

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 13.

29 Maart 1919.

16e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Opleiding voor Analyst. — Dr. J. J. VAN LAAR, Beschouwingen over eenige theoretische en empirische betrekkingen in verband met de oppervlakte-energie, den moleculairdruk, de verdampings-warmte, den dampdruk en de dichtheden der coëxisterende fasen: V. — Dr. I. M. KOLTHOFF, ap., De oxydo-potentiometrische bepaling van ferro. — Dr. J. D. JANSEN, Nog eens „Personen en Zaken”. — Boekaankondiging. — Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie. — Nieuwe boeken.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Het Algemeen Bestuur deelt mede, dat als vaste medewerkers aan het Chemisch Weekblad verbonden zijn de Heeren:

Prof. J. H. ABERSON, Dr. A. H. W. ATEN, Prof. Dr. H. J. BACKER, Prof. Dr. J. J. BLANKSMA, Prof. Dr. J. BÖESEKEN, Prof. Dr. E. COHEN, Prof. Dr. A. P. N. FRANCHIMONT, Dr. H. C. PRINSEN GEERLIGS, Dr. P. J. H. VAN GINNEKEN, Prof. W. C. DE GRAAFF, Dr. D. J. HISSINK, Prof. Dr. A. F. HOLLEMAN, Prof. Dr. S. HOOGWERFF, Prof. Dr. L. VAN ITALLIE, Dr. J. W. J. J. JACOBS, Prof. Dr. F. M. JAEGER, Dr. I. M. KOLTHOFF, Prof. Dr. H. R. KRUYT, Dr. P. A. MEERRUG, Dr. P. J. MONTAGNE, Prof. Dr. S. C. J. OLIVIER, Dr. H. J. PRINS, Dr. L. TH. REICHER, Prof. Dr. W. REINDERS, Prof. Dr. W. E. RINGER, Prof. Dr. P. VAN ROMBURGH, J. RUTEN, scheik. ing., Dr. A. VAN ROSSEM, Prof. Dr. N. SCHOORL, Prof. Dr. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Prof. Dr. B. SJOLLEMA, Prof. Dr. A. SMITS, Dr. TH. STRENGERS, Dr. P. E. VERKADE, Dr. G. L. VOERMAN, Dr. A. J. C. DE WAAL, Prof. Dr. H. I. WATERMAN, B. WIGERSMA, scheik. ing.

Aangenomen als leden:

J. TH. WHITE, landbouwkundig ingenieur, Deli-proefstation, Medan.
LOUIS HEINTZ, scheik. b. d. Zuid-Hollandsche Bierbrouwerij, Verhulststraat 23, 's-Gravenhage.

Candidaat-lid:

E. H. RIS, chem. stud., Leidsche Straatweg 49a, Oogstgeest;
voorgedragen door Dr. J. W. LE HEUX en Dr. J. D. JANSEN.

Adresveranderingen:

Dr. A. M. VALETON, leeraar R. H.B.S., Heerenveen.
Mej. Dr. A. REGENBOGEN, Justus van Effenstraat 36bis, Utrecht.
V. W. D. VAN TROTSENBURG, van Beverenstraat 7, Dordrecht.
Dr. J. W. TERWEN, Buitenwatersloot 226, Delft.
Mej. A. G. VAN MANEN, scheik. ing., 2^e Schuijftstraat 212, 's-Gravenhage.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Door het Algemeen Bestuur zijn de volgende adressen aan den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen verzonden.

Aan

*Zijne Excellentie den Minister van Onderwijs,
Kunsten en Wetenschappen.*

Geeft met verschuldigten eerbied te kennen het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging,

kennis genomen hebbende van de besprekingen in de Tweede Kamer op Woensdag 15 Jan. 1919 ter zake van den nieuw te benoemen inspecteur voor het vakonderwijs,

dat het 't ten zeerste zou toejuichen, als bij deze benoeming gelet werd op de behoefte aan steun en leiding voor het vakonderwijs in chemische richting,

overwegend den nood, die bestaat aan geoefend personeel in de wetenschappelijke laboratoria, maar vooral in de chemische industrie, die in de laatste jaren zoo zeer in omvang is toegenomen,

reden waarom het tot Uwe Exc. het verzoek richt bij de voorbereiding dezer benoeming bijzonder aandacht te willen wijden aan de behoeften van dezen tak van vakonderwijs, waarvan de ontwikkeling een speciale eisch des tijds is.

't Welk doende, enz.

Aan

*Zijne Excellentie den Minister van Onderwijs,
Kunsten en Wetenschappen.*

Geeft met verschuldigten eerbied te kennen het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging,

dat het voor afgestudeerde vakgenooten, nadat zij het Univeriteitsmilieu verlaten hebben, uitteraard moeilijk is hun studies en onderzoek voort te zetten wegens gemis aan hulpmiddelen,

dat echter de eerste voorwaarde, het verkrijgen der vakliteratuur, bemoeilijkt wordt door het feit, dat boeken en tijdschriften, die zij van de Univ. Bibliothèken ter leen vragen, aan postporto onderhevig zijn, beide heen en terug voor hun rekening,

dat, terwijl zij die in Universiteitsteden vertoeven bij hun gunstige verhoudingen kunnen profiteeren van den portvrijdom der Univ. Bibl. onderling, zij, die daarbuiten vertoeven, met al de moeilijkheden daarvan ook nog deze drukkende onkosten moeten dragen,

overwegend, dat voortgezet onderzoek door jonge chemici van wetenschappelijk en van niet te onderschatten economisch belang is, richt tot Uwe Exc. het verzoek, bij Uw ambtgenoot van Waterstaat voorstellen te willen doen om de zendingen van en aan de Bibliotheken der Universiteiten, Hoogeschoolen en de Kon. Akad. v. Wetensch. en Koninklijke Bibliotheek vrij te stellen van porto.

't Welk doende, enz.

Aan

*Zijne Excellentie den Minister van Onderwijs,
Kunsten en Wetenschappen.*

Geeft met verschuldigten eerbied te kennen het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging,

dat de Nederlandsche Chemische Vereeniging het vorig jaar het initiatief heeft genomen tot het instellen van een examen voor chemisch hulppersoneel,

dat dit geschied is op grond van de gebleken behoefte aan geschoold personeel in de laboratoria van openbare diensten, van de industrie en in die van wetenschappelijke strekking,

dat volgens de meening van het Bestuur door het instellen van een examen de lust zich te bekwamen aangewakkerd zal worden bij die werkkrachten, voor wie de opleiding aan een midd. techn. school te hoog is, die feitelijk chemisch ambachtsonderwijs moesten genieten,

dat voor het eerste examen (in Sept. l.l. gehouden) zich reeds 56 kandidaten aanmeldden,

dat sindsdien te Amsterdam een opleidingsschool voor chem. hulppersoneel is gesticht, mede met den steun der N. Ch. V.,

dat het noodzakelijk is gebleken het examen tweemaal per jaar af te nemen en dat op den duur op meer dan één plaats de gelegenheid tot het afleggen daarvan moet worden opengesteld,

dat intusschen de kosten de draagkracht der Nederlandsche Chemische Vereeniging te boven gaan,

overwegend, dat dit examen voorziet in een behoefte, die door alle laboratoria steeds wordt gevoeld,

reden waarom het Bestuur zich wendt tot Uwe Exc. met het eerbiedig verzoek wel te willen bevorderen, dat aan de Ned. Chem. Ver. hiertoe van Rijkswegen een subsidie verleend worde, die voor het jaar 1919 op duizend gulden zou te stellen zijn.

't Welk doende, enz.

Bij het Algemeen Bestuur is ingekomen een Verslag van de *Enquête-commissie betreffende de salariering van academisch gevormde chemici*, terwijl genoemde commissie tevens verzoekt haar te willen dechargeeren.

Het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging, van oordeel, dat het noodzakelijk is, eene permanente commissie in het leven te roepen, om te waken voor de oeconomische belangen der chemici, en meenende, dat het noodzakelijk is, dat deze commissie hare werkzaamheden zonder verwijl zal beginnen, heeft, in afwachting van de goedkeuring der e. k. Algemeene Vergadering, de volgende Heeren uitgenoodigd deel uit te maken van de „*Commissie ter behartiging van de oeconomische belangen der chemici*”:

Dr. H. C. BULL,
 Dr. C. F. VAN DUIN,
 J. HUDIG,
 Dr. G. J. VAN MEURS,
 Dr. P. E. VERKADE.

Van alle deze Heeren werd bericht ontvangen, dat zij bereid zijn in genoemde commissie zitting te nemen.

Opleiding voor Analyst.

Met het oog op de bij mij veelvuldig gedane informatie naar gelegenheid tot *opleiding voor Analyst*, verzoek ik hun, die eene gelegenheid daartoe geopend hebben of zullen openen, mij daarvan bericht te zenden.

Ook zal ik gaarne vernemen, aan welke laboratoria voor toegepaste analyse hier te lande gelegenheid wordt gegeven tot het werkzaam zijn als *volontair*, en dan voor hoeveel personen tegelijk en op welke voorwaarden.

De Voorzitter der Commissie
 v.h. exzamen van Analyst,
 N. SCHOORL.

Catharijnesingel 56, Utrecht.

BESCHOUWINGEN OVER EENIGE THEORETISCHE EN EMPIRISCHE BETREKKINGEN IN VERBAND MET DE OPPERVLAKTE-ENERGIE, DEN MOLECULAIRDruk, DE VERDAMPINGSWARMTE, DEN DAMPDruk, EN DE DICHTHEDEN DER COËXISTEERENDE PHASEN. V.

DOOR

J. J. VAN LAAR.

§ 12. Formules voor den dampdruk.

Evenals bij $\frac{1}{2}(d_1 - d_2)$ -kan voor den (gereduceerden) coëxistentie-
druk $\epsilon_{1.2} = p_{1.2} : p_k$ een bruikbare reëksontwikkeling (met opklimmende
machten van $1-m$) alleen in de onmiddellijke nabijheid van T_k
worden neergeschreven. De coëfficiënten der opvolgende machten van
 $1-m$ zijn wederom zoo groot, dat reeds zeer spoedig voor de bere-
kening vele termen zouden noodig zijn. Voor „ideale” stoffen geldt
(zie het reeds vroeger geciteerde Akademiestuk):

$$\epsilon_{1.2} = 1 - 4(1-m) + 4\frac{4}{5}(1-m)^2 - \text{enz.},$$

zoodat dan $\frac{d\epsilon_{1.2}}{dm}$ bij de kritische temperatuur ($m = 1$) de waarde 4
heeft. Maar bij „gewone” stoffen is deze waarde ongeveer 7; in het
algemeen zal de coëfficiënt van $1-m$, d.w.z. f_k , door 8γ kunnen
worden voorgesteld, wanneer γ de richtingscoëfficiënt is der rechte
verbindingslijn tusschen $d_k = 1$ en $\frac{1}{2}d_0$. Zoo is b.v. bij ideale stoffen
 $f_k = 8 \times \frac{1}{2} = 4$; bij H_2 , waar $\gamma = 0.6$ is, $f_k = 4.8$; bij Argon met
 $\gamma = 0.75$ is $f_k = 6$; en bij stoffen met $\gamma = 0.9$ zal $f_k = 7.2$ zijn. Etc.¹⁾

Een algemeene uitdrukking voor f_k kan men, als volgt afleiden.
Uit de toestandsvergelijking

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

volgt

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v-b},$$

wanneer n och a , n och b temperatuurfuncties zijn. Dit nu is zeker niet
vervuld, maar wel hebben wij reden om aantemen (wij komen
hierop nog terug), dat de beide temperatuurinvloeden (n.l. die op de

¹⁾ Zie voor dit alles mijne Verhandeling „Een nieuwe betrekking, enz.”
in de Versl. der Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam van 12 Febr. 1914
(ook vertaald in de Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 104, 57-65 (1918).

grootheden a en b), bij de kritische temperatuur tenminste, elkaar geheel of bijna geheel zullen opheffen. Men zal dus kunnen schrijven:

$$\left\{ \left(\frac{dp}{dt} \right)_v \right\}_k = \left(\frac{dp_{1,2}}{dt} \right)_k = \frac{R}{v_k - b_k},$$

omdat $\left(\frac{dp}{dt} \right)_v$ bij T_k identiek is met den temperatuurcoëfficiënt van den coëxistentiedruk $p_{1,2}$.

Derhalve is

$$f_k = \frac{T_k}{p_k} \left(\frac{dp_{1,2}}{dt} \right)_k = \left(\frac{ds_{1,2}}{dm} \right)_k = \frac{RT_k}{p_k(v_k - b_k)}, \quad \dots \quad (a)$$

wanneer wij $\left(\frac{ds_{1,2}}{dm} \right)_k$ door f_k voorstellen. Nu is $RT_k = \frac{8}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k}$, $p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2}$, derhalve $RT_k : p_k = 8 b_k$, en dus

$$f_k = 8 \frac{b_k}{v_k - b_k} = \frac{8}{r-1}, \quad \dots \quad (21)$$

wanneer $v_k : b_k = r$ gesteld wordt.

Een tweede uitdrukking voor f_k vindt men, door in (a) $RT_k : (v_k - b_k)$ te vervangen door $p_k + a_k/v_k^2$. Men verkrijgt dan:

$$f_k = \frac{p_k + a_k/v_k^2}{p_k} = 1 + \frac{a_k}{p_k v_k^2}.$$

Hieruit ziet men, dat de moleculairdruk a_k/v_k^2 bij T_k kan worden voorgesteld door

$$\frac{a_k}{v_k^2} = (f_k - 1) p_k \quad \dots \quad (22)$$

Bij gewone stoffen is de moleculairdruk bij T_k dus ≈ 6 maal den kritischen druk, d.w.z. de totale druk ≈ 7 maal den kritischen druk.

Met $p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2}$ volgt alzoo:

$$f_k = 1 + \frac{27}{\lambda r^2} \quad \dots \quad (21^a)$$

De beide uitdrukkingen (21) en (21^a) moeten derhalve identiek zijn, en men zal dus moeten hebben:

$$\frac{8}{r-1} = 1 + \frac{27}{\lambda r^2} \quad \dots \quad (b)$$

Dit is inderdaad het geval. Bij ideale stoffen is $\lambda = 1$, $r = 3$, en heeft men dus $4 = 1 + 3$. Bij gewone stoffen is $r = 2.11$, en heeft men (λ is daar ≈ 0.997) $7.2 = 1 + (6.07 : 0.98) = 1 + 6.2 = 7.2$; bij grensstoffen ($\gamma = 1$, $r = 2$, $\lambda = 27/28$) is $8 = 1 + 7$. Enz. enz. Is nu

$$r = \frac{1 + \gamma}{\gamma}, \quad \dots \quad (23)$$

dan volgt uit (21): $f_k = 8\gamma$ (24)

En uit (b), daar $r-1 = 1:\gamma$ is:

$$8\gamma = 1 + \frac{27\gamma^2}{\lambda(1+\gamma)^2},$$

waaruit

$$\lambda = \frac{27}{81-\gamma} \left(\frac{\gamma}{1+\gamma} \right)^2 \dots \dots \dots (25)$$

volgt. Men ziet onmiddellijk, dat voor $\gamma = 1/2$ $\lambda = 1$ is; voor $\gamma = 0.9$ $\lambda = 0.977$; voor $\gamma = 1$ $\lambda = 27/28$. Deze coëfficiënt blijft dus steeds in de nabijheid van 1.

Uit $RT_k : p_k v_k = s$ en $RT_k : p_k = 8 b_k$ volgt nog:

$$r = \frac{v_k}{b_k} = \frac{8}{s},$$

waaruit de betrekking $rs = 8$ (26)

voortvloeit. Is dus $r = (1 + \gamma) : \gamma$, dan is

$$s = \frac{8\gamma}{1+\gamma}, \dots \dots \dots (27)$$

hetgeen $s = 8/3$ geeft bij $\gamma = 1/2$, $s = 3.8$ bij $\gamma = 0.9$ en $s = 4$ bij $\gamma = 1$.

Wat de formule (23) voor r betreft, deze volgt uit $d_0 = v_k : v_0 = 2(1 + \gamma)$, welke laatste betrekking voortvloeit uit $1/2(d_1 + d_2) = 1 + \gamma(1-m)$, de vergelijking van de rechte verbindingslijn tusschen $1/2 d_0$ en $d_k = 1$ (zoodat γ de richtingscoëfficiënt van deze rechte is) bij $m = 0$. Nu is $r = v_k : b_k = (v_k : v_0) : (b_k : b_0) = 2(1 + \gamma) : (b_k : b_0)$, daar $v_0 = b_0$ is. Alles komt dus aan op de verhouding $b_k : b_0$, waarvoor ik destijds (zie Een Nieuwe Betrekking, l.c.) de eenvoudige betrekking (en dat was de bedoelde *nieuwe* betrekking):

$$\frac{b_k}{b_0} = 2\gamma \dots \dots \dots (28)$$

vond, waardoor r inderdaad $= (1 + \gamma) : \gamma$ wordt.

Beschouwt men den dampdruk niet in de onmiddellijke nabijheid van T_k , maar bij willekeurige temperaturen, dan geldt de bekende dampdrukvergelijking van VAN DER WAALS:

$$\log. \frac{p_k}{p} = f \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right), \dots \dots \dots (29)$$

waarin f nog een zwakke temperatuurfunctie is. Wij zullen spoedig een afleiding geven van deze beroemde betrekking, maar beperken ons thans tot een nadere discussie der formule. In plaats van p_{12} schrijven wij voortaan eenvoudig p .

Schrijft men (29) met $p_k: p = \varepsilon$, $T_k: T = m$ in den vorm

$$-\log. \varepsilon = f \left(\frac{1}{m} - 1 \right), \dots \dots \dots (29a)$$

dan volgt hieruit

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{f}{m^2} - f'_m \left(\frac{1}{m} - 1 \right),$$

wanneer f'_m voorstelt $df:dm$. Voor de belangrijke grootheid

$F = \frac{T}{p} \frac{dp}{dt}$ heeft men derhalve:

$$F = \frac{T}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{m}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{f}{m} - f'_m(1-m) \dots \dots \dots (30)$$

Bij lage temperaturen nadert F dus tot $f:m$. Bij T_k ($m = 1$, $\varepsilon = 1$) wordt

$$F_k = \left(\frac{d\varepsilon}{dm} \right)_k = f_k \dots \dots \dots (30a)$$

Hiervan hebben wij reeds boven [zie bij (a)] gebruik gemaakt, door de grootheid $\left(\frac{d\varepsilon}{dm} \right)_k$ door f_k voortestellen. Het daar ingevoerde teeken f_k is dus niet anders dan de dampdrukcoëfficiënt van VAN DER WAALS bij de kritische temperatuur. In de reeksontwikkeling

$$\varepsilon_{12} = 1 - A(1-m) + B(1-m)^2 - \text{etc.}$$

zal dus de coëfficiënt A met f_k identiek wezen.

Wat het verloop van den factor f betreft — deze neemt van af T_k gaandeweg af (zie tabel III), tot bij ongeveer, $m = 0.75$ een minimumwaarde wordt bereikt, welke veelal $\pm 5\%$ kleiner is dan f_k . Daarna neemt f weer toe, bereikt bij $m = 0.5$ ongeveer de oorspronkelijke waarde f_k , en blijft daarna toenemen tot ongeveer $f = 9$ bij $m = 0$ (bij gewone stoffen). Van deze (fictieve) grenswaarde hebben wij reeds in IV gesproken. Wij komen er nog op terug.

§ 13. *Betrekking tusschen F en $d_1 d_2$.*

Uit de algemeene betrekking

$$\frac{dp_{1,2}}{dt} = \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{dp}{dt} \right)_v dv$$

volgt, daar $\left(\frac{dp}{dt} \right)_v = \frac{R}{v-b} = \frac{1}{T} \left(p + \frac{a}{v^2} \right)$ is, wanneer n doch a , n doch b temperatuurfuncties zijn, of wanneer deze functies zoodanig zijn, dat ze elkaar opheffen (zie § 12):

$$T \frac{dp_{1,2}}{dt} = \frac{1}{v_1 - v_2} \int_{v_1}^{v_2} p dv + \frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv.$$

Derhalve, wanneer ook a geen functie van v is:

$$T \frac{dp_{1,2}}{dt} = p_{1,2} + \frac{a}{v_1 v_2}$$

en
$$F = \frac{T}{p} \frac{dp}{dt} = 1 + \frac{a}{pv_1 v_2},$$

met weglating van den index 1.2 bij p. Wij hebben alzoo:

$$F - 1 = \frac{a}{pv_1 v_2},$$

hetgeen bij T_k wordt (a blijft volgens de bovenstaande onderstellingen onveranderd):

$$F_k - 1 = \frac{a}{p_k v_k^2}.$$

Deeling geeft onmiddellijk:

$$\frac{F - 1}{F_k - 1} = \frac{d_1 d_2}{\varepsilon},$$

daar $v_k : v_1 = d_1$, $v_k : v_2 = d_2$ en $p : p_k = \varepsilon$ is. Nu is echter deze eenvoudige betrekking, behalve bij z. g. „ideale” stoffen, nimmer vervuld, en moet veeleer geschreven worden:

$$\frac{F - 1}{F_k - 1} = \varphi \frac{d_1 d_2}{\varepsilon}, \dots \dots \dots (31)$$

waarin φ een grootheid is, welke = 1 wordt bij T_k , en reeds bij $T = 1/2 T_k$ dicht bij de grenswaarde 1.5 is (bij „gewone” stoffen n.l.). Dit komt daarvandaan, dat δ of a (en ook b) een temperatuurfunctie is,

zoodat $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ niet. = $\frac{R}{v-b}$ mag worden gesteld, δ of een volumefunctie,

zoodat bij de integratie $\int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv$ de grootheid a niet onafhankelijk van v (tenminste bij kleine volumina) mag worden beschouwd.

Neemt men b.v. a omgekeerd evenredig met $b^{2/3}$ aan, waarin b afneemt van b_g bij $v = \infty$ tot b_0 bij $v = v_0$, dan geeft de bovenstaande integraal niet meer $a : v_1 v_2$, maar b.v. $\Theta_{ak} : v_1 v_2$. Bij T_k wordt dit dan $\Theta_{kak} : v_k^2$, zoodat de bovenvermelde deeling nog een factor $\Theta : \Theta_k$ zal opleveren, welke wij φ kunnen stellen.

Het is misschien niet nutteloos dit denkbeeld even nader uit te werken. Vervangen wij daartoe de onderstelde evenredigheid van a met $b^{-2/3}$ door eene met $v^{-2/3}$, hetgeen bij kleine volumina niet veel verschil zal uitmaken, en waardoor de integratie uitvoerbaar wordt. Met $a = a_k v_k^{2/3} : v^{2/3}$ kan dan geschreven worden:

$$\frac{1}{v_2 - v_1} \int_{v_1}^{v_2} \frac{a_k v_k^{2/3}}{v^{2/3}} = \frac{3}{5} \frac{a_k v_k^{2/3}}{v_2 - v_1} \left(\frac{1}{v_1^{5/3}} - \frac{1}{v_2^{5/3}} \right) = \frac{3}{5} \frac{a_k v_k^{2/3}}{v_1^{5/3} v_2^{5/3}} \frac{v_2^{5/3} - v_1^{5/3}}{v_2 - v_1}.$$

Dit nadert bij T_k blijkbaar tot $\frac{3}{5} \frac{a_k v_k^{2/3}}{v_k^{10/3}} \times \frac{5}{3} v_k^{2/3} = \frac{a_k}{v_k^2}$, identiek derhalve met hetgeen wij boven vonden met a onafhankelijk van v . De boven ingevoerde grootheid Θ_k is derhalve steeds $= 1$, omdat het zoeven gevondene voor iedere functie van v geldt. De grootheid $\varphi = \Theta : \Theta_k$ zal dus ook identiek met Θ zijn.

Bij lage temperaturen, waar v_1 tegenover v_2 verwaarloosbaar is, zal de gevonden uitdrukking tot

$$\frac{3}{5} \frac{a_k v_k^{2/3}}{v_1^{5/3} v_2^{5/3}} v_2^{2/3} = \frac{3}{5} \frac{a_k v_k^{2/3}}{v_1^{5/3} v_2} = \frac{3}{5} \frac{a_k v_k^{2/3}}{v_1^{2/3}} \frac{1}{v_1 v_2}$$

naderen. Maar $a_k v_k^{2/3} : v_1^{2/3} = a_1$ zijnde, zoo wordt dit eenvoudig $= \frac{3}{5} \frac{a_1}{v_1 v_2}$. De grootheid $\Theta_1 = \varphi_1$ zal alsdan $= \frac{3}{5} \frac{a_1}{a_k} = \frac{3}{5} \left(\frac{v_k}{v_1} \right)^{2/3} = \frac{3}{5} d_1^{2/3}$ worden, wat bij $d_1 = d_0$ bij gewone stoffen tot ongeveer $^{3/5} \times (3.8)^{2/3} = ^{3/5} \times 2.435 = 1.46$ zal naderen, hetgeen ongeveer met de gevonden grenswaarde 1.5 overeenstemt.

Natuurlijk zou de onderstelling $a : v^{-2/3}$ bij groote v tot onmogelijke uitkomsten leiden ($a = 0$ bij $v = \infty$); daarom is de onderstelling $a : b^{-2/3}$ beter gerechtvaardigd. Daar b bij groote v tot b_g nadert, en derhalve a alsdan vrijwel onafhankelijk van v is, terwijl slechts bij geringe volumina a veranderlijk zal wezen, zoo zal in bovenstaande integraal de factor $^{3/5}$ bij lage temperaturen tot de eenheid naderen, zoodat φ alsdan tot $(b_k : b_1)^{2/3}$ zal naderen, hetgeen bij gewone stoffen (waar $b_k : b_1 = 2\gamma = 1.8$ is) de waarde $(1.8)^{2/3} = 1.48$ aanneemt; alzoo identiek met de experimenteel gevonden grenswaarde 1.5.

Wij merken nog op, dat van de betrekking (31) reeds in de voorgaande verhandelingen is gebruik gemaakt. De grootheid φ wordt dikwijls de „*karakteristieke*” functie genoemd. Zij is altijd $= 1$ bij T_k (zie boven), en nadert tot een grenswaarde bij $m = 0$, welke wij $= (b_k : b_0)^{2/3} = (2\gamma)^{2/3}$ zouden kunnen stellen. Deze is dan $= 1$ bij ideale stoffen, $= 1.31$ bij Argon ($\gamma = 0.75$) en $= 1.5$ bij gewone stoffen ($\gamma = 1$). Aangezien bij gewone stoffen bij $m = 1/2$, $b_1 : b_0 =$ ongeveer 1.17 is, zoo zou $(b_k : b_1)^{2/3}$ ongeveer $= 1.5 : (1.17)^{2/3} = 1.5 : 1.054$ zijn, d. w. z. slechts circa 5% beneden de grenswaarde bij $m = 0$.

Aangaande de eventueele temperatuur- of volumeafhankelijkheid van a is evenwel nog niets definitief vastgesteld. Verschillende omstandigheden wijzen er echter op, dat a in elk geval ook een temperatuur-functie moet zijn.

§ 14. *Betrekkingen tusschen f_k , f'_k en de coëfficiënten α en γ' .*

Uit de reeksontwikkelingen

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= 1 + \alpha \sqrt{1-m} + \gamma'(1-m) + \delta(1-m)^{3/2} + \varepsilon(1-m)^2 + \dots \\ d_2 &= 1 - \alpha \sqrt{1-m} + \gamma'(1-m) - \delta(1-m)^{3/2} + \varepsilon(1-m)^2 - \dots \end{aligned} \right\}$$

welke in de nabijheid van T_k geldig zijn, volgt

$$d_1 d_2 = 1 - (\alpha^2 - 2\gamma')(1-m) + (\gamma^2 - 2\alpha\delta + 2\varepsilon)(1-m)^2 - \dots,$$

hetgeen gemakkelijk uit $d_1 d_2 = (1/2(d_1 + d_2))^2 - (1/2(d_1 - d_2))^2$ kan opgeschreven worden. Wij herinneren er aan, dat in

$$\left. \begin{aligned} 1/2(d_1 + d_2) &= 1 + \gamma'(1-m) + \varepsilon(1-m)^2 + \dots \\ 1/2(d_1 - d_2) &= \alpha \sqrt{1-m} + \delta(1-m)^{3/2} + \dots \end{aligned} \right\}$$

de coëfficiënten γ' , ε , etc. bij „ideale” stoffen gegeven zijn door

$$\gamma' = 2/5 = 0.4, \quad \varepsilon = 128/875 = 0.146 \quad | \quad \alpha = 2, \quad \delta = -13/25 = -0.52.$$

Bij *gewone* stoffen zijn de coëfficiënten α , δ , etc. veel grooter, en de reeksontwikkeling voor $1/2(d_1 - d_2)$ dus spoedig onbruikbaar. Zoo is b.v. bij *Benzol*:

$$\gamma' = 0.885, \quad \varepsilon = 0.0876 \quad | \quad \alpha = 3.9, \quad \delta = -20, \quad \delta' = 140, \quad \delta'' = -400,$$

terwijl bij *Fluorbenzol* werd gevonden:

$$\gamma' = 0.913, \quad \varepsilon = 0.055 \quad | \quad \alpha = 3.9, \quad \delta = -15, \quad \delta' = 48, \dots$$

De coëfficiënt γ' is dus altijd de richtingscoëfficiënt der meetkundige plaats $1/2(d_1 + d_2) = f(m)$ bij het kritische punt; niet te verwisselen met den „gemiddelden” richtingscoëfficiënt van deze lijn, d.w.z. met den richtingscoëfficiënt γ der *rechte* verbindingslijn tusschen $d_k = 1$ en $1/2 d_0$. Bij ideale stoffen is $\gamma' = 0.4$, $\gamma = 0.5$; bij gewone stoffen is het verschil tusschen beide grootheden zeer gering.

Voor de coëfficiënten in de reeksontwikkeling voor den gereduceerden coëxistentiedruk ε_{12} of ε in de nabijheid van het kritisch punt, n.l.

$$\varepsilon = 1 - f_k(1-m) + \pi(1-m)^2 - \pi'(1-m)^3 + \dots$$

vonden wij bij ideale stoffen $f_k = 4$, $\pi = 4/5$. Maar bij gewone stoffen zijn ook deze coëfficiënten grooter. Bij *Benzol* b.v. is

$$f_k = 6.97, \quad \pi = 20.1, \quad \pi' = 27,$$

en bij *Fluorbenzol*:

$$f_k = 7.065, \quad \pi = 20, \quad \pi' = 24.$$

Nu volgt uit bovenstaande vergelijking voor ε :

$$\frac{d\varepsilon}{dm} = f_k - 2\pi(1-m); \quad \frac{\varepsilon}{m} = \frac{1 - f_k(1-m)}{1 - (1-m)}$$

terwijl uit (31) volgt, daar $F = \frac{m}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dm}$ is:

$$\frac{m}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dm} - 1 = \varphi(f_k - 1) \frac{d_1 d_2}{\varepsilon}$$

aangezien volgens (30^a) $F_k = f_k$ is, zoodat

$$\frac{d\varepsilon}{dm} - \frac{\varepsilon}{m} = \varphi (f_k - 1) \frac{d_1 d_2}{m}$$

wordt. Substitueert men hierin de bovenstaande uitdrukkingen voor

$d_1 d_2$, $\frac{d\varepsilon}{dm}$ en $\frac{\varepsilon}{m}$, zoo verkrijgen wij:

$$f_k - 2\pi(1-m) - \frac{1 - f_k(1-m)}{1-(1-m)} = (1 + \lambda(1-m))(f_k - 1) \frac{1 - (\alpha^2 - 2\gamma')(1-m)}{1-(1-m)},$$

wanneer in de nabijheid van T_k de functie φ door $1 + \lambda(1-m)$ wordt voorgesteld ¹⁾. Wij hebben derhalve:

$$f_k - 2\pi(1-m) - 1 + (f_k - 1)(1-m) = (f_k - 1) \{1 - (\alpha^2 - 2\gamma' - 1 - \lambda)(1-m)\},$$

$$\text{of } 2\pi(1-m) - (f_k - 1)(1-m) = (f_k - 1)(\alpha^2 - 2\gamma' - 1 - \lambda)(1-m),$$

$$\text{d.w.z. } 2\pi - (f_k - 1) = (f_k - 1)(\alpha^2 - 2\gamma' - 1 - \lambda),$$

$$\text{of eindelijk } 2\pi = (f_k - 1)(\alpha^2 - 2\gamma' - \lambda) \dots \dots \dots (32)$$

Een tweede betrekking kan als volgt worden verkregen. Uit de dampdrukvergelijking (29^a) volgt n.l.

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dm} = \frac{f}{m^2} - f' \left(\frac{1}{m} - 1 \right),$$

en hieruit

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d^2\varepsilon}{dm^2} - \frac{1}{\varepsilon^2} \left(\frac{d\varepsilon}{dm} \right)^2 = -\frac{2f}{m^3} + \frac{2f'}{m^2} - f'' \left(\frac{1}{m} - 1 \right).$$

Bij T_k ($m = 1$, $\varepsilon = 1$) is derhalve:

$$\left(\frac{d^2\varepsilon}{dm^2} \right)_k - \left(\frac{d\varepsilon}{dm} \right)_k^2 = -2f_k + 2f_k'.$$

Maar uit $\varepsilon = 1 - f_k(1-m) + \pi(1-m)^2$ etc. volgt $f_k = \left(\frac{d\varepsilon}{dm} \right)_k$ en

$$\pi = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dm^2} \right)_k, \text{ dus is}$$

$$2\pi - f_k^2 = -2f_k + 2f_k',$$

en dus eindelijk:

$$2\pi = f_k(f_k - 2) + 2f_k' \dots \dots \dots (33)$$

De grootheid $f_k' = \left(\frac{\Delta f}{\Delta m} \right)_k$ is bij Benzol (zie tabel III) = 0.052 : 0.0178 = 2.92 (f is de factor van de dampdrukbetrekking van v. d. WAALS). Bij Fluorbenzol vindt men 2.4. De betrekking (33) geeft dus een vrij zeker middel aan de hand, den coëfficiënt π met eenige nauwkeurigheid te bepalen.

¹⁾ Volgens v. d. WAALS kan φ zeer goed worden weergegeven door de betrekking $\varphi = 1 + \sqrt{1-m} - 1/2(1-m)$. Toch kan deze betrekking in de onmiddellijke nabijheid van T_k onmogelijk juist zijn, aangezien $\varphi - 1$ alsdan evenredig met $1-m$ moet wezen, en niet met $\sqrt{1-m}$.

Bij *Benzol* is $f_k = 6.97$, $f_k - 2 = 4.97$; alzoo $f_k(f_k - 2) = 34.64$. Voor 2π vindt men derhalve $34.64 + 5.84 = 40.48$, hetgeen $\pi = 20.2$ zou geven (we gaven boven 20.1 aan).

Bij *Fluorbenzol*, waar $f_k = 7.065$ is, wordt $2\pi = 35.8 + 4.8 = 40.6$, gevende $\pi = 20.3$. Hiervoor vonden wij eveneens circa 20, zoodat de uit (33) langs indirecten weg berekende waarden van π nagenoeg identiek zijn met de direct uit de waarden van ϵ dicht bij T_k bepaalde waarden. Deze directe berekening is vrij langwijlig, en tengevolge van den spoedig toenemenden invloed der volgende coëfficiënten π' , etc. ook vrij onzeker, terwijl (33) snel en nauwkeurig tot het doel voert.

Is nu π door (33) bekend, dan kan uit (32) λ berekend worden, waarvan de directe berekening eveneens zeer lastig en onzeker is. Zoo wordt bij *Benzol*:

$$\alpha^2 - \lambda = \frac{40.48}{5.97} + 1.77 = 6.78 + 1.77 = 8.55,$$

terwijl bij *Fluorbenzol*

$$\alpha^2 - \lambda = \frac{40.6}{6.065} + 1.83 = 6.69 + 1.83 = 8.52$$

berekend wordt.

Bij *Benzol* zoowel als bij *Fluorbenzol* is $\alpha = 3.9$, dus wordt $\lambda = 15.21 - 8.55 \text{ à } 8.52 = 6.66 \text{ à } 6.69$; gemiddeld 6.7. Evenals f_k ligt dus de grootheid λ bij gewone stoffen in de buurt van 7.

Wil men bij ideale stoffen de waarde van f_k' weten, dan kan men uit (33) berekenen met $\pi = 4\frac{4}{5}$, $f_k = 4$:

$$f_k' = 4\frac{4}{5} - \frac{1}{2}(4 \times 2) = \frac{4}{5} = 0.8,$$

togen 2.4 à 2.9 bij gewone stoffen.

De vergelijking (32) geeft bij ideale stoffen met $\alpha = 4$, $\gamma' = \frac{2}{5}$:

$$\frac{49}{5} = 3(4 - \frac{4}{5} - \lambda),$$

derhalve $\lambda = 0$, wat uitkomt, want dan is $\varphi = \text{konst.} = 1$.

§ 15. Berekening der waarden van F uit de dampdrukken.

Aangezien de nauwkeurige kennis der waarden van F van het hoogste belang is ter berekening der inwendige verdampingswarmte L , zoo willen wij hier even stilstaan bij de verschillende methoden ter berekening van deze belangrijke grootheid.

In de eerste plaats kan men $F = \frac{T}{p} \frac{dp}{dT}$ rechtstreeks bepalen door uit de achtereenvolgende waarden van $\log. p$ ($= \log. p_k - f \frac{T_k - T}{T}$) de verschillen $\frac{\Delta \log. p}{\Delta t} = \frac{d \log. p}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} \left(= \frac{f T_k}{T^2} - f_t' \frac{T_k - T}{T} \right)$ te bepalen,

en daarna al deze waarden met T te vermenigvuldigen ($F = f \frac{T_k}{T} - f_t'(T_k - T) = \frac{f}{m} - f_m'(1 - m)$). De op deze wijze verkregen waarden van F zullen evenwel niet altijd nauwkeurig zijn, aangezien de verschillen $\Delta \log. p$ tusschen elk opeenvolgend tiental graden sterk afnemen, vooral bij de lagere temperaturen. Zoo is b.v. (zie de volgende tabel) tusschen 10° en 20° C. $\Delta \log. p = 0.2150$, maar tusschen 20° en 30° 0.1999 , zoodat men — voor $\Delta \log. p$ bij 20° de middelwaarde 0.2074 nemende, of wat op het zelfde neerkomt, het verschil neemt tusschen de naast voorgaande en de naast volgende waarde van $\log. p$. — niet altijd een geheel verwaarloosbare interpolatiefout zal maken, welke dan door vermenigvuldiging met T nog vergroot wordt.

In de tweede plaats kan men eerst $T \log. p$ bepalen ($= T \log. p_k - f(T_k - T)$) en daarna $\frac{\Delta(T \log. p)}{\Delta t} = \frac{d(T \log. p)}{dt} = T \frac{d \log. p}{dt} + \log. p$. Trekt men dan van al de zoo gevonden waarden de overeenkomstige van $\log. p$ af, dan vindt men wederom $F = \frac{T}{p} \frac{dp}{dt}$. Daar $T \log. p$ bijna lineair met T toeneemt — immers $\frac{d}{dt} = \log. p_k + f - f_t'(T_k - T)$, zoodat dit bijna konstant is (bevat T nog slechts in een neventerm met f_t') — zoo zal de mogelijke fout door bovengenoemde interpolatie begaan, uiterst gering zijn. Daarenboven behoeft daarna niet meer met T te worden vermenigvuldigd. Zoo is b.v. tusschen 10° en 20° C. $\Delta(T \log. p) = 79.55$, tusschen 20° en 30° 79.27 , waaruit men bij 20° tot de waarde 79.41 mag besluiten. Deze methode is dus wel de nauwkeurigste; bij de lagere temperaturen is de mogelijke (relatieve) fout ruim 20-maal geringer, bij de hogere temperaturen ruim 2-maal geringer dan bij de eerste methode met $\Delta \log. p$. Bij de lagere temperaturen is bij beide methoden de mogelijke, relatieve fout ongeveer $4\frac{1}{2}$ maal grooter dan bij de hogere temperaturen dicht bij T_k .

Wordt met BRIGG'sche log. gewerkt, dan moeten bij beide methoden de uitkomsten nog met 2.3026 worden vermenigvuldigd.

In de derde plaats kan men voor elke aangegeven temperatuur uit $\log. p_k - \log. p = f \left(\frac{1}{m} - 1 \right)$ de waarde van f bepalen. Nu kan ook tusschen elk opeenvolgend paar waarden van f de waarde van f' bepaald worden, en door middelen weer de waarden van f' bij de corresponderende temperatuur bepalen. Dan heeft men ten slotte $F = \frac{f}{m} - f_t'(T_k - T)$. Maar ongelukkig zullen tengevolge der onver-

mijdelijke fouten in de bepaling van $\log. p$ de zóó gevonden waarden van f'_m of f'_t niet zeer regelmatig verlopen, waardoor vooral bij deze methode F niet met groote nauwkeurigheid kan worden berekend. Van de drie genoemde methoden is zij zeker wel de minst nauwkeurige en de omslachtigste.

De tweede methode — die met $\Delta(T \log. p)$ — is derhalve de meest verkieselijke. Zij is niet alleen de nauwkeurigste, maar tevens ook de kortste.

In de volgende tabellen hebben wij de waarden van F volgens alle drie methoden berekend, zoodat men zelf zal kunnen oordeelen. In het vervolg zal echter de grootte F , wanneer de kennis daarvan voor de bepaling der inwendige verdampingswarmte noodig mocht zijn, steeds door de *tweede* methode worden bepaald.

Behalve de waarden van m zijn ook die van $1/m$ opgenomen, welke voor de bepaling van $f = \log. \frac{p_k}{p} : \left(\frac{1}{m} - 1 \right)$ noodig zijn, en tevens voor die van f/m bij de berekening van F (zie tabel, blz. 446).

Zoals men ziet, verlopen — tengevolge van oneffenheden in de experimenteele waarden van p — de waarden van f'_t hier en daar eenigszins onregelmatig. Regulariseering dezer waarden zou omgekeerd een goed middel zijn om de waarden van p te vereffenen.

Het minimum van f ligt bij $140^\circ = 431^\circ.1$ abs. ($m = 0.74$); het kookpunt ligt bij 80° C. ($m = 0.63$). De waarde van f bij het minimum, n.l. 6.50, is ongeveer 7% lager dan de waarde $f_k = 6.97$ bij de kritische temperatuur.

Op te merken valt nog, dat de waarde van f bij $m = 0.5$, n.l. 6.81, weer bijna even hoog is als die bij T_k ; bij $m = 0.43$ ongeveer zal f de waarde f_k bereiken hebben.

Een moeilijkheid is bij bovenstaande berekeningen in de tabel, de juiste waarde van p_k te bepalen. De door Young daarvoor berekende waarde 36395 mm. is zeer zeker te laag. De invoering van die te lage waarde in $\log. \frac{p_k}{p}$ wreekt zich dan ook onmiddellijk in de veel te lage en geheel onmogelijke waarde van f , welke men daarmee in de nabijheid van T_k berekent. Zoó zou de foutieve waarde van Young b.v. geven voor f_{10} bij 250° tot en met 280° resp. 2.918, 2.940, 2.953 en 2.937; derhalve tusschen 260° en 270° een veel te geringe stijging, en voorbij 270° zelfs een daling! Maar gebruikt men de *juiste* waarde voor p_k , n.l. 36486 mm., dan verheffen deze waarden zich onmiddellijk tot 2.933, 2.960, 2.985 en 3.006, welke nu een normaal beloop volgen.

Tabel III.

t	m	$\frac{l}{m}$	p (mm)	$\log_{10} p$	$\log_{10} \frac{pk}{p}$	f_{10}	f	$10^4 f'$	$\frac{f}{m}$	$f'_t (T_k - T)$	F
(vast)0°	0.4862	2.0566	(26.54)	(2.4239)	(3.1382)	2.970	(6.839)	(-38)	(14.06)	(-1.10)	(15.16)
10°	0.5040	1.9839	45.19	1.6550	2.9071	2.955	6.803	(-37)	13.49	(-1.03)	(14.52)
20°	0.5213 ⁵	1.9163	74.13	1.8700	2.6921	2.938	6.765	-38 ⁵	12.96	-1.03	13.99
30°	0.5397	1.8531	117.45	2.0699	2.4923	2.921	6.726	-38	12.46	-0.98	13.44
40°	0.5575	1.7938	180.20	2.2558	2.3064	2.905	6.689	-36 ⁵	12.00	-0.91	12.91
50°	0.5753	1.7383	268.30	2.4286	2.1335	2.889	6.653	-35	11.56	-0.83	12.39
60°	0.5931	1.6861	388.51	2.5894	1.9727	2.875	6.619	-31 ⁵	11.16	-0.72	11.88
70°	0.6107	1.6370	548.16	2.7389	1.8282	2.862	6.590	-26	10.78	-0.57	11.35
80°	0.6287	1.5906	755.0	2.8779	1.6842	2.852	6.567	-12 ⁵	10.45	-0.26	10.71
90°	0.6465	1.5468	1008	3.0035	1.5587	2.851	6.565	-11 ⁵	10.16	-0.23	10.39
100°	0.6643	1.5054	1335	3.1255	1.4366	2.842	6.544	-19 ⁵	9.85	-0.37	10.22
110°	0.6821	1.4661	1739	3.2403	1.3208	2.834	6.526	-14	9.568	-0.250	9.818
120°	0.6999	1.4281	2230	3.3483	1.2138	2.830	6.516	-9 ⁵	9.311	-0.160	9.471
130°	0.7177	1.3934	2821	3.4504	1.1117	2.826	6.507	-6 ⁵	9.066	-0.103	9.169
140°	0.7355	1.3596	3520	3.5465	1.0156	2.824 (min.)	6.503	-1	8.841	-0.015	8.856
150°	0.7533	1.3275	4335	3.63699	0.92513	2.825	6.505	(-2 ⁵)	8.685	(-0.035)	(8.670)
160°	0.7711	1.2968	(5300?)	(3.72428)	(0.83784)	(2.822)	(6.498)	+4 ⁵	(8.426)	+0.058	(8.368)
170°	0.7889	1.2675	6386	3.80523	0.75689	2.829	6.514	(+19 ⁵)	8.256	(+0.231)	(8.025)
180°	0.8067	1.2396	7617	3.88178	0.68034	2.839	6.537	+19 ⁵	8.103	0.212	7.891
190°	0.8245	1.2128	9045	3.95641	0.60571	2.846	6.553	+22	7.948	0.217	7.731
200°	0.8423	1.1871	10650	4.02735	0.53477	2.858	6.581	+29	7.813	0.257	7.556
210°	0.8601	1.1626	12453	4.09527	0.46685	2.871	6.611	+23	7.685	0.181	7.504
220°	0.8779	1.1391	14521	4.16200	0.40032	2.878	6.627	+19 ⁵	7.548	0.134	7.414
230°	0.8958	1.1164	16825	4.22595	0.33617	2.888	6.650	+35 ⁵	7.423	0.208	7.215
240°	0.9136	1.09462	19352	4.28673	0.27539	2.909	6.693	+52	7.332	0.252	7.080
250°	0.9314	1.07369	22182	4.34600	0.21612	2.933	6.754	+59	7.252	0.227	7.025
560°	0.9492	1.05325	25329	4.40362	0.15850	2.960	6.816	+59 ⁵	7.181	0.170	7.011
270°	0.9670	1.03415	28852	4.46018	0.10194	2.985	6.873	+53	7.103	0.098	7.010
280°	0.9848	1.01546	32782	4.51564	0.04648	3.006	6.922	(+51)	7.029	(0.040)	(6.989)
288.5°	1	1	(36486)	(4.56212)	0	(3.026)	(6.968)	(+55)	(6.968)	0	(6.968)

Tabel IV.

t	$\frac{d \log_{10} p}{dt}$	$F^{10} = T \times \text{id.}$	F	$T \log_{10} p$	$\frac{d}{dt} (T \log_{10} p)$	$F^{10} = \text{id.} - \log_{10} p$	F	F uit tabel III	F vereffend
0°	(0.02398)	(6.549)	(15.08)	(388.85)	(7.972)	(6.548)	(15.08)	(15.16)	15.1056
10°	(0.02230)	(6.314)	(14.54)	468.53	(7.962)	(6.297)	(14.50)	14.52	14.5466
20°	0.02074	6.079	14.00	548.08	7.941	6.071	13.98	13.99	13.9954
30°	0.01929	5.846	13.46	627.35	7.909	5.839	13.45	13.44	13.4558
40°	0.01794	5.616	12.93	706.25	7.866	5.610	12.92	12.91	12.9252
50°	0.01668	5.390	12.41	784.66	7.813	5.384	12.40	12.39	12.4050
60°	0.01551	5.168	11.90	862.50	7.752	5.168	11.89	11.88	11.9047
70°	0.01443	4.950	11.40	939.69	7.684	4.945	11.39	11.35	11.4344
80°	0.01323	4.671	10.76	1016.18	7.542	4.664	10.74	10.71	*10.9941
90°	0.01238	4.494	10.35	1090.53	7.496	4.493	10.35	10.39	*10.5838
100°	0.01184	4.418	10.17	1166.09	7.540	4.415	10.17	10.22	10.2036
110°	0.01114	4.268	9.827	1241.33	7.505	4.265	9.821	9.818	9.8553
120°	0.01051	4.129	9.507	1316.18	7.477	4.129	9.507	9.471	9.5281
130°	0.009912	3.995	9.199	1390.82	7.445	3.995	9.199	9.169	9.2129
140°	0.009329	3.854	8.874	1465.04	7.398	3.851	8.867	8.856	8.9227
150°	(0.008887)	(3.760)	(8.658)	1538.77	(7.396)	(3.759)	(8.655)	(8.670)	8.6525
160°	0.008412	3.643	8.388	(1612.95)	7.365	(3.641)	(8.384)	(8.368)	8.4028
170°	(0.007875)	(3.489)	8.084	1686.06	(7.293)	(3.488)	(8.081)	(8.025)	*8.1721
180°	0.007559	3.425	7.886	1758.80	7.306	3.424	7.884	7.891	*7.9619
190°	0.007278	3.371	7.762	1832.17	7.325	3.369	7.757	7.731	7.7717
200°	0.006943	3.285	7.564	1905.30	7.311	3.284	7.562	7.556	7.6015
210°	0.006733	3.252	7.488	1978.88	7.347	3.252	7.488	7.504	7.4513
220°	0.006534	3.222	7.419	2052.24	7.388	3.221	7.417	7.414	*7.3211
230°	0.006287	3.138	7.226	2126.03	7.362	3.136	7.221	7.215	7.219
240°	0.006002	3.080	7.092	2199.48	7.366	3.079	7.090	7.080	7.1127
250°	0.005845	3.057	7.039	2273.35	7.403	3.057	7.039	7.025	7.055
260°	0.005709	3.043	7.007	2347.53	7.447	3.043	7.007	7.011	7.005
270°	0.005601	3.042	7.004	2422.28	7.502	3.042	7.004	7.010	6.971
280°	(0.005503)	(3.044)	(7.009)	2497.56	(7.559)	(3.043)	(7.007)	(6.989)	6.969
285° 5'	(0.005420)	(3.044)	(7.009)	2562.04	(7.607)	(3.045)	(7.011)	(6.968)	6.96

Dat een slechts zeer geringe verandering in de waarde van p_k een betrekkelijk grooten invloed heeft op de waarden van f dicht bij T_k , komt natuurlijk daarvandaan, dat de zeer geringe verschillen $\log. p_k - \log. p$ daardoor vrij belangrijk zullen gewijzigd worden. Zoo geeft b.v. $p_k = 36395$ ($\log. p_k = 4.5610$) voor $\log. \frac{p_k}{p}$ bij 280° de waarde 0.04540, terwijl deze waarde met $p_k = 36486$ ($\log. p_k = 4.5621$) dadelijk 0.04648 wordt, d.w.z. 2.4 % hooger. De waarde van f_{10} , welke in het eerste geval bij $280^\circ = 2.937$ zou uitgevallen zijn, wordt nu ook 2.4 % hooger, d.w.z. 3.006, hetgeen een verheffing der waarde van f van 6.762 tot 6.922 medebrengt.

Reeds bij vroegere gelegenheden heb ik op dit uiterst scherpe criterium gewezen, waaraan men in staat is de geëxtrapoleerde waarde van p_k te toetsen.

Zooals te verwachten was, komen de waarden van F , uit $\Delta \log. p$ en $\Delta (T \log. p)$ berekend, vrij goed met elkaar overeen, maar wijken

die, welke uit $\frac{f}{m} - f'(T_k - T)$ worden berekend, vooral bij de hoogere temperaturen dicht bij T_k , soms een weinig af. In de laatste kolom

hebben wij de „vereffende” waarden van $F = \frac{T}{p} \frac{dp}{dt}$ neergeschreven;

die met een sterretje wijken daarbij eenigermate van de uit de dampdrukken op drie verschillende manieren berekende waarden af. Men kan dus aannemen, dat daar in de nabijheid de corresponderende waarden van p min of meer onnauwkeurig zijn waargenomen.

Wat de waarde van de groothed $F_k = f_k$ betreft, zoo vinden wij hiervoor volgens de methoden van $\Delta \log. p$ en $\Delta (T \log. p)$ overeenstemmend 7.01. Volgens de derde methode zou $f_k = 6.97$ zijn. Het verschil is niet groot, maar het komt mij voor, dat de laatste waarde het nauwkeurigst is¹⁾. Immers uit de dampdrukken bij de temperaturen van 230° tot 280° berekent men rechtstreeks eveneens 6.97, zooals uit het volgende overzicht kan blijken. Uit de empirisch afgeleide formule

$$p = 36486 - 254330(1 - m) + 734000(1 - m)^2 - 10^6(1 - m)^3$$

¹⁾ Aangezien bij de derde methode in den correctieterm $f'(T_k - T)$ de factor $T_k - T$ bij $T = T_k$ tot 0 nadert, zoo zal voor de bepaling van F_k deze methode nauwkeuriger zijn dan de beide andere, aangezien aldaar de bepaling der verschillen $\Delta \log. p$ en $\Delta (T \log. p)$ vlak bij T_k zeer onnauwkeurig, zoo niet onmogelijk wordt. Maar bij temperaturen, niet al te dicht bij T_k , lijkt ons vooral de tweede methode (die met $\Delta (T \log. p)$) boven de beide anderen te prefereren.

volgt bij

230°	p = 36486 - 254330 × 0.1042 + 734.10 ³ × 0.01086 - 10 ⁶ × 0.0011314
240°	" " 0.0864 " 0.00747 " 0.0006450
250°	" " 0.0686 " 0.00471 " 0.0003228
260°	" " 0.0508 " 0.00258 " 0.0001311
270°	" " 0.0330 " 0.00109 " 0.0000359
280°	" " 0.0152 " 0.00023 " 0.0000035

d.w.z.	p = 36486 - 26501 + 7971 - 1131 = 16825	Gevonden.
	21974 + 5483 - 645 = 19350	19352
	17447 + 3457 - 323 = 22173	22182
	12920 + 1894 - 131 = 25329	25329
	8393 + 800 - 36 = 28857	28852
	3866 + 170 - 4 = 32786	32782

De overeenstemming is nagenoeg absoluut; de *grootste* afwijking bedraagt slechts (bij 250°) 9 mm. op ruim 22000 mm., d.w.z. $\frac{1}{2500}$. Voor p_k mogen wij dus gerust 36486 aannemen, d.w.z. 91 mm. hooger dan de te lage waarde van YOUNG 36395 mm. Deelende door p_k , vindt men derhalve:

$$\varepsilon = 1 - 6.9706(1-m) + 20.117(1-m)^2 - 27.408(1-m)^3,$$

of afgekort:

$$\varepsilon = 1 - 6.97(1-m) + 20(1-m)^2 - 27(1-m)^3.$$

Wij zijn thans genaderd tot de theoretische afleiding der dampdrukformule van VAN DER WAALS bij temperaturen beneden het kookpunt, en der *gewijzigde* formule, welke bij *extreem lage* temperaturen geldt, wanneer tengevolge van „*quanteneffect*” gewijzigde omstandigheden optreden. Er zal dan tevens een nieuw, tot nog toe onbekend verband tusschen de z.g. *chemische konstanten* (*entropiekonstanten*) en de grenswaarde van den moleculairdruk a_0/V_0^3 worden gewezen. Daarna komt de inwendige verdampingswarmte ter sprake, een theoretisch zeer belangrijke grootheid, waarover wij eveneens het een en ander hebben mede te deelen, hetwelk voor de kennis der toestandsvergelijking van belang kan zijn. Doch dit alles in het VI^e-Vervolgstuk.

(Wordt voortgezet.)

La Tour près Vevey, Nov.-Dec. 1918.

DE OXYDO-POTENTIOMETRISCHE BEPALING VAN FERRO

DOOR

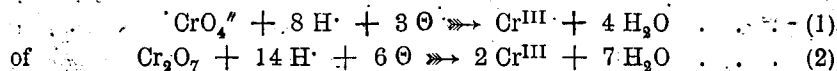
I. M. KOLTHOFF.

Ofschoon men het ferrogehalte eener vloeistof eenvoudig door titratie met kaliumpermanganaat kan bepalen, heeft men langen tijd in de techniek bij de bepaling van ijzer in ijzerertsen gebruik gemaakt van kaliumbichromaat als oxydans. Tegenwoordig vindt de laatste stof niet zooveel toepassing meer voor de titratie van ferro, sinds REINHARDT de permanganaatmethode verbeterd heeft. Toch kan men in sommige gevallen de permanganaatmethode niet gebruiken, zooals bij aanwezigheid van chromi of andere gekleurde stoffen.

In dit geval gebruikt men dan toch weer kaliumbichromaat als oxydans. Het eindpunt der titratie is evenwel niet eenvoudig vast te stellen; gewoonlijk wordt door de stippelmethode de afwezigheid van ferro met ferricyaankalium, of de overmaat chromaat ook volgens de stippelmethode met diphenylcarbazine aangetoond. De titraties zijn evenwel niet bijzonder aangenaam.

Daar nu de oxydatiepotentialen van ferri-ferro enerzijds en die van bichromaat met zuur en chromi anderzijds zeer veel verschillen, zoo heeft men hier een geschikte stof voor de oxydopotentimetriche bepaling van ferro. HILDEBRAND¹⁾ voerde reeds een dergelijk soort titratie uit, doch hij vermeldt niets over de nauwkeurigheid der methode.

De oxydatiepotentiaal van een chroomzuuroplossing is nog niet voldoende bekend. Bovendien gedraagt een chroomzuurelectrode zich geheel anders dan men volgens de theorie zou verwachten. Wanneer kaliumchromaat in zure oplossing oxydeerend werkt, heeft waarschijnlijk één der volgende reacties plaats:



Volgens (1) is

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{0.058}{3} \log. \frac{[\text{CrO}_4^{''}] [\text{H}]^8}{[\text{Cr}^{\text{III}}]}$$

¹⁾ HILDEBRAND, Journ. Americ. Chem. Soc. 35, 847 (1913).

Volgens (2) is

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.058}{6} \log. \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7''] [\text{H}\cdot]^{14}}{[\text{Cr}^{\text{III}}]^2}$$

Wanneer de verhouding $\frac{[\text{CrO}_4'']}{[\text{Cr}^{\text{III}}]}$ of $\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7'']}{[\text{Cr}^{\text{III}}]^2}$ constant blijft, dan verandert ε alleen met de waterstofionenconcentratie.

Volgens (1) is dan

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{8}{3} \times 0.058 \log. [\text{H}\cdot] = \varepsilon_0 + 0.152 \log. [\text{H}\cdot] \quad (1)$$

Volgens (2) is dan

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{7}{3} \times 0.058 \log. [\text{H}\cdot] = \varepsilon_0 + 0.133 \log. [\text{H}\cdot] \quad (2)$$

In geval (1) verandert dus de potentiaal bij iedere verandering van één in den exponent van $[\text{H}\cdot]$ voor een bedrag van 0.152 volt, in geval (2) van 0.133 volt.

LUTHER ¹⁾, die de oxydatiepotentiaal van een mengsel van chromaat-chromi bij verschillende waterstofionenconcentraties heeft gemeten, vond een geheel andere waarde. Hij ging uit van een mengsel van 0.2 N. chromaat en 0.1 N. $\frac{\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3}{3}$; dat hij met verschillende hoeveelheden zoutzuur mengde. Hij voerde zijn metingen uit tegen Ag/AgCl in 0.1 N. HCl. Ik heb de gevonden E.M.K omgerekend op een nulelectrode.

Potentiaal chromaatsmengsel volgens Luther.

C_H	ε tegen 0 electrode	Δ in millivolt.
1 N.	2.11	—
0.1 N.	1.87	240
0.01 N.	1.73	140
0.001 N.	1.68	50
0.0001 N.	1.63	50
0.00001 N.	1.57	60
0.000001 N.	1.48	90

LUTHER merkte op, dat zich bij de meting moeilijkheden voordoen. Het evenwicht stelt zich langzaam in, terwijl de polarisatie ook bij zeer geringe stroomsterkte zeer groot is. Ik heb ook nog eens den oxydatiepotentiaal eener bichromaatoplossing bepaald onder verschillende omstandigheden. Als electrode werd een cilindrische geplatindeerde goudelectrode gebruikt, welke een oppervlakte van $\pm 6 \text{ cm}^2$ had. De meting geschiedde tegen de normaalcalomelectrode. Ter instelling van het evenwicht bleef de vloeistof een nacht in de

¹⁾ LUTHER, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 653 (1899).

electrode. Bovendien werd dan nagegaan, of de potentiaal bij staan niet meer veranderde. De resultaten der metingen zijn onder medegedeeld.

Zeer eigenaardig is de invloed van ferro op den oxydatiepotentiaal van het chroomzuurmengsel. Terwijl men zou verwachten, dat door de plaatsgrijpende reductie de potentiaal zou dalen, is in tegenstelling hiermee een stijging waar te nemen.

Ook FORBES en BARTLETT¹⁾ hebben dit waargenomen; bovendien constateerden ze, dat ook andere reductiemiddelen als stanno, ferro-cyanide dezelfde werking uitoefenden: Een afdoende verklaring voor dit zonderlinge gedrag eener chroomzuurelectrode kan men nog niet geven. Het is evenwel waarschijnlijk, dat het chroomzuur bij zijn oxydeerende werking niet direct tot chromi wordt gereduceerd, maar dat er verschillende tusschenproducten ontstaan.

In overeenstemming hiermee is ook, dat chromi weinig invloed op den oxydatiepotentiaal heeft.

Ik heb ook nog verschillende metingen uitgevoerd van den potentiaal van bichromaat met zuur en chromi tegen een geplatineerde electrode, welke een oppervlak had van 8 cm². De vloeistof was steeds een nacht in de electrode, den volgenden morgen werd de electromotorische kracht gemeten tegen de normaal-calomelelectrode. Na 8 uur staan werd daarna gecontroleerd, of de potentiaal onveranderd was.

Ik zal de gevonden E.M.K. opgeven ten opzichte van de (gefin-geerde nulelectrode).

De bichromaatconcentratie was steeds 0.2 N. (d.i. $\frac{1}{30}$ molair).

Toevoeging.	ϵ tegen nulelectrode.
I. 0.2 N. HCl en 0.1 N. Cr ^{III} (als sulfaat)	1.800 volt.
II. als I, maar na de meting een weinig ferro toegevoegd	1.810 "
III. 0.2 N. HCl	1.800 "
IV. 0.02 N. HCl	1.820 "
V. 0.02 N. HCl + 0.1 N. Cr ^{III}	1.865 "
VI. 0.2 N. H ₂ SO ₄	1.750 "
VII. 0.2 N. H ₂ SO ₄ + 0.1 N. Cr ^{III}	1.787 "
VIII. zonder toevoeging	1.980 "
IX. 0.1 N. Cr ^{III}	1.910 "

De proeven VIII en IX zijn viermaal met hetzelfde resultaat herhaald.

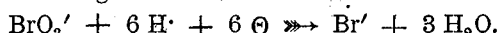
1) FORBES en BARTLETT, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 3527 (1913).

De resultaten dezer proeven zijn dus zeer eigenaardig. In het algemeen verhoogden chromi en ferro den oxydatiepotentiaal, terwijl men het omgekeerde zou verwachten. Maar vooral de invloed der zuurconcentratie is eigenaardig. Ofschoon bichromaat in zure oplossing sterker oxydeerend werkt, dan zonder toevoeging van zuur, neemt de oxydatiepotentiaal toe, naarmate de zuurconcentratie afneemt. Waarschijnlijk zijn de reacties, waarmee we de oxydeerende werking van chroomzuur voorstellen, niet volkomen juist, of misschien is de gemeten potentiaal toch niet de evenwichtspotentiaal. Een nader onderzoek van deze kwestie ware gewenscht.

Ofschoon nu de oxydatiepotentiaal van een zure bichromaat-oplossing nog niet precies vast staat, zoo is toch uit de metingen te verwachten, dat de titratie van ferro met bichromaat in zure oplossing een goeden omslag moet geven. De normaalpotentiaal van een ferro-ferri-oplossing is n.l. ± 1.0 volt (tegen nulelectrode); die van chroomzuur in ± 0.1 N. HCl ± 1.85 volt. $\epsilon_0' - \epsilon_0$ is dus ± 0.85 volt, zoodat volgens de vroegere mededeeling bij de titratie een scherpe omslag te verwachten is.

Behalve met bichromaat heb ik ook verschillende bepalingen uitgevoerd met bromaat in zure oplossing. Wanneer men ferro in zure oplossing met bromaat op de gewone manier wil titreeren, neemt men aan het begin der titratie reeds een sterke broomlucht waar; indigo of diazolichamen worden dan ook reeds direct ontleed. Toch verkrijgt men bij de oxydopotentimetriche bepaling een goeden omslag.

Het broomzuur reageert dan a.v.:



De normaalpotentiaal bedraagt volgens LUTHER en SAMMET ¹⁾ ± 1.7 volt.

Uitvoering der bepaling.

Als electrode diende een geplatineerd stukje platina, dat in een capillair was gesmolten. De capillair was verder gedeeltelijk gevuld met kwik. Daar het oppervlak der electrode klein is, krijgt men hier vrij veel last van de polarisatie. Daar het ons evenwel bij de titratie slechts om de veranderingen van den potentiaal te doen is, en niet om de absolute waarden, hindert dit betrekkelijk weinig.

De titratie geschiedt in een bekerglas. Met behulp van een vaatje,

¹⁾ LUTHER en SAMMET, Zeitschr. f. physik. Chem., 53, 641 (1905).

dat gevuld is met verzadigde kaliumchlorideoplossing wordt de vloeistof verbonden met de normaalcalomelelectrode. Bij deze titraties is de laatste electrode de negatieve electrode. De uitvoering der meting geschiedt op dezelfde manier als die van de waterstofionenconcentratie. Men kan met behulp van een rheostaat en een gevoelige voltmeter direct de E.M.K. op den laatsten aflezen.

Veel goedkoper kan men evenwel volstaan met het gebruik van een meetlat. Bij de goede inschakeling is

$$\varepsilon = \frac{a}{1000} \times E.$$

Hier stelt E de electromotorische kracht van het stroomleverende element voor. Daar het ons evenwel om de relatieve verandering van ε te doen is, hebben we voldoende aan de waarden van a, welke evenredig met ε verandert. Als nulpuntsinstrument werd een capillairelectrometer gebruikt.

Telkens na de toevoeging van een bepaalde hoeveelheid reagens wordt ε of a bepaald. Men merkt reeds gedurende de titratie, of men in de buurt van het omslagpunt is aan de verandering van ε of a (zie onder bij de metingen of de curven). Vooral vlak vóór en na het omslagpunt doet men verschillende metingen. De verkregen waarden worden graphisch uitgezet. Op de abscissenas zet men de toegevoegde hoeveelheid reagens uit, op de ordinatenas ε_c of a. Bij het omslagpunt verandert ε_c of a met een sprong. Zooals in een vorige mededeeling reeds is besproken, kunnen we aannemen, dat het omslagpunt op de helft van den sprong ligt. Men behoeft natuurlijk niet de geheele potentiaalcurve te construeeren. Het is voldoende, om de waarden 10 % vóór en na het omslagpunt graphisch uit te zetten.

Wegens de optredende polarisatie houdt men den stroom van de zijketen in de buurt van het omslagpunt slechts korten tijd gesloten. Doet men dit niet, dan verandert ε_c voortdurend.

In de eerste plaats zal ik de resultaten meedeelen van de titraties met bichromaat. Ze werden zoowel in zwavelzure als zoutzure oplossing uitgevoerd. Bovendien werd nagegaan, welke concentratie zuur aanwezig moest zijn, wil de titratie nog goede resultaten opleveren. Van de vele uitgevoerde titraties wil ik niet alle resultaten vermelden.

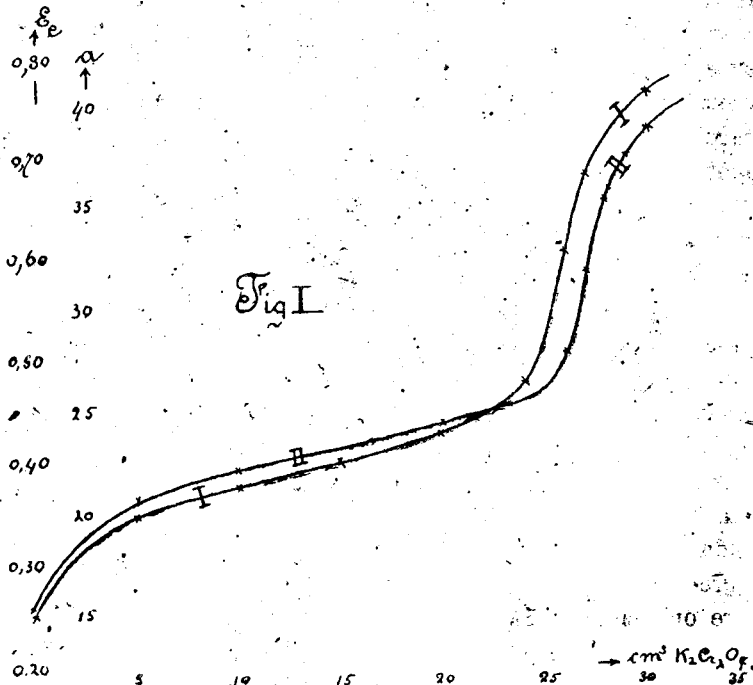
De grootste afwijking in zwavelzure oplossing bedroeg 0.8 %, in zoutzure oplossing 1.0 %.

Titraties in zwavelzure oplossing.

25 cm³. ferrosulfaat werden gemengd met 30 cm³. 4 N. zwavelzuur en 25 cm³. water. Er werd getitreerd met 0.1000 N. K₂Cr₂O₇.

Van de zes titraties, die zoo uitgevoerd zijn, wil ik hier twee voorbeelden geven, waarbij de electromotorische kracht op den voltmeter werd afgelezen.

cm ³ . 0.1000 N. K ₂ Cr ₂ O ₇	I.	II.
	ϵ_c	ϵ_c
0	0.25	0.252
5	0.349	0.342
10	0.378	0.372
15	0.400	0.395
20	0.429	0.422
24	0.478	0.472
25	0.532	0.523
26	0.610	0.590
27	0.687	0.661
30	0.770	0.758
35	0.798	0.808



Uit de grafiek (zie fig. I, curve I) volgt, dat de omslag van I ligt bij 25.60 cm³. K₂Cr₂O₇; van bepaling II bij 25.55 cm³. K₂Cr₂O₇, terwijl het omslagpunt moet liggen bij 25.40 cm³. K₂Cr₂O₇.

De afwijking bedraagt dus bij I 0.8 %.

bij II 0.6 %.

Wanneer in plaats van 30 cm³. 4 N. zwavelzuur 50 cm³. werd gebruikt, of 10 cm³. met 40 cm³. water, waren de resultaten ook goed. Wanneer minder dan 5 cm³. zwavelzuur en 35 cm³. water werd toegevoegd, werd geen goede omslag meer verkregen.

Titraties in zoutzure oplossing.

De scherpte van den omslag was ook hier binnen bepaalde grenzen onafhankelijk van de zuurconcentratie. Zoo was het onverschillig, of bij 25 cm³. ferrosulfaat 50 cm³. 4 N. HCl werd gevoegd of een mengsel van 5 cm³. 4 N. HCl en 45 cm³. water.

Hieronder volgt een voorbeeld van de resultaten; verkregen bij de titratie van 25 cm³. ferrosulfaat gemengd met 10 cm³. 4 N. HCl en 40 cm³. water met 0.1000 N. K₂Cr₂O₇. In de tweede kolom zijn de afgelezen waarden van ϵ_c aangegeven, in de derde kolom die van ϵ_c . In de 4^e kolom zijn de waarden van ϵ_c aangegeven bij de titratie van een mengsel van 25 cm³. ferrosulfaat met 5 cm³. 4 N. HCl en 45 cm³. water (zie ook curve II, fig. I).

cm ³ . 0.1000 N. K ₂ Cr ₂ O ₇	25 cm ³ . FeSO ₄ + 10 cm ³ . 4 N. HCl + 40 cm ³ . water		25 cm ³ . FeSO ₄ + 5 cm ³ . 4 N. HCl + 45 cm ³ . water.	
	I.	II.	III.	
	a.	ϵ_c .	ϵ_c .	
0	15.3	0.307	0.300	
5	21.1	0.382	0.394	
10	22.25	0.426	0.419	
15	23.4	0.449	0.439	
20	24.8	0.486	0.461	
25	26.3	0.504	0.499	
26	27.98	0.535	0.520	
27	32.1	0.619	0.550	
28	35.6	0.662	0.620	
29	37.8	0.685	0.652	
30	39.3	0.733	0.680	
35	—	—	0.718	

Het berekend aantal cm^3 . $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bedroeg 27.50 cm^3 .

Volgens I gevonden 27.62 cm^3 , afwijking 0.48% .

" II " 27.70 " " 0.80% .

" III " 27.73 " " 0.90% .

Door de kleine zuurconcentratie is de omslag bij III reeds veel minder scherp dan bij de anderen.

Bij de metingen viel ook op, dat de normaalpotentiaal van ferri-ferro in sterker zoutzure oplossing afneemt. Wanneer men n.l. bij 25 cm^3 . ferrosulfaat $\pm 14 \text{ cm}^3$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ heeft gevoegd, is de totale hoeveelheid ferro gelijk aan ferri.

Ik vond dan in verschillende geconcentreerde zoutzure oplossingen de volgende waarden voor ϵ_c :

	ϵ_c .
met 30 cm^3 . 4 N. HCl + 20 cm^3 . water	0.419
" 10 " " + 40 " "	0.426
" 5 " " + 45 " "	0.439

In zwavelzure oplossing was dit verschil veel minder.

De verklaring is waarschijnlijk deze, dat in sterker zoutzure oplossing meer ferri-ionen worden weggenomen door de vorming van een complex chloride dan in zwakker zoutzuur.

Bepalingen met kaliumbromaat.

Ook hier bleek bij het omslagpunt, dat er een vrij sterke polarisatie optrad. Daarom moet men den stroom van de zijketen maar even gesloten houden. Verder bleek, dat in zoutzure oplossing een veel betere omslag werd verkregen dan in zwavelzure oplossing. Ik zal daarom de bepalingen in zwavelzuurmilieu hier achterwege laten.

Zooals reeds vroeger is opgemerkt, neemt men hier van het begin der titratie af reeds een broomlucht waar.

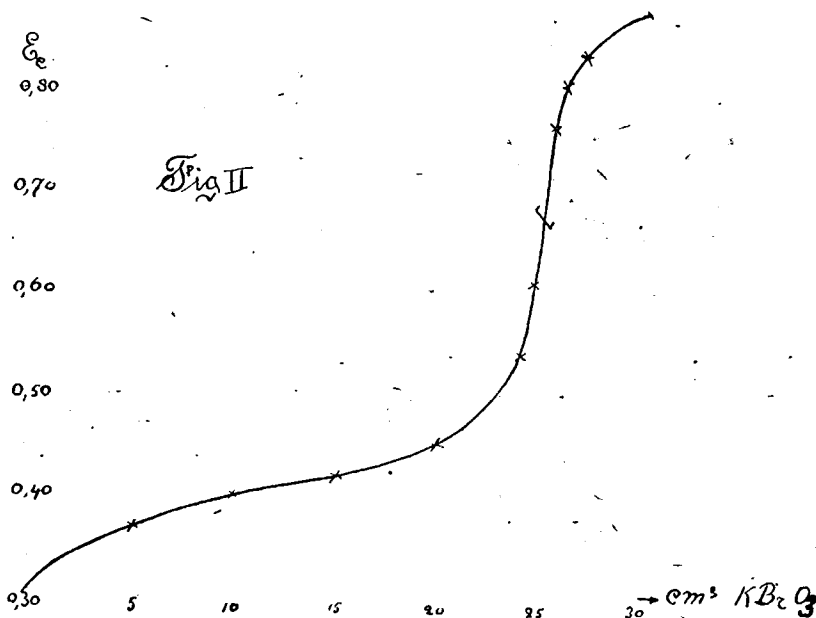
De grootste afwijkingen, welke verkregen werden, bedroegen 0.5% .

Van de vele bepalingen wil ik ook hier slechts enkele voorbeelden aanhalen.

cm^3 . 0.1000 N. 25 cm^3 . FeSO_4 + 20 cm^3 . 4 N. HCl + 30 cm^3 . H_2O .

KBrO_3	I.	II.
	ϵ_c .	ϵ_c .
0	0.306	0.32
5	0.359	0.375
10	0.40	0.398
15	0.42	0.421
20	0.45	0.45

24	0.54	0.555
24.5	0.61	0.692
25	0.68	0.805
25.5	0.771	0.85
26	0.81	0.881
27	0.84	0.908
30	0.885	0.942



Het omslagpunt moet liggen bij 24.93 cm³. 0.1000 N. KBrO₃.
 Volgens I werd gevonden 24.90 cm³., dus een afwijking van 0.1 %.
 " II " " " 25.05 " " " " " 0.48 "
 De resultaten zijn dus zeer bevredigend.

In phosphorzuurmilieu worden de ferri-ionen weggenomen. Ze vormen n.l. met het phosphorzuur een complex. Daar de oxydatie-potentiaal van het ferri-ferro hierdoor veel kleiner wordt, werd verondersteld, dat de omslag veel scherper zou zijn. Dit bleek evenwel niet juist te zijn, waarschijnlijk wordt ook de oxydatie-potentiaal van het broomzuur verlaagd. De omslag was zeer vaag, zoals uit de volgende cijfers blijkt. Zelfs de toevoeging van zoutzuur bij het phosphorzuur had weinig beteekenis. Uit de cijfers blijkt, dat de normaalpotentiaal van ijzer sterk verlaagd wordt.

cm ³ . 0.1000 N. KBrO ₃	25 cm ³ . FeSO ₄ + 20 cm ³ . 25 % H ₃ PO ₄ + 20 cm ³ . H ₂ O.	25 cm ³ . FeSO ₄ + 15 cm ³ . 25 % H ₃ PO ₄ + 10 cm ³ . 4 N. HCl + 20 cm ³ . H ₂ O.
	I.	II.
	ε _c .	ε _c .
0	0.15	0.19
5	0.18	0.228
10	0.198	0.247
15	0.219	0.261
20	0.241	0.287
24	0.268	0.318
24.5	0.28	0.33
25	0.29	0.341
25.5	0.305	0.359
26	0.318	0.379
27	0.338	—
30	0.372	0.522

Bij I werd een vage omslag verkregen bij 25.15 cm³. KBrO₃ (afwijking 0.8 %); volgens II bij ± 25.00 cm³. (afwijking 0.3 %). Het toevoegen van phosphorzuur is evenwel geen verbetering.

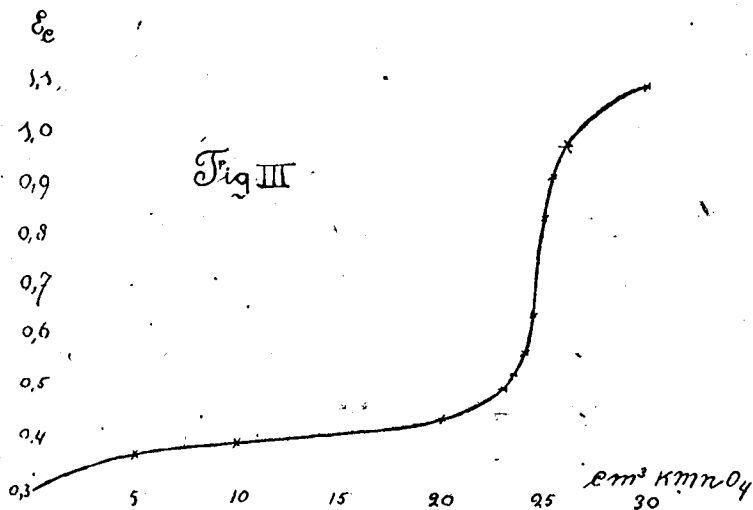
Titratie met KMnO₄.

Ofschoon de oxydopotentiometrische bepaling van ferro met permanganaat geen praktische beteekenis heeft, werd toch nagegaan, of goede resultaten werden verkregen. Het doel was vooral om te zien, of in zoutzure oplossing sterk afwijkende potentialen werden verkregen.

De potentiometrische bepaling met permanganaat is verre van aangenaam. Wanneer men in de buurt van het omslagpunt is, en vooral bij kleine overmaten permanganaat worden niet direct constante resultaten verkregen, maar moet men enkele minuten wachten. Wanneer men de vloeistof daarna flink omroert, stijgt de potentiaal sterk (soms wel 30 millivolt), om bij staan weer te dalen tot de oorspronkelijke waarde. Als verbindingsvloeistof tusschen de oxydatie-electrode en de normaalelectrode werd een 40 % ammoniumnitraat-oplossing gebruikt, daar chloride kan storen.

Hier volgt een voorbeeld van een titratie in zwavelzure oplossing en in zoutzure oplossing.

cm ³ . KMnO ₄ .	25 cm ³ . FeSO ₄ + 20 cm ³ . 4 N. H ₂ SO ₄ + 20 cm ³ . water.	25 cm ³ . FeSO ₄ + 20 cm ³ . 4 N. HCl + 20 cm ³ . water.
	ϵ_c .	ϵ_c .
0	0.321	0.328
5	0.365	0.379
10	0.390	0.402
20	0.442	0.452
23	0.499	—
23.5	0.529	0.494
24	0.570	0.51
24.5	0.640; na 10': 0.644	0.569
25	0.731; na 15': 0.840	0.73
25.5	0.918	0.816
26	0.985	0.878
27	1.020	0.96
30	1.102	1.01



Uit de curven in figuur III blijkt, dat de potentiaal in zoutzure oplossing ongeveer analoog verandert met dien in zwavelzure oplossing.

Bij de titratie in zwavelzure oplossing had de kleuromslag plaats na de toevoeging van 24.50 cm³. KMnO₄; volgens de potentiometrische bepaling na toevoeging van 24.60 cm³. KMnO₄.

In zoutzure oplossing waren deze omslagpunten resp. 24.77 cm³.

en 24.85 cm³. Potentiometrisch vindt men in zoutzure oplossing dus ook een meerverbruik van permanganaat.

Samenvatting der resultaten.

1. De potentiaal van een chroomzuuroplossing is weinig afhankelijk van de chromiconcentratie. Ze stijgt bij toevoeging van een reductans. Verder verandert ze bij wijziging van de waterstofionenconcentratie anders dan men volgens de reactievergelijking zou verwachten.

In verband met deze afwijkingen is aangenomen, dat de reductie van chroomzuur tot chromi via tusschenproducten verloopt, die invloed op den potentiaal kunnen uitoefenen.

2. De oxydopotentimetriche bepaling van ferro met bichromaat of bromaat in zure oplossing levert bevredigende resultaten. Met behulp van een eenvoudig instrumentarium kunnen deze bepalingen worden uitgevoerd. Gewezen is op de beteekenis van de zuurconcentratie.

3. De potentiaal van een permanganaatoplossing stelt zich niet direct op de evenwichtswaarde in en verandert bij het omroeren van de vloeistof.

4. Bij de titratie van ferro in zoutzure oplossing met permanganaat werden geen afwijkende potentialen waargenomen.

Utrecht, Pharm. Lab. der Univ., Januari 1919.

NOG EENS „PERSONEN EN ZAKEN”.

Het zij mij vergund het stukje van den Heer VAN MEURS (Chem. Weekblad van 15 Maart), waarin hij op zoo duidelijke wijze de op den 24en September 1908 gevoerde discussie over de salarisregeling van den assistent-scheikundige beschrijft, met een enkel woord aan te vullen.

Sedert 1917 bestaan er aan den Gemeentelijken Keuringsdienst de rangen van assistent-scheikundige en van scheikundige-bacterioloog.

Men begint als assistent-scheikundige op een salaris van f1800.—, dat niet voor verhooging vatbaar is en kan dan bij gebleken geschiktheid bevorderd worden tot scheikundige-bacterioloog op een salaris van f2500.— tot f3500.—. Op het oogenblik wordt een duurtetoeslag toegekend, bedragend 15 % van het eerste duizendtal, 10 % van het tweede duizendtal en 5 % van ieder volgend duizendtal. Een nieuwe verordening, regelende de bezoldiging van ambtenaren bij verschillende gemeentelijke dienstvakken, is in voorbereiding.

Rotterdam, 20 Maart 1919.

J. D. JANSEN.

Boekaankondiging.

W. WIEN, Neuere Entwicklung der Physik und ihre Anwendungen.
J. A. BARTH, Leipzig, 1919, 116 blz., M. 6.—.

In dit boekje zijn samengevoegd drie populaire voordrachten „im Felde gehalten”: 1. Neuere Errungenschaften der Physik. 2. Physik und Erkenntnistheorie. 3. Physik und Technik.

De eerste voordracht geeft de ontwikkeling der physica in de laatste dertig jaar. Uit den aard der zaak zeer in 't kort, behandelt de schrijver de ontdekking der kathodenstralen, Röntgenstralen, radioactiviteit en schetst den grooten invloed, dien de bestudeering dezer verschijnselen op de physica heeft uitgeoefend (bepaling van lading en massa van electronen, kristalstructuur). Na den invloed vermeld te hebben, dien beweging op 't optische en electromagnetische gedrag van een lichaam uitoefent, geeft de schrijver een overzicht der relativiteitstheorie, behandelt kort een onderwerp uit de statistica en sluit de voordracht met de vermelding der eigenschappen van lijnenspectra en atoommodel van BOHR.

De tweede voordracht heeft de verhouding der physica tot de filosofie tot onderwerp, mede in verband met de tweede relativiteitstheorie van EINSTEIN. Het werk van MACH wordt besproken, daartegenover gesteld OSWALD KÜLPE, een jong gestorven filosoof, die in zijn werk „die Realisierung” nog eens eene poging gewaagd heeft, te bewijzen, dat er een objectieve wereld bestaat. KÜLPE noemt 't eigenlijke criterium voor de realiteit, de onafhankelijkheid van 't waarnemende subject. Moet echter hieruit niet volgen, dat er voor ons begrip geen reële wereld is, in zoverre een subject die wereld om te beginnen tot voorwerp van overdenking maakt?

Waar de eerste voordracht door hare veelomvattendheid weinig diep kon gaan en daarom niet altijd boeit, is de tweede van zeer bijzondere bekoring.

De derde voordracht bespreekt de verhouding van physica tot de techniek. Besluiten we met te memoreeren, dat de voordrachten gehouden zijn

„in den baltischen Landen, den nördlichsten Vorposten der deutschen Kultur“, de eerste bijv. „in dem durch deutsche Waffen-dem Deutschtum zurückgewonnenem Riga, das man wohl als eine der deutschen Städte des Baltenlandes bezeichnen kann“.

W. H. v. D. S. B.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Het Pharm. Weekbl. van 22 Maart bevat de toespraak, door Prof. P. VAN DER WIELEN uitgesproken bij de opening van het Laboratorium voor artseneijbereikunde en de Universiteitsapothek te Amsternam op Maandag 17 Maart 1919.

De rede, uitgesproken door Dr. H. I. WATERMAN bij de aanvaarding van het hoogleeraarsambt aan de Technische Hoogeschool te Delft, is getiteld „Wetenschap en chemische industrie“.

Den 24sten Maart heeft Prof. J. H. ABERSON, rector-magnificus der Landbouwhoogeschool te Wageningen, ter viering van den verjaardag der stichting van de Landbouwhoogeschool, een rede gehouden over „de beteekenis van de landbouwscheikunde voor het onderwijs en het onderzoek aan de Landbouwhoogeschool“.

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraalexamen pharmacie Mejuffrouw B. GEËRS.

Leidsche Chemische Kring. Op de vergadering van 23 Maart sprak Mejuffrouw H. H. de WOLFF over lithotherapie.

Het Delftsch Natuurwetenschappelijk Gezelschap heeft 21 Maart een Mededeelingenavond gehouden. Op de agenda stonden: Dr. P. E. VERKADE, scheik. ing., Invloed van zuren op de hydratatiesnelheid van anhydriden. Dr. A. VAN ROSSEM, scheik. ing., Regeneratie van ge vulcaniseerde rubber. Mej. H. KRUSEMAN, scheik. ing., IJzerbepaling als Fe_2O_3 . H. ZANSTRA, scheik. ing., Over den osmotischen druk. H. A. J. HIETINK, scheik. ing., Over verhouting van vezels.

Met ingang van 1 April is, buiten bezwaar van 's Rijks schatkist, benoemd tot assistent bij de organische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft de Heer C. VAN LOON, scheik. ing.

Dr. A. KOREVAAR, scheik. ing., privaatsdocent in de chemische technologie aan de Universiteit te Leiden, is sedert 1 Maart verbonden aan het Octrooibureau van VRIESENDORP en GAADE te 's-Gravenhage.

De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel heeft eervol ontslag verleend, onder dankbetuiging voor de bewezen diensten, aan Dr. J. D. FILIPPO, 's-Gravenhage; Dr. G. L. VOERMAN, Leiden; Dr. F. H. VAN DER LAAN, Utrecht; Dr. P. A. MEERBURG, Utrecht; Dr. J. J. VAN ECK, Leiden; en Dr. W. STORM VAN LEEUWEN, arts te Utrecht, leden der commissie van advies in zake koffie- en theesurrogaten.

De Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel heeft: a. met ingang van 1 April opgeheven het Rijkskantoor voor chemicaliën; b. aan Dr. TH. STRENGERS als directeur van het Rijkskantoor voor chemicaliën met ingang

van 1 April eervol ontslag verleend, onder dankzegging voor de door hem in die functie den lande bewezen diensten; c. Dr TH. STRENGERS met ingang van 1 April benoemd tot liquidateur van het alsdan opgeheven Rijkskantoor voor chemicaliën.

Aan den Heer J. W. BLAUW is met ingang van 1 Mei eervol ontslag verleend als adjunct-directeur van de gasfabriek en de waterleiding te Delft.

De Heer L. M. VAN DE VALK JR., te Alkmaar, is benoemd tot scheikundige bij het gas-, electriciteits- en waterleidingsbedrijf aldaar.

De Heer G. F. VAN LIMBORCH VAN DER MEERSCH, scheik. ing., is benoemd tot fabrieksdirecteur der Zuidergasfabriek te Amsterdam.

De Directeur-Generaal van den Landbouw brengt ter kennis van belanghebbenden, dat aan de Middelbare Koloniale Landbouwschool, te Deventer, met ingang van 1 September 1919, te vervullen zal zijn de betrekking van leeraar in de schei- en natuurkunde. Aan deze betrekking, waarvoor in aanmerking komen personen met bevoegdheid tot het geven van Middelbaar Onderwijs in schei- en natuurkunde, is eene jaarwedde verbonden van f 2760. — tot f 4140. —. Bij de vaststelling der jaarwedde telt als diensttijd mede de tijd, doorgebracht als leeraar aan Gymnasia, Hoogere Burgerschoolen, Lycea, Middelbare Handelsschoolen, Zeevaartschoolen, Handelsdagschoolen, Middelbare Technische Schoolen, Middelbare Schoolen voor Meisjes, Kweekschoolen voor onderwijzers en onderwijzeressen of aan eenige Middelbare school in Nederlandsch-Indië. Diensttijd aan lagere schoolen telt voor de helft mede, tot een maximum van 6 jaren. Voor een Doctor, gepromoveerd aan eene Nederlandsche Hoogeschool, worden twee jaren meer dan de werkelijke diensttijd vergolden. Zij, die voor de bedoelde betrekking in aanmerking wenschen te komen, gelieven zich, met overlegging hunner sollicitatiestukken, vóór of uiterlijk op 10 April a.s., bij gezegeld adres te richten tot den Directeur van voornoemde School, door wien, op verzoek, nadere inlichtingen worden verstrekt.

Aan de Fabrieken van Gas en Electriciteit en de Waterleiding te Delft, Afdeeling Gas en Water, kan geplaatst worden een adjunct-directeur. Hoogeschool-opleiding wordt vereischt. Salaris waarschijnlijk van f 4000. — tot f 5000. —. Brieven met uitvoerige inlichtingen vóór 2 April aan den Directeur van de Bedrijven, Nieuwe Laan 16, Delft. Persoonlijke bezoeken alleen na uitnodiging.

De aandacht zij gevestigd op de advertentie in deze aflevering, waarin voor den Keuringsdienst te Rotterdam gevraagd wordt een scheikundige-bacterioloog. Van den in 1917 gestelden regel (zie de mededeeling van Dr. J. D. JANSSEN in deze aflevering, op blz. 461) wordt dus bij deze oproeping afgeweken.

Op Maandag 7 April wordt door de firma BURGERSDIJK & NIERMANS, „Templum Salomonis” te Leiden, een aantal boeken op chemisch en verwant gebied geveild, o.a. die nagelaten door wijlen Dr. A. LAM. Men raadplege o.a. blz. 201 tot 206 van den catalogus.

Vraag en aanbod.

Tijdschriften, boeken, enz.

Ter overneming gevraagd:

Rec. trav. chim. Pays-Bas 28, 29 en 30.

Chem. Weekbl., deelen 1-10.

Chem. Weekbl. 1916, afl. 1, 8 en 26; 1918, aff. 2, 3, 15 en 36.

Een kathetometer.

Een kleine broedstoof.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39 tot en met 51 (1906-1918) in afleveringen EYDMAN, Chemische technologie.

Ter overneming aangeboden:

Chem. News, 78 (1893) tot en met 113 (1916). Van een paar deelen ontbreekt een nummer (wordt aan reflect. opgegeven). Gebonden, behalve deel 112.

SCHMEISSER, Ueber Vorkommen und Gewinnung der nutzbaren Mineralien in der Südafrikanischen Republik, 1895 (2. Aufl.).

H. BURKHARDT, Differential- und Integralrechnung, 1907.

A. MARCUSE, Handbuch der geographischen Ortbestimmung, 1905.

J. PELOUZE und E. FRÉMY, Handboek der scheikunde; I: onbewerkte scheikunde, II: bewerkte scheikunde; 1856.

W. OSTWALD, Grundriss der allgemeinen Chemie, 5. Aufl., 1917.

Wo. OSTWALD, Grundriss der Kolloidchemie, I, 3. Aufl.

Brieven (met postzegel voor doorzending aan aanbieder of aanvrager) te richten tot den Redacteur.

Chemische producten, enz. 1)

Te koop gevraagd: amylocetaat, aceton en mangaanpermutiet (ketelwaterreinigingsmiddel van RIEDEL); zie verder blz. 405.

Te koop aangeboden: kaliummetabisulfaat, lijm (Delftsche), machineolie (blanke Amerik.), naphтол (β), vaseline (witte, Ch.); zie verder blz. 405.

De met \dagger gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMEBLINGH ONNES).

Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.

Ingekomen verhandeling.

R. T. ALTING MEES, De beteekenis van Langmuir's en Harkins' theorie van de oriëntatie der moleculen in oppervlakken van vloeistoffen.

Correspondentie.

Door wie wordt uitgegeven of geleverd de „code des couleurs“?

1) Zie ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

J. te A. Blijkens Uw aanvraag ter bespreking van een boek, voorkomend onder „Nieuwe boeken”, verwacht U deze literatuurlijsten met de boeken, vermeld onder het hoofd „Ter bespreking zijn ontvangen”.

De noot bij „Nieuwe boeken” (zie blz. 360 en 430) geeft toch duidelijk het verschil aan tusschen deze rubriek en de andere.

Recensies, voor welke men het boek van den Hoofdredacteur ontvangt, worden *niet* gehonoreerd. Als honorarium geldt het boek, hetwelk eigendom wordt van den bespreker.

L. te V. Zie: Report of the Committee of the Privy Council for Scientific and Industrial Research for the year 1917-18. Presented to Parliament by Command of His Majesty. London, W. C. 2, H. M. Stationery Office Imperial House, Kingsway; price 4 pence.

H. te E. Van elk boek op chemisch en verwant gebied, waarvan, naam en adres van den uitgever aan den Hoofdredacteur bekend worden, wordt een recensie-exemplaar aangevraagd.

In welke bibliotheek (openbare of particuliere) is aanwezig: L. SEDNA, Das Wachs und seine technische Verwendung?

Ter bespreking zijn ontvangen:

J. F. H. KOOPMAN, De koeltechniek ten dienste der voedselvoorziening in ons land; Delft, 1919, 31 blz.

W. FRIEDHOFF, Gas- en oliemotoren IV: de benzinemotor; Deventer, 1919, 22 blz.

H. A. DERKSEN, Inleiding tot de hogere wiskunde, behandelende grafische voorstellingen en de beginselen der differentiaal- en integraalrekening; Zutphen, 1919, 176 blz.

D. HOLDE, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe; Berlin, 1918, 774 blz.

H. G. DEMING, A Manual of Chemical Nomography; Champaign (Ill.), 1918, 72 blz. + nomog.

A. H. GILL, A Short Handbook of Oil Analysis; Philadelphia, 1918 (8th ed.).

Nieuwe boeken.¹⁾

W. A. STOCKING, Manual of Milk Products.

G. WEIGNER, Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung.

J. W. ELLMS, Water Purification.

M. F. STEIN, Water Purification Plants and their Operation.

W. P. MASON, Water Supply.

A. JACQUET, Aciers, fers, fontes.

P. DE MONTGOLFIER, La tourbe et son utilisation.

P. NÉGRER, Organisation technique et commerciale des usines.

H. GISI, Entreprises industrielles, leur frais d'installation et d'exploitation.

A. CHAPLET, Les industries chimiques modernes.

R. DUBRISAY, La chimie des ingénieurs, des industriels et des constructeurs.

W. BRONIEWSKI, Introduction à l'étude des alliages.

L. DEMOLIS, Cours de chimie industrielle.

L. GRENET, Trempe, recuil, cémentation et conditions d'emploi des aciers.

L. GUILLET et H. PORTEVIN, Précis de métallographie microscopique et de macrographie.

¹⁾ Opgaven van naam en adres der uitgevers of inzending van besprekingen van deze boeken worden gaarne verwacht. (Deze recensies worden gehonoreerd).