaan en waarop in Engeland octrooi is verleend. Hij spreekt tevens de hoop uit, dat binnen niet te langen tijd in de bibliotheek van den Octrooiraad de octrooischriften der voornaamste landen klasse- en groepsgewijze ook voor het publiek ter inzage zullen zijn.

* *

In de „N.R.Ct.” wijst Prof. ERNST COHEN er op, dat reeds in Augustus van het vorige jaar de Heer J. J. HOFMAN, voorzitter der Nederl. Maatsch. t. bevord. der Pharmacie, en hijzelf, als voorzitter der Nederl. Chem. Ver., een bespreking hebben gehouden met den toenmaligen Minister van L., N. en H., waarin o. a. op de wenschelijkheid werd gewezen van de jodiumfabrikatie hier te lande uit koperjoduur, in Nederl. Indië gewonnen.

Eenige weken later mochten zij van den Minister van Koloniën bericht ontvangen, dat de noodige stappen in de aangegeven richting waren gedaan. Vergelijk de mededeeling in de vorige aflevering (blz. 165), waaraan had kunnen worden toegevoegd, dat ook de Rijksnijverheidsconsulent de Heer H. F. TILLEMA, eveneens (doch later) der Regeering in deze van advies heeft gediend.

* *

„Handelsberichten” van 18 Febr. bevat een vervolg op de adreslijst der steenfabrieken in Nederland.

* *

„Teysmannia” (afl. 10 van jaarg. 25) bevat o. a. een lezenswaardig verslag van het Rubbercongres, dat in October 1914 te Batavia is gehouden. Het is geschreven door Dr. J. J. B. DEUSS.

Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS schrijft in „De Suikerindustrie” (Febr. 1915) over de bereiding van witte suiker uit rietsap in vroegere tijden.

In dezelfde aflevering is opgenomen de voordracht, door Prof. HONDIUS BOLDINGH op 9 Februari 1915 gehouden over „Colloïden in de Suikertechniek” voor den Bond van Oud-leerlingen der School voor Suikerindustrie.

Verbod van uitvoer uit Frankrijk. Bij Presid. Besl. van 4 Febr. is de uitvoer uit Frankrijk verboden van o. a. de volgende artikelen: melkzuur; cachou, ruw; celluloid, ruw, in blokken, bladen, staven, buizen, stokken, afval; codeïne; calciumcyaanamide; digitaline; emetine; kinine-extracten; knakwik; grafiet; residu-olie van alcoholdestillatie; plantaardige oliën en walvischtraan; melasse; ertsen van molybdeen; titaan en vanadium; morphine; oleo-margarine e. d. artikelen; aluminium; paraffine; natriumperoxyde; phosphor; pijnboomen- en dennenhars; salol; ammoniumzouten; kopersulfaat en andere koperverbindingen; infusoriënaarde; trioxymethyleen.

Leidsche Chemische Kring. Vergadering van 12 Januari 1915. Dr. D. H. WESTER sprak in de eerste plaats over de ureumbepaling met behulp van urease. Een paar oudere methoden, die weinig meer gebruikt worden zijn die van BUNSEN, waarbij ureum door toevoeging van NH_3 en $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in BaCO_3 wordt omgezet, dat verzameld en gewogen wordt, en die van LIEBIG, waarbij de ureumhoudende oplossing met necurintraat tot een blijvende troebeling getitreerd wordt.

Gebruikelijker, maar tijdroovend is de methode van PFLÜGER-BLEIBTREU, die de N-houdende stoffen, behalve ureum, door fosforwolframzuur laten neerslaan en dan ureum op vrij omslachtige wijze volgens KJELDAHL bepalen.

Van praktische beteekenis in apotheek en ziekenhuis echter zijn voornamelijk de broomloogmethoden. Deze berusten op de eigenschap, dat ureum door een alkalische broomoplossing (NaBrO) tot CO_2 , H_2O en N geoxydeerd wordt. De stikstof wordt volumetrisch bepaald.

Voor de uitvoering zijn talrijke toestellen geconstrueerd, waaronder misschien wel de bekendste de azotometer van KNOP en de urometer van Yvon. Bovenal de laatste heeft wegens zijn eenvoudige constructie veel boven zijn concurrenten voor. De correctie voor druk en temperatuur wordt gewoonlijk ontgaan, door onder dezelfde omstandigheden de bepaling met een ureumoplossing van bekende sterkte te herhalen.

In de laatste maanden wordt voornamelijk in de medische vakbladen de urease-methode druk besproken. Urease is een enzym voorkomende in soja boonen; het zet ureum om in NH_3 en CO_2 . Deze werkwijze, die vooral voor seriebepalingen, groote voordeelen zou bezitten, werd door den Heer SCHRIM, gemeente-apotheker te den Haag, en spreker op haar bruikbaarheid nagegaan. Bij de door hen gevolgde methode wordt bovengenoemde

ammonia opgevangen in $\frac{n}{2}$ HCl en door terugtitratie bepaald. De ondervindingen door genoemde onderzoekers opgedaan, waren zeer onbevredigend. Hoewel de aangegeven werkwijze nauwkeurig werd nagevolgd, gaven controle-proeven met bekende ureum-oplossingen onjuiste en onderling zeer afwijkende resultaten. Misschien bestaat er aanleiding de resultaten van dit loopende onderzoek later te publiceren. Ten slotte deelde spreker merkwaardigheidshalve nog mee, dat zich in Tokio een M^l. gevormd heeft, die de urine aan de huizen laat ophalen en er met behulp van urease NH_3 uit bereidt.

Het tweede onderwerp, door spreker aan de orde gesteld, was het aantoonen van suikersoorten naast elkaar. In 't bijzonder de phytochemicus staat dikwijls voor dit moeilijke probleem. We hebben suiker-reakties genoeg — en daaronder zeer fraaie — maar zoodra men met

mengsels te doen heeft, zooals dikwijls bij onderzoek van plantenstoffen voorkomen, laten vele ons in den steek. Een reactie, die ook onder de laatste omstandigheden betrouwbaar blijkt, is dus van groote waarde. Daartoe behoort de reactie, die spreker wilde demonstreeren, de reactie van Prof. ROSENTHALER op methylpentosen m. b. v. aceton en zoutzuur van 37%, waarbij een diep rood-violette kleurstof gevormd wordt met een karakteristieke absorptie-band. Een gele kleurstof, door spreker uit Indisch bladmateriaal afgescheiden, bleek een glycoside te zijn. Voor onderzoek op galactose (slijm-zuurreactie) was de voorloopig afgescheiden suikermassa niet voldoende. De gistproef viel negatief uit, zoodat andere hexosen niet aanwezig zijn. (Intusschen moet spreker deze proef nog herhalen, daar hem uit een recente publicatie van KUENY gebleken is, dat sporen Ba-zout gisting kunnen verhinderen; ook spreker heeft bij zijn proeven met BaCO_3 gewerkt). Pentosen konden op de gebruikelijke wijze worden aangetoond n.l. door de kleurreacties met orcin, phloroglucin enz.; de afsplitsing van furfural enz. Daarbij kon naast furfural methylfurfural worden opgespoord, hetgeen op de aanwezigheid van methylpentose wijst. Ook volgens ROSENTHALER kon de methylpentose en daarnaast pentose (arabinese) m.b.v. parabroomphenylhydrazin worden aangetoond.

Bij de controleacties met zuivere suikers bleek de bijzondere waarde van de reactie van ROSENTHALER, ook door v. d. HAAR geconstateerd. Spreker vertoonde de reactie met een mengsel van glucose arabinose en hetzelfde mengsel + rhamnose; de eerste proef bleef kleurloos, de tweede werd donker-violet gekleurd.

Over de voordracht van Dr. W. STORTENBEKER, „synthetische edelsteenen“, zal eerstdaags een mededeeling in dit Weekblad worden opgenomen.

* * *

Loommaterialen uit de Nederlandsche koloniën. In „Handelsberichten“ No. 403, blz. 637, werd reeds gewezen op de in onze koloniën voorkomende gambier en divi-divi, als materialen, die geschikt zijn den looier in staat te stellen zijn bedrijf gaande te houden.

Was toch vóór het uitvoerverbod, door de Britsche regeering op 5 December j.l. uitgevaardigd voor loomaterialen, de aanvoer uit Groot-Britannië al ongeregeld, hij is er sedert niet op verbeterd. Wel wordt onder omstandigheden toegestaan enkele looistoffen, als mimosa en extracten van myrobalanen en quebracho, uit te voeren, maar de aanvoer van de extracten is traag. Naast een verhoogd gebruik door Groot-Britannië en zijne bondgenooten, waardoor voor uitvoer slechts weinig ter beschikking overblijft, zijn nog andere factoren in het spel, waaronder de toestand in Zuid-Amerika in de eerste plaats genoemd dient te worden. De verscheping van quebracho van Zuid-Amerika is in de war door gebrek aan scheepsruimte en ook draagt de ongunstige toestand van de geldmarkt het zijne er toe.

Andere Amerikaansche looextracten, zooals kastanje, eiken-, hemlock- en ook spruce-extract, komen de Nederlandsche lederindustrie te hulp; door de hooge vracht- en assurantiecosten zijn ook deze niet goedkoop. De prijs is echter een punt van bijkomenden aard; hoofdzaak is om aan de vraag naar leder te kunnen voldoen. Het al of niet kunnen voorzien in de behoeften aan leder zal dan ook in de naaste toekomst in hoofdzaak afhangen van een voldoende aanvoer van looistoffen. Om dien te verzekeren zal men alle hulpbronnen moeten aanwenden. De looier zal van zijn kant zijn conservatisme, zijne gehechtheid aan bepaalde materialen moeten laten varen en niet de steeds gebruikte grondstoffen blijven verlangen, maar hij zal moeten werken met wat hem aangeboden wordt. Het is daarom, dat in de bovengenoemde mededeeling gewezen werd op divi-divi en gambier, die beide hier te lande aanwezig zijn. De vraag naar deze producten was tot nu toe gering.

Een ander product, waarop thans de aandacht gevestigd wordt, is het nieuwe loomateriaal „Guara“, afkomstig uit Curaçao.

Omtrent dit product is reeds vanwege het Rijksproefstation eene mededeeling verschenen in het Technisch Bijblad No. 49 der „Nederlandsche Lederindustrie“ (1912). Het komt in den handel voor als lichtbruin poeder. Het is eene vruchtenlooistof, die, blijkens reeds vroeger uitgevoerde onderzoeken, behoort tot de divi-divi-groep. Tegenover divi-divi heeft het

verschillende voordeelen: Het is een poeder, dat blijkbaar verkregen is door het malen der vrucht na verwijdering van zaadkorrels en vruchthulzen, waardoor een gelijkmatig product verkregen wordt. Dit is dan ook de reden, dat het minder aanleiding zal geven tot vlekken op het leder dan divi-divi. Volgens ERTNER zou het uitstekend geschikt zijn ter toevoeging aan fichtenschors. Guara heeft met de andere divi-divi-achtige looimaterialen gemeen, dat het gemakkelijk bloem vormt en de met Guara bereide vochten gemakkelijk verzuren.

De kleur van de looistof uit Guara is bijzonder fraai. Het looistofgehalte varieert tusschen 45 en 55 %. In de literatuur komen zelfs analyses voor van dit materiaal met een nog hooger looistofgehalte.

Het verdient aanbeveling om het in combinatie met andere looistoffen te gebruiken, evenals bij divi-divi beschreven is. Het is toegepast o. a. bij de overleerbereiding, maar ook voor de zoollerlooierij zal het, daar het eene bloemgevende looistof is, goede diensten kunnen bewijzen.

Ook kan uit Curaçao een vast mangrove-extract van goede hoedanigheid hier te lande ingevoerd worden.

Over dit materiaal behoeft niet verder uitgeweid te worden, daar het genoeg bekend is. In combinatie met gele looistoffen, als gambier, guara, divi-divi, myrobalanen e. d., kan hiermede een leder van zeer goede kleur en kwaliteit worden bereid.

Ook mangrove-schors, uit Nederlandsch-Indië, kan direct geïmporteerd worden.

Adressen van import-firma's en handelaars worden door den Voorlichtingsdienst op verzoek aan belanghebbenden medegedeeld.

(Mededeeling van het Rijksproefstation en den Voorlichtingsdienst ten bate der Leder-industrie te Waalwijk).

Vraag en aanbod (Gratis).

Te koop gevraagd :

aceton-olie †
ammoniak (vloei-, watervrij) †
aniline (zie adv.) †
antimoon †
antimoonoxyde (96-98 proc.) †
antipyrine †
arachide-olie †
aspirine †
bariumcarbonaat
bismuthzouten †
bloedloozout †
bruinsteen †
cajaputolie †
caseïne †
cobaltoxyde
cocosolie †
cocosstearine †
codeïne †
codeïne-zouten †
colophonium †
copal †
eikelmeel †
eikenschors of -extract †
damarhars †
dimethylaniline (zie adv.)
gaduoel †
grafiet †
harslijm †
harsmelk †

harszeep †
hexamethyleentetramine †
houtteer †
indigo (kunstm.) †
kaliumchromaat †
kalksteen †
kamfer †
kastanje-extract †
katoenolie †
kippeneiwit (droog) †
lanoline †
loodacetaat (Ned. fabr.) †
lijnolie †
magnesiumperoxyde †
methylnalcohol †
mimosaschors of -extract †
morphinezouten †
myrrhe †
natriumacetaat †
natriumsalicylaat
palmpittenolie †
paranitrosodimethylaniline
(zie adv.)
phosphorpentachloride (kleine
hoeveelh.)
quebracho-extract †
ricinusolie †
ricinuszuur †
runderklauwenolie †

salicylzuur (techn.) †
 seleen †
 sesamolie †
 soya-olie †
 storax †
 talk (gedenatureerd) †

terpentijnpasta †
 thermiet †
 tinoxide
 vaselinebriketten
 vischlijm †

Te koop aangeboden:

aluminiumhydroxyde †
 azijnzuur †
 bariumchloride †
 bariumhydroxyde †
 benzoëzuur †
 bestrijdingsmiddelen van planten-
 ziekten en veeziekten (zie adv.)
 brandspiritus (zie adv.)
 broomzouten †
 bijtende potasch †
 calciumbisulfiet †
 carbo animalis puriss. (zie adv.)
 carbolineum †
 chemikaliën voor analytische, medi-
 sche en techn. doeleinden (zie adv.)
 chloorkalk †
 chroomaluin †
 creoline †
 cyaankalium †
 formaldehyd †
 galnoten †
 glauberzout †
 gom sandrac †
 hars (Amerikaansche) †
 jodium †
 jodoform †
 kaliumbichromaat †
 kaliumbromide †
 kaliumchloraat †
 kaliumjodide †
 kaliumpermanganaat †
 kaliumsalpeter †
 karwijzaadolie †
 kinine †
 koolteer †

kopervitriool †
 kwik †
 kwikzouten †
 magnesiumcarbonaat †
 marmerkalkverhardingspoeder (zie
 adv.)
 melkzuur †
 mierenzuur †
 natriumbenzoaat
 natriumbichromaat †
 natriumchloraat †
 natriumcitraat
 natriumhyposulfiet †
 natriumjodide
 natriumnitriet †
 natriumsulfiet †
 oxaalzuur †
 pepton sicc. puriss (zie adv.)
 platina (zie adv.)
 potasch †
 reagentia (zie adv.)
 salpeterzuur (zie adv.)
 spiritus (zie adv.)
 stijfsel (oplosb.) †
 tetrachloorkoolstof †
 titreervloeistoffen (zie adv.)
 watergasteer †
 wijnsteenzuur †
 ijzerchloride †
 ijzersulfaat †
 zilvernitraat †
 zilverbzouten (andere) †
 zoutzuur (zie adv.)
 zwavelzuur (zie adv.)

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

Zie verder (Chem. Weekbl., 1914, 950) de mededeeling betreffende het register der producten onzer chemische fabrieken (dat in het Chem. Jaarb. 1915-16 zal worden opgenomen) en ook de advertenties in deze aflevering.

Brieven (met ingesloten porto) aan den Redacteur te zenden.

* * *

In de rubriek „Vraag en aanbod” worden alleen de namen der gevraagde of aangeboden stoffen opgenomen, niet de hoeveelheden en prijzen. Voor de vermelding van deze laatste bieden de advertentieblad zijden gelegenheid.

* * *

Aanbiedingen en aanvragen, die niet door den redacteur per brief zijn beantwoord, zijn doorgezonden aan aanvragers resp. aanbieders. Zij worden

R. te A. Zie H. LE CHATELIER, *La silice et les silicates*, Paris, 1914, 574 pp.

S. te D. Over de historische ontwikkeling van de verlichting door steenkoolgas vindt u o.a. een en ander in een verhandeling van W. J. LIBERTY in „*The Illuminating Engineer*” van April 1913, prijs 1 shilling (Athenaeum Press, 13 Bream's Buildings, London E. C.

V. D. V. te M. Zie bijv.: J. C. W. FRAZER, E. J. HOFFMAN and L. A. SCHOLL Jr., *A Laboratory Study of the Inflammability of Coal Dust*, 1913. Bull. 50, uitgegeven door het Bureau of Mines (Department of the Interior) te Washington (U. S. A.) en aldaar gratis verkrijgbaar.

De aandacht moge gevestigd worden op een advertentie in deze aflevering, waarbij iemand zich aanbiedt ter deelneming in een gevestigde chemische fabriek met zijn werkkraft en kapitaal.

Ook zij de aandacht gevestigd op de advertenties aangaande een chemisch leesgezelschap en logaritmen.

Indien iemand een ter bespreking aangevraagd boek niet binnen een paar dagen ontvangt, is dit een teken, dat het aan een ander is toegezonden. Een bijzonder bericht wordt dienaangaande niet verzonden.

Men wordt verzocht al hetgeen voor den druk bestemd is op één zijde van het papier te schrijven, liefst met de schrijfmachine (behalve formules). De voor den zetter vreemde woorden schrijve men, indien men de pen gebruikt, vooral duidelijk.

De post laat mededeelingen op de drukproef (behalve verzoek om revisie en toestemming tot afdrukken) niet toe, tenzij deze als brief is gefrankeerd.

Men ontvangt 25 afdrukjes gratis; grooter aantal, bedrukt omslag, beter papier (na opgaaf aan den drukker) op eigen kosten.

De Redactie-commissie adviseert over stukken grooter dan 8 blz. druks of met meer dan twee figuren, en beslist over polemische stukken.

Met „het bureau van dit blad” wordt bedoeld het bureau van den uitgever, niet dat van den redacteur.

Voor het gemak van hen, die nog op 't laatst een aanwijzing willen geven betreffende afdrukjes, enz., zij medegedeeld, dat de drukker van het Weekblad, de Heer C. DE BOER JR. te Helder, aan het telefoonnet is aangesloten (intercommunaal No. 50).

Reclames over het niet-ontvangen eener aflevering gelieve men te richten tot den uitgever, den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam.

niet, meer in de correspondentierubriek met de initialen der inzenders vermeld.

* *

Enkele inzenders worden hierbij herinnerd aan het verzoek *port o* (voor de te voeren correspondentie en voor de doorzending hunner brieven of afschriften van deze aan meer dan één aanvrager of aanbieder) te willen insluiten.

Ingekomen verhandelingen.

- N. SCHOORL, Vriespuntsbepaling in melk.
 N. SCHOORL, Lijking van den vriespuntsthermometer.
 D. J. VAN DER VEN, Verkleuringsverschijnselen bij paddestoelen.
 C. BLOMBERG, Complexe ionisaties IV: De aannahme der „dubbele complexen” toegepast op zouten van koper, zilver, cadmium, bismuth, ijzer, o. a. ter weerlegging van Kahlenberg's bezwaren tegen de ionentheorie.
 A. VOSMAER, Periodiek systeem en periodiciteit in eigenschappen.
 B. SJOLLEMA, De biochemisch belangrijke organische phosphorzuurverbindingen (slot).
 A. HUIZINGA en H. J. F. DE VRIES, Omzettingen van het zetmeel in aardappelen tijdens het drogen.
 W. JACOBS, Invloed van zouten op het evenwicht in het stelsel water-aceton.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- Verslag van den Keuringsdienst van voedings- en genotmiddelen te Helder over het jaar 1914.
 P. W. HOUTMAN, Beschrijving der grondsoorten van de terreinen in het rayon der onderafdeeling „Banjoemas”. Meded. v. h. Proefstation v. d. Java-suikerindustrie, V, 2.

Correspondentie.

R. te 's G. Dank voor uw opmerking, waarvan nota genomen zal worden. Ook door de correspondentierubriek wordt getracht de lezers met elkaar in aanraking te brengen. Het grootste gedeelte der correspondentie geschiedt echter per brief.

* *

J. te R. Omvangrijke verhandelingen kunnen slechts bij uitzondering worden opgenomen. De gemiddelde grootte eener aflevering bedraagt n.l. 20 blz. Wordt deze overschreden, dan moet of daarna een kleinere aflevering verschijnen, of van de begroting van uitgaven der Ned. Chem. Ver. worden afgeweken.

Zijn de verhandelingen korter dan 8 blz. druks, dan kan ook meer dan een per aflevering worden opgenomen, hetgeen ten goede kan komen aan de verscheidenheid van den inhoud. Deze toch is noodzakelijk in verband met de zeer uiteenlopende richtingen, welke door de lezers worden vertegenwoordigd. Vandaar dat ook naast wetenschappelijke verhandelingen tal van andere worden opgenomen.

* *

C. te D. Het Chem. Weekbl. wordt geregeld gerefereerd o. a. door het Chem. Zentr.-blatt, de Chemiker-Zeitung, The Analyst, het Journ. Chem. Soc., enz.

* *