



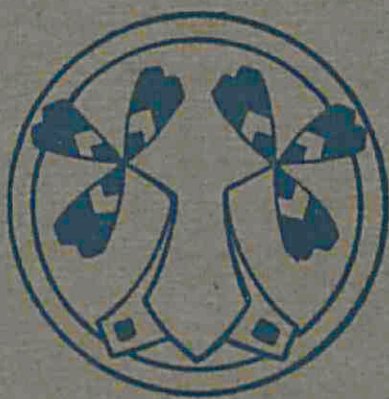
De specifieke warmte van zouten in verband met de thermodynamica der normaal-elementen

<https://hdl.handle.net/1874/260069>

40 1916
Phyp 20 Nov 1916

DE SPECIFIEKE WARMTE VAN
ZOUTEN IN VERBAND MET DE
THERMODYNAMICA DER
NORMAAL-ELEMENTEN

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT
VAN
C. I. KRUISHEER



u.

H. N. MUL — HAARLEM 1916

A. qu.
192

DE SPECIFIEKE WARMTE VAN ZOUTEN IN VERBAND MET
DE THERMODYNAMICA DER NORMAAL-ELEMENTEN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
CHICAGO, ILL. 60607-7073

DE SPECIFIEKE WARMTE VAN ZOUTEN IN VERBAND MET DE THERMODYNAMICA DER NORMAAL-ELEMENTEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT
TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
Dr. P. H. DAMSTÉ HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDI-
GEN OP DINSDAG 28 NOVEMBER 1916 DES NAMIDDAGS TE
4 UUR DOOR

CORNELIS ISAAC KRUISHEER

GEBOREN TE GOUDA



H. N. MUL — HAARLEM 1916

Aan mijne Ouders.

*B*J het beeindigen mijner studie kan ik niet nalaten, een woord van welgemeenden dank te richten tot U, Hoogleeraren en Lectoren der Philosophische Faculteit, aan wie ik mijn wetenschappelijke vorming te danken heb.

Van harte hoop ik, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, dat Uw gaven, Uw leerlingen tot steeds grooter ijver op te wekken, hun zelfvertrouwen te sterken, in mij geen ondankbaren bodem hebben gevonden. Wees ervan overtuigd, dat Uw beeld als scherpzinnig onderzoeker, voor wien moeilijkheden slechts bestaan om overwonnen te worden, in mijn herinnering immer levendig zal blijven.

U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, heb ik leeren hoogachten, niet slechts als den docent en den geleerde, maar ook als den man met breed en diepen blik.

Hooggeleerde ORNSTEIN, zeer erkentelijk ben ik U voor de groote welwillendheid, waarmede Gij mij bij de bewerking van het theoretisch gedeelte van dit proefschrift hebt terzijde gestaan.

Met dankbaarheid gedenk ik, Hooggeleerde KRUYT, wat Uw boeiende colleges, Uw veelzijdige kennis tot mijn vorming hebben bijgedragen.

Met genoegen, Zeergeleerde OLIE, zal ik steeds aan Uw zeer welwillenden omgang blijven terugdenken.

Een woord van dank aan den Heer J. W. DE GROOT, voor zijn gewaardeerde hulp bij den bouw der apparaten, is hier zeker niet misplaatst.

INHOUD.

	Blz.
Lijst der in dit proefschrift gebruikte natuurconstanten.	
Inleiding.	1
Hoofdstuk I. De stand van het vraagstuk.	3
A. Verband tusschen Affiniteit en E. M. K.	3
B. Affiniteit en E. M. K. als Temperatuurfuncties	4
1. De onderzoekingen van Brönsted.	4
2. Het Theorema van Nernst	6
3. Het onderzoek van von Steinwehr.	6
4. Kritiek op het onderzoek van von Steinwehr.	10
Hoofdstuk II. Gewijzigde thermodynamische afleiding.	14
A. Algemeen.	14
B. Het Weston-element.	17
C. Het Clark-element	21
Hoofdstuk III. Toetsing van de theorie aan het experiment	23
Hoofdstuk IV. Overzicht van de vroeger gevolgde methoden ter bepaling van de spec. warmten van zouten.	25
A. Ijssmeltingsmethoden	26
B. Afkoelingsmethode.	26
C. Dampcondensatie-methode	27
D. Directe Methode.	27
E. Methode van Favre en Silbermann (Kritiek op de onderzoekingen van Schottky).	28
F. Mengingsmethode (Het onderzoek van Holsboer).	31
Hoofdstuk V. De gebruikte materialen	33
A. Het Mercurosulfaat	33
1. Voorbereidend onderzoek.	33
2. Bereiding	36
B. Het Cadmiumsulfaat.	38
C. Het Zinksulfaat	38
D. Het Kwik.	38

Hoofdstuk VI. De door ons gevolgde methode ter bepaling der spec. warmten van zouten	39
A. De apparaten	39
1. De calorimeter.	39
2. De calorifeer.	40
3. De thermometrie.	44
4. Balans en gewichten.	45
B. De arbeidsmethode	45
C. De berekening.	46
D. Voorbeeld.	48
Hoofdstuk VII. De waarnemingen.	51
A. De ijking van den calorifeer.	51
B. De spec. warmte van kwik.	51
C. De spec. warmte van Cadmiumsulfaat	54
D. De spec. warmte van Mercurosulfaat.	55
E. De spec. warmte van Zinksulfaat.	55
Hoofdstuk VIII. De stand van het vraagstuk na ons onderzoek	57
Samenvatting	59

LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN.

Atoomgewicht van	Zuurstof	:	O	=	16,00
"	"	Waterstof	:	H	= 1,008
"	"	Zwavel	:	S	= 32,07
"	"	Chloor	:	Cl	= 35,46
"	"	Barium	:	Ba	= 137,37
"	"	Zilver	:	Ag	= 107,88
"	"	Kwik	:	Hg	= 200,6
"	"	Cadmium	:	Cd	= 112,40
"	"	Zink	:	Zn	= 65,37
Spec. warmte van	Water	bij	20°	:	0,999 2
"	"	"	30°	:	0,998 8
"	"	Kwik	bij	20°	: 0,033 29
"	"	"	bij	30°	: 0,033 20
"	"	Cadmium	bij	20°	: 0,054 96
"	"	"	bij	30°	: 0,055 17
"	"	Koper	bij	20°	: 0,092 1
"	"	Messing	bij	20°	: 0,089 5
"	"	Norm. Therm. glas 16 III	:		0,198 8
Waarde der	Watt-secunde	:			0,2389 gr. cal.
"	van F	:			96 494 Coulombs.

INLEIDING.

De E. M. K. van een galvanisch element is o.a. een functie van de temperatuur. Om deze functie op te stellen, gaat men gewoonlijk als volgt te werk: de E. M. K. van het element wordt bij verschillende temp. gemeten en uit de zoo gevonden waarden wordt mathematisch een kromme afgeleid, meest van de gedaante:

$$E_t = E_o + a (t - t_o) + b (t - t_o)^2 + c (t - t_o)^3 + \dots$$

waarin

E_t = de E. M. K. bij de temp. t ,

E_o = id. bij de temp. t_o ,

en $a, b, c, \dots$ constanten voorstellen.

Deze empirische formules zijn slechts geldig voor het beperkte gebied, waarvoor de E. M. K.-metingen zijn verricht, welk gebied zich gewoonlijk niet verder uitstrekt dan van even onder 0° tot 50° C., hoewel ze binnen deze beperkte grenzen het verloop van de E. M. K. met de temp. soms met groote nauwkeurigheid kunnen weergeven.

Als voorbeeld in dit opzicht kunnen dienen de beide temp.-formules, die voor het Weston-normalelement zijn opgesteld, namelijk die van Jaeger en Wachsmuth en die van Wolff, welke binnen de grenzen van 0° en 40° C. de E. M. K. met een nauwkeurigheid van ongeveer 0,1 millivolt vastleggen.

Van belang zou het zijn, dergelijke temp.-formules ook langs thermodynamischen weg nauwkeurig te kunnen afleiden. Niet alleen ware het zeer wenschelijk aan de temp.-formules der normaal-elementen een theoretischen grondslag te verschaffen, maar ook aan het vraagstuk van de affiniteit, dat voor de chemie van zoo algemeene beteekenis is, zou een dergelijk onderzoek ten goede komen.

Immers, van groot belang zou het zijn, om, zij het ook slechts voor een enkele galvanische keten, na te gaan, in hoeverre er overeenstemming is te constateeren tusschen wat wij experimenteel bij verschillende temp. aan een dergelijke cel waarnemen, en datgene, wat wij op grond van de hoofdwetten der thermodynamica theoretisch daarvoor kunnen afleiden.

Wel zijn in die richting reeds onderzoeken uitgevoerd, het

eerst door Brönsted, later in meer algemeen zinn door Nernst, en speciaal voor het Weston-normalelement door von Steinhilber. Minder groote nauwkeurigheid van de ten dienste staande calorische gegevens, o.a. van specifieke warmten, maakte het echter tot dusverre onmogelijk om tot meer dan globale resultaten te komen.

Het voornaamste doel, dat wij ons stelden, was om naast een betere theoretische formulering van het vraagstuk, te trachten een nauwkeuriger methode uit te werken ter bepaling van de spec. warmte van zouten, dan ons tot nu ten dienste staat.

HOOFDSTUK I.

DE STAND VAN HET VRAAGSTUK.

A. VERBAND TUSSCHEN AFFINITEIT EN E. M. K.

Het vraagstuk, waarmee wij ons willen bezighouden, is een onderdeel van een zeer algemeen probleem, namelijk: *De berekening der affiniteit van chemische reacties.*

In navolging van van 'tHoff¹⁾ definieeren we tegenwoordig de affiniteit van een reactie als den maximalen arbeid, dien we kunnen winnen uit die reactie, wanneer zooveel molen van elke stof daaraan deelnemen, als aan de reactie-vergelijking beantwoorden. De affiniteit is dus een energie-grootheid, die te vergelijken is met mechanische, thermische en electrische energie-grootheden. Opgemerkt dient alleen te worden, dat bij reacties, die onder volumen-verandering verlopen, zooals gas-reacties, de arbeid, die hier door uitwendige krachten wordt verricht, niet onder de affiniteit wordt medegerekend. Daar wij ons echter uitsluitend zullen bezighouden met reacties in gecondenseerde systemen, kunnen wij dezen uitwendigen arbeid gevoegelijk buiten beschouwing laten.

Om dus de affiniteit van een chemische reactie te kunnen bepalen, moeten we de reactie zoodanig doen verlopen, dat ze ons werkelijk den maximalen arbeid levert. Nu leert ons de tweede hoofdwet van de thermodynamica, dat alleen dan de maximale arbeid geleverd wordt, wanneer het proces op omkeerbare wijze verloopt, d.w.z. wanneer het stelsel voortdurend in een evenwichtstoestand verkeert.

Theoretisch zijn er nu gemakkelijk enkele methoden te bedenken, om een reactie omkeerbaar te doen verlopen. Deze echter in de practijk toe te passen, is minder eenvoudig.

Een van de fraaiste wijzen tot meting van de affiniteit is wel de electrische: daartoe construeert men een zoodanige galvanische

1) *Études de Dynamique Chimique*, Amsterdam, 1884, p. 193.

cel, dat daarin, bij stroomdoorgang, de betreffende reactie op omkeerbare wijze plaats heeft.

Zij de E. M. K. van een dergelijk element E , het aantal gram-aequivalenten van elk der reageerende stoffen, dat aan de reactie deelneemt, n en zij F de electrochemische eenheid van electriciteitshoeveelheid, dan is de maximale arbeid, dus de affiniteit:

$$A = nFE \quad (1)$$

B. AFFINITEIT EN E. M. K. ALS TEMPERATUURFUNCTIES.

1. *De onderzoeken van Brönsted.* Zoowel affiniteit als E. M. K. van een zich op reversibele wijze afspelende reactie zijn veranderlijk met de temp.

Langs thermodynamischen weg is door Gibbs en von Helmholtz de volgende betrekking afgeleid voor de veranderlijkheid van de E. M. K. met de temp.:

$$E = \frac{Q}{nF} + T \frac{dE}{dT}, \quad (2)$$

waarin Q voorstelt de totale warmtehoeveelheid, die door de reactie ontwikkeld wordt, wanneer ze zich afspeelt bij de absolute temp. T .

Uit de combinatie van de vgl. (1) en (2) volgt terstond:

$$A = Q + T \frac{dA}{dT}, \quad (3)$$

welke vgl. ook afzonderlijk op eenvoudige wijze kan worden afgeleid. De vgl. (2) en (3) zijn differentiaal-vgll., die in staat stellen A als functie van de temp. te bepalen, als Q als een zoodanige functie gegeven is. Daar we met een vgl. van de 1e orde te doen hebben, is alles bepaald, als we voor een bepaalde temp. nog de waarde van A kennen.

Brönsted ¹⁾ heeft nu de volgende thermodynamische afleiding opgesteld:

Zij het warmte-effect Q van een reactie op de volgende wijze uitgedrukt als functie van de absolute temp.:

$$Q = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (4)$$

waarin $a, b, c, \dots$ bekende constanten zijn. Door differentiatie van (3) vinden we:

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 646 (1906). Opgemerkt dient te worden, dat deze afleiding niet zeer fraai is; door (3) te differentieeren, wordt de graad van de vgl. noodeloos verhoogd. Daarna volgt dan ook terstond weer een integratie.

$$T \frac{d^2 A}{dT^2} = - \frac{dQ}{dT}.$$

Dus:

$$\frac{dA}{dT} = - \int \frac{dQ}{T},$$

of, met toepassing van (4):

$$\frac{dA}{dT} = - \int \frac{1}{T} (b dT + 2c T dT + 3e T^2 dT + \dots).$$

Voeren we de integratie uit:

$$\frac{dA}{dT} = - b \log. T - 2c T - \frac{3}{2} e T^2 - \frac{4}{3} f T^3 - \dots + k. \quad (5)$$

Integreeren we nog eens, en maken we gebruik van (3):

$$A = Q - b T \log. T - 2c T^2 - \frac{3}{2} e T^3 - \frac{4}{3} f T^4 - \dots + k T. \quad (6)$$

Hieruit zien we, dat zelfs, wanneer we Q als functie van de temp. kennen, we de absolute waarde van A nog niet kunnen berekenen. Immers, door de integratie is er nog een nieuwe constante: k opgetreden, een grootte, die voor elk systeem een karakteristieke waarde bezit. Om k te kunnen bepalen, moet dus voor tenminste één temp. de waarde van A gegeven zijn.

Zij bijv. gegeven, dat voor de temp. T_1 de affiniteit $= A_1$, dan is:

$$k = \frac{A_1 - Q_1}{T_1} + b \log. T_1 + 2c T_1 + \frac{3}{2} e T_1^2 + \frac{4}{3} f T_1^3 + \dots \quad (7)$$

Daarna kunnen we met behulp van (6) de affiniteit voor andere temp. uit calorische gegevens berekenen; door combinatie van (6) en (7) toch krijgen we:

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - a \frac{T - T_1}{T_1} - b T \log. \frac{T}{T_1} - c T (T - T_1) - \frac{1}{2} e T (T^2 - T_1^2) - \frac{1}{3} f T (T^3 - T_1^3) - \dots \quad (8)$$

Hetzelfde geldt mut. mut. voor de E. M. K.; immers, door gebruik te maken van (1) vinden we:

$$E = E_1 \frac{T}{T_1} - \frac{1}{nF} \left\{ a \frac{T - T_1}{T_1} + b T \log. \frac{T}{T_1} + c T (T - T_1) + \frac{1}{2} e T (T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} f T (T^3 - T_1^3) + \dots \right\}. \quad (9)$$

Deze vgl. van Brönsted stelt ons dus in staat om voor een omkeerbaar galvanisch element de E. M. K. voor een willekeurige temp. te berekenen, wanneer bekend zijn de E. M. K. voor een andere temp., benevens de wijze, waarop het warmte-effect van de reactie (Q) met de temp. varieert.

Brönsted heeft nu, aan de hand van deze afleidingen, verschil-

lende processen onderzocht, waarbij hij in plaats van calorische, soms ook gebruik maakte van tensimetriscche en cryoscopische gegevens. Daarbij kwam hij dikwijls tot goede overeenstemmingen. Een „all-round” toepassing van vgl. (8) heeft hij echter, hoofdzakelijk door gebrek aan de noodige calorische gegevens, niet kunnen leveren.

2. *Het Theorema van Nernst.* Een veel dieper achtergrond kreeg het vraagstuk, nadat Nernst zijn warmte-theorema had opgesteld. Immers, hierdoor werden we in staat gesteld de integratie-constante k , die we in (5) zagen optreden, te bepalen. De eerste en tweede hoofdwet van de thermodynamica laten k geheel onbepaald; met behulp van Nernst's theorema echter zijn we in staat uit thermische grootheden de *absolute* waarde van de affiniteit te berekenen.

We hebben bekend verondersteld Q als functie van T . Nu volgt uit (3) dat bij het absolute nulpunt, dus voor $T = 0$ (althans wanneer niet $\frac{dA}{dT} = \infty$):

$$Q_0 = A_0.$$

Nu wisten we reeds, dat de krommen, die het verloop van resp. Q en A met de temp. weergeven, elkaar in het absolute nulpunt snijden. Hoe de krommen verder ten opzichte van elkaar liggen, was nog onbepaald. Nernst neemt nu aan, dat de krommen elkaar bij $T = 0$ raken, mathematisch uitgedrukt:

$$\lim. \frac{dA}{dT} = \lim. \frac{dQ}{dT} \text{ (voor } T = 0 \text{)}.$$

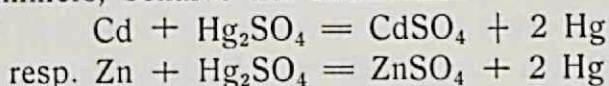
Hiermee is de waarde van k bepaald.

Willen we echter deze theorie op cellen, zooals de normaal-elementen, gaan toepassen, dan stuiten we op bezwaren. Immers, de vgl. van Nernst geldt slechts voor reacties tusschen chemisch-homogene vaste en vloeibare fasen, niet voor oplossingen, zooals in de normaal-elementen optreden. Eerst onder het cryohydratisch punt, waar ook ijs als component optreedt, gaan ze daarin over. Voor $\text{ZnSO}_4.7\text{aq.}$ ligt dit punt bij -7° , en beneden deze temp. is dan ook de thermodynamica van het Clark-element door Politzer¹⁾ aan het theorema van Nernst getoetst.

3. *Het onderzoek van von Steinwehr.* Ook de afleidingen van

1) Zeitschr. f. Elektroch. 17, 5 (1911).

Brönsted zijn niet zonder meer op de normaal-elementen van toepassing. Immers, behalve het chemisme:

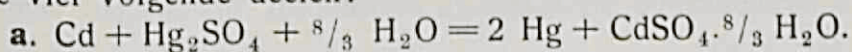


heeft er in het Weston-element, zooals Cohen¹⁾ heeft aange-
toond, nog iets anders plaats. Het gevormde CdSO_4 resp. ZnSO_4
slaat neer, na zich echter eerst ten koste van een deel van het
water van de bij T° verzadigde oplossing te hebben gehydrateerd.
Dit heeft vervolgens het neerslaan van nog meer hydraat ten ge-
volge. Het bedrag van dit laatste is een temperatuurfunctie. Om ook
hiermee bij de thermodynamische behandeling rekening te houden,
moet men dus Brönsted's afleidingen eenigszins uitbreiden.

Een poging hiertoe is gedaan door H. von Steinwehr.²⁾ Deze
onderwierp niet alleen de chemische energie Q van het Weston-
element aan een hernieuwd onderzoek, (welk onderzoek Cohen
en Heldermaan aanleiding gaf, dit vraagstuk opnieuw ter hand te
nemen³⁾), maar ook ging hij na, in hoeverre er overeenstemming te
vinden was tusschen den temp. coëff. van Q , bepaald langs calori-
schen of langs electrischen weg.

Daar dit deel van von Steinwehr's studie aanleiding gaf tot
ons onderzoek, zullen we zijn afleiding in 't kort hier resumeeren.

Om den temp.-coëff. $\frac{dQ}{dT}$ van de chemische energie bij 18°C. te
bepalen, stelt hij zich de reactie voor, als te zijn samengesteld uit
de vier volgende deelen:



b. Bovengenoemde $\frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ worden onttrokken aan de bij 18° ver-
zadigde Cd-sulfaat-oplossing.

c. Tengevolge daarvan slaan er overeenkomstig de vgl. van
Cohen⁴⁾ nog $\frac{\frac{8}{3}}{15,17 - \frac{8}{3}}$ molen $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ neer uit de ver-
zadigde oplossing.

d. Een gram-atoom Cd wordt onttrokken aan een onbegrensde
hoeveelheid amalgaam. De totale temp.-coëfficiënt van de chemische
energie der cel is de som van de temp.-coëfficiënten der vier samen-
stellende deelen.

a. Volgens de eerste hoofdwet der thermodynamica nu is de
temp. coëff. van a (zooals van elke chemische reactie) niet anders dan

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 34 612 (1900).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914).

3) Diss. Heldermaan, Utrecht, 1915.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

het verschil der molecuair-warmten der reageerende stoffen vóór en na de reactie. Met behulp van aan de litteratuur ontleende waarden der spec. warmten berekent v. Steinwehr hiervoor: $14,77_8$ cal./graad.

b. Wat betreft den temp. coëff. van **b**: de warmte, die ontwikkeld wordt, wanneer men 1 mol water toevoegt aan een onbeperkt groote hoeveelheid bij T° verzadigde oplossing, noemt men de differentiële verdunningswarmte van de bij die temp. verzadigde oplossing. We

zullen deze $\frac{\delta Q_i}{\delta m}$ noemen; dan is de temp.-coëff. van **b** $= \frac{8}{3} \times$ den negatief te nemen temp.-coëff. van de differentiële verdunningswarmte der bij 18° verzadigde Cd-sulfaat-oplossing. Deze temp.-coëff.: $\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta Q_i}{\delta m} \right)$, is door v. Steinwehr niet direct bepaald; thermodynamisch leidde hij hiervoor echter de volgende betrekking af:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta Q_i}{\delta m} \right) = \mu_w \left(s_w - s_L - \frac{M}{\mu_w} \cdot \frac{\delta s_L}{\delta m} \right),$$

waarin:

μ_w = 't molecuair gewicht van water;

s_w = de spec. warmte van water;

s_L = id. van de verzadigde oplossing;

M = de hoeveelheid oplossing in grammen, die 1 mol anhydried bevat;

m = 't aantal molen water op 1 mol anhydried, dus: de verdunning van de oplossing;

$\frac{\delta s_L}{\delta m}$ = de verandering van s_L met de verdunning bij constante temp.

Daar hij s_L en $\frac{\delta s_L}{\delta m}$ kon ontleenen aan waarnemingen van Holsboer¹⁾, berekende hij voor den temp.-coëff. van **b**: $-8,80$ cal./graad.

c. Ter berekening van **c** dient men te kennen den temp.-coëff. van de theoretische oploswarmte van $\text{Cd SO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, d. i. den temp.-coëff. van de warmte, die ontwikkeld wordt, wanneer 1 mol zout oplost in een onbeperkt groote hoeveelheid bij t° verzadigde oplossing. Aan de bepaling van deze theoretische oploswarmte q' en den temp.-coëff. daarvan: $\frac{dq'}{dt}$ is het grootste deel van v. Steinwehr's artikel gewijd. Daar deze grootheden niet direkt kunnen worden bepaald, leidt v. Steinwehr voor den temp.-coëff. thermodynamisch de volgende betrekking af:

1) Diss. Amsterdam, 1900; Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 691 (1902).

$$\frac{dq'}{dt} = -(m - 8/3) \cdot \frac{\delta^2 Q_i}{\delta m^2} \frac{dm}{dt} + \mu_s \left[s_s - s_L + \frac{M}{\mu_s} (m - 8/3) \frac{\delta s_L}{\delta m} \right],$$

waarin :

$\frac{\delta^2 Q_i}{\delta m^2}$ = de variatie van de differentiële verdunningswarmte met de verdunning bij constante temp.;

μ_s = 't mol. gew. van het hydraat;

s_s = de spec. warmte van het hydraat.

Voor de beteekenis van de overige symbolen zie men blz. 8.

Nu is de temp.-coëff. van c : $-\frac{8/3}{15,17 - 8/3} \cdot \frac{dq'}{dt}$.

Hiervoor berekent v. Steinwehr dan 13,47₄ cal./graad.

d. De temp.-coëff. van de theoretische amalgameeringswarmte laat zich uit de voorhanden metingen niet berekenen, zoodat, wat dit punt betreft, de berekening van den temp.-coëff. onzeker blijft.

Zien we van dit laatste punt af, dan vinden we in totaal voor den temp.-coëff. van de chemische energie der Weston-cel bij 18°, langs thermodynamischen weg berekend: $\frac{dQ}{dT} = 14,77_8 - 8,80 + + 13,47_4 = 19,45_2$ cal./graad.

Daarnaast heeft v. Steinwehr dezelfde grootheid uit electriche gegevens afgeleid. Uit de formule van Gibbs—v. Helmholtz (2) volgt door differentiatie:

$$\frac{dQ}{dT} = -nFT \frac{d^2E}{dT^2}. \quad (10)$$

Passen we dit toe op de empirische temp.-formules voor het Weston-element, die opgesteld zijn resp. door Jaeger en Wachsmuth¹⁾:

$$E_t = E_{20} - 0,000\,038 (t - 20) - 0,000\,000\,65 (t - 20)^2 \quad (11)$$

en door Wolff²⁾:

$$E_t = E_{20} - 0,000\,040\,75 (t - 20) - 0,000\,000\,944 (t - 20)^2 + + 0,000\,000\,0098 (t - 20)^3 \quad (12)$$

dan vinden we (voor 18° C.) resp.:

$$2 \times 0,2389 \times 96494 \times 291 \times 1,3 \times 10^{-6} = 17,44 \text{ cal./graad,}$$

$$\text{en: } 2 \times 0,2389 \times 96494 \times 291 \times 1,998 \times 10^{-6} = 26,79 \text{ cal./graad.}$$

1) Wied. Ann. N. F. 59, 575 (1896).

2) Bull. of the Bureau of Standards, Washington 5, 309 (1908). v. Steinwehr gebruikt in plaats van formule (12), die Wolff als eindformule opgeeft, abusievelijk de formule:

$$E_t = E_{20} - 0,000\,0406 (t - 20) - 0,000\,00095 (t - 20)^2 + 0,000\,000\,01 (t - 20)^3,$$

waardoor hij vindt: $\frac{dQ}{dT} = 27,10$. Zie: Helderman, Diss. Utrecht 1915, p. 14, noot 1.

Zoodoende komt v. Steinwehr tot de conclusie dat, wat betreft de zoo gevonden waarde van $\frac{dQ}{dT}$, de formule van Jaeger en Wachsmuth beter blijkt te voldoen, dan die van Wolff.

4. *Kritiek op het onderzoek van von Steinwehr.* Van hoeveel belang ook zoowel het theoretische als het experimenteele werk van v. Steinwehr is voor de oplossing van ons vraagstuk, toch kunnen wij ons niet in alle opzichten daarmede vereenigen.

Onze bezwaren zijn de volgende:

We zagen, dat door middel van vgl. (10) $\frac{dQ}{dT}$ uit de empirische temp. formules kan worden afgeleid door tweevoudige differentiatie. Voeren we deze bewerking uit, dan vinden we uit de formule (11) van Jaeger en Wachsmuth:

$$\frac{dQ}{dT} = nFT \times 0,000\,001\,30$$

en uit (12), die van Wolff:

$$\frac{dQ}{dT} = nFT \left\{ 0,000\,001\,888 - 0,000\,000\,0588(t-20) \right\}.$$

We zien dus, dat, terwijl volgens Jaeger en Wachsmuth $\frac{dQ}{dT}$ zeer weinig afhankelijk is van de temp. (evenredig met de absolute temp.), volgens Wolff $\frac{dQ}{dT}$ ook nog op een tweede manier, en veel sterker, van de temp. afhankelijk is en bovendien in omgekeerden zin als bij Jaeger en Wachsmuth.

Voeren we de berekening volgens beide formules voor eenige temp. uit, dan vinden we voor $\frac{dQ}{dT}$:

Temp.	$\frac{dQ}{dT}$ (Jaeger en W.)	$\frac{dQ}{dT}$ (Wolff)
0°	16,36	38,57
10°	16,96	32,36
18°	17,44	26,79
25°	17,86	21,85
32°	18,28	16,59

Hieruit blijkt wel, dat, wanneer men $\frac{dQ}{dT}$ voor zekere temp. (bijv. 18°) wil bepalen, *men calorische gegevens moet gebruiken, die op*

diezelfde temp. betrekking hebben. Dit is met de door v. Steinwehr gebruikte getallen niet het geval. Immers, hij heeft voor de bepaling van s_L en van $\frac{\delta s_L}{\delta m}$, die in zijn afleidingen zulk een voorname rol spelen, gebruik gemaakt van gegevens, die Holsboer ¹⁾ voor een temp. van gemiddeld 30° heeft bepaald, terwijl ook de spec. warmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ aan Holsboer is ontleend; deze werd verkregen uit waarnemingen bij een gemiddelde temp. van 35°. Welke de invloed van de temp. is op deze grootheden en tengevolge daarvan op $\frac{dQ}{dT}$, is voorloopig nog onbekend. — Dat de resultaten van v. Steinwehr werkelijk op zeer scheeve wijze den stand van zaken weergeven, blijkt wel zeer duidelijk uit het volgende:

Berekenen we $\frac{dQ}{dT}$ eens voor 30°, voor welke temp. de gegevens van Holsboer ongeveer zouden gelden, en gebruiken we ook voor m en voor de spec. warmten van Cd, Hg en H_2O de waarden voor 30°, terwijl we nu (wat *veeleer* is geoorloofd, daar $\frac{dq'}{dt}$ een minder groote rol speelt in de afleidingen) de waarde van $\frac{dq'}{dt}$ op dezelfde wijze geweld aandoen, als v. Steinwehr de waarden van Holsboer deed, dan vinden we voor $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{30}$

calorisch:	20,44
en electrisch	

uit de formule van Jaeger en W.: **18,16**

uit die van Wolff eveneens: **18,16**

We zien dus, dat, wanneer we op deze wijze de berekening uitvoeren, de overeenstemming voor beide formules even goed is.

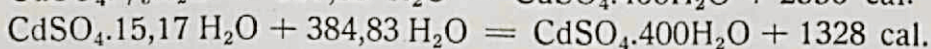
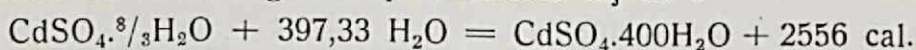
Een tweede bezwaar is, dat v. Steinwehr, bij het ontleenen van de calorische waarden aan de litteratuur, te weinig critisch is te werk gegaan.

Bij het doorlezen van de beschrijving der wijze van experimenteren van Schottky ²⁾, aan wiens onderzoek hij de spec. warmte van mercurousulfaat heeft ontleend, rijst allicht eenige twijfel, of diens waarnemingen wel de voor dit doel vereischte nauwkeurigheid bezitten (zie uitvoeriger kritiek op blz. 28 van deze diss.) Ook de waarnemingen van Holsboer, waarvan v. Steinwehr zulk een

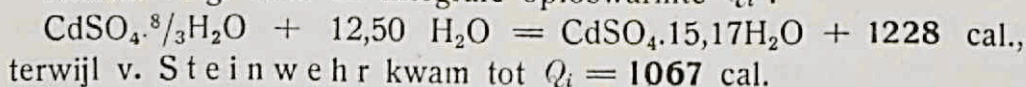
1) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902).

2) Diss. Berlin 1908; Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 415 (1908); Physik. Zeitschr. 10, 634 (1909).

ruim gebruik maakt, voldoen zeker niet aan die hoge eischen, welke men heden pleegt te stellen (zie blz. 32 van deze diss.), al heeft het ook ons verwonderd, dat wij tot een waarde voor de spec. warmte van het Cd-sulfaat kwamen, die $\pm 10\%$ van die van Holsboer afwijkt. Zoo heeft v. Steinwehr ook de waarde van de theoretische oploswarmte q' , en den temp.-coëff. daarvan: $\frac{dq'}{dt}$ voor een deel afgeleid uit waarnemingen van Thomsen ¹⁾ en van Holsboer ²⁾. Van de waarde q' kunnen wij nu reeds aantoonen, dat ze onjuist is, en wel met behulp van de nieuwere, zeer nauwkeurige waarnemingen van Helderma n ³⁾. Deze bepaalde de twee volgende oploswarmten bij 18°:



Hieruit volgt voor de integrale oploswarmte Q_i :



Berekenen we met behulp hiervan de theor. oploswarmte q' bij 18°:

$$q' = Q_i - (m-c) \frac{\partial Q_i}{\partial m} = 1228 - 12,50 \times 162,8 = - 806 \text{ cal.,}$$

in plaats van $- 967 \text{ cal.}$

Dat ook de door v. Steinwehr berekende waarde van $\frac{dq'}{dt}$ onjuist zal zijn, is niet twijfelachtig, wanneer we slechts in aanmerking nemen, dat bij de afleiding hiervan is gebruik gemaakt van de spec. warmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$. Waar nu ook v. Steinwehr zelf kritiek oefent op een deel van Holsboer's waarnemingen, en wij voor de spec. warmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ tot een zoo geheel ander resultaat komen, rijst ernstig de vraag, of ook de andere, door v. Steinwehr voor de berekening van $\frac{dq'}{dt}$ aan Holsboer ontleende waarden geen herziening behoeven.

Waarschijnlijk is, dat $\frac{dq'}{dt}$ kleiner zal zijn, dan v. Steinwehr aangeeft. Dit blijkt ook uit het volgende⁴⁾:

In de buurt van 0° C. bezit de oplosbaarheid van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ een minimum. Volgens zeer zorgvuldige oplosbaarheidsbepalingen

1) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 1883. 3, 284.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902).

3) Diss. Utrecht 1915 blz. 60.

4) Vgl. ook: Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 248 (1914) (onderaan).

van Cohen en Helderman¹⁾ ligt dit minimum waarschijnlijk even onder 0° C.²⁾ Bij deze temp. is dus $q' = 0$; bij 18° was $q' = -806$, zoodat we vinden (aannemende dat $\frac{dq'}{dt}$ niet al te sterk met de temp. verandert): $\frac{dq'}{dt} \geq -\frac{806}{18} \geq -45$. (Volgens v. Steinwehr: — 63,15.)

Hoewel deze afleiding niet geheel streng is, kunnen we ze voorloopig toch naast de berekening van v. Steinwehr stellen, welker zwakke punten wij boven hebben aangegeven.

Uit dit alles blijkt wel, dat we eerst op grond van meer experimenteele gegevens zullen kunnen uitmaken, of $\frac{dQ}{dT}$ (zooals Jaeger en Wachsmuth's formule aangeeft) slechts weinig veranderlijk is met de temp., en met de temp. stijgt, dan wel, of deze variatie (zooals Wolff's formule wil) veel sterker is, en met stijgende temp. daalt.

Ten slotte hebben we nog deze bedenking tegen v. Steinwehr's artikel, dat de wijze, waarop hij $\frac{dQ}{dT}$ uit calorische gegevens afleidt, niet alleen omslachtig is, maar ook de kennis van méér calorische gegevens vereischt, dan strikt noodzakelijk zijn. In het volgende hoofdstuk zullen we hierop nader terug komen (zie blz. 17).

1) Nog niet gepubliceerd.

2) Vgl. ook: Mylius en Funk, Ber. d.d. chem. Ges. 30, 825 (1897); Helderman, Diss. Utrecht 1915, p. 34.

HOOFDSTUK. II.

GEWIJZIGDE THERMODYNAMISCHE AFLEIDING.

A. ALGEMEEN.

Hoewel Brönsted reeds in algemeene trekken aangaf, hoe men uit calorische gegevens temp. formules voor de affiniteit en voor de E. M. K. van omkeerbare galvanische cellen kan opstellen, dienen zijn afleidingen toch voor ons doel omgewerkt en uitgebreid te worden. Immers:

1°. Zijn theorie voorziet niet het geval, dat het reactie-mechanisme in de cel zelf met de temp. verandert (zooals in de normaal-elementen).

2°. Zijn formules vereischen de kennis van Q in een vorm:

$$Q = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots,$$

terwijl ons voornamelijk ten dienste staan: Q , $\frac{dQ}{dT}$, $\frac{d^2Q}{dT^2}$, enz. in den vorm van vormingswarmten, spec. warmten, oploswarmten, enz. en hare temp.-coëfficiënten.

3°. Brönsted geeft de E. M. K. in den vorm van formule (9) (zie blz. 5), terwijl de empirische formules (zooals die der normaal-elementen) zijn van de gedaante:

$$E = E_1 + a(T - T_1) + b(T - T_1)^2 + c(T - T_1)^3 + \dots,$$

zoodat vergelijking minder eenvoudig is.

Nu heeft v. Steinwehr deze bezwaren (speciaal het eerste) voor een deel overwonnen, echter naar het ons voorkomt, op te omslachtige manier. Daar hij zich bovendien uitsluitend met de tweede afgeleide: $\frac{d^2E}{dT^2}$ heeft beziggehouden, lijkt het ons gewenscht de theorie opnieuw volledig op te stellen.

Op deze plaats is een bijzonder woord van dank aan Prof. L. S. Ornstein zeker niet misplaatst. Niet slechts heeft hij mijn oorspronkelijke afleiding in een vorm gebracht, die meer aan de eischen der mathesis voldoet, maar ook op punten van meer principiëlen aard heb ik zijn hoogst welwillenden steun mogen genieten.

We gaan uit van de vgl. van Gibbs-von Helmholtz, waarin verband wordt gelegd tusschen electrische en calorische grootheden:

$$E = \frac{Q}{nF} + T \frac{dE}{dT} \quad (2)$$

of:

$$-\frac{EdT}{T^2} + \frac{dE}{T} = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{QdT}{nF}.$$

$$\int_{T_0}^T \left\{ -\frac{E}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} \right\} dT = -\frac{1}{nF} \int_{T_0}^T \frac{Q}{T^2} dT.$$

Nu is steeds:

$$Q = Q_0 + (T - T_0) \left(\frac{dQ}{dT} \right)_0 + \frac{(T - T_0)^2}{2} \left(\frac{d^2Q}{dT^2} \right)_0 +$$

$$+ \frac{(T - T_0)^3}{6} \left(\frac{d^3Q}{dT^3} \right)_0 + \dots$$

waarin Q_0 , $\left(\frac{dQ}{dT} \right)_0$, enz. voorstellen de betreffende grootheden bij de temp. T_0 .

Stellen we nu tijdelijk, ter vereenvoudiging:

$$Q_0 - T_0 \left(\frac{dQ}{dT} \right)_0 + \frac{T_0^2}{2} \left(\frac{d^2Q}{dT^2} \right)_0 + \frac{T_0^3}{6} \left(\frac{d^3Q}{dT^3} \right)_0 + \dots = \alpha$$

$$\left(\frac{dQ}{dT} \right)_0 - T_0 \left(\frac{d^2Q}{dT^2} \right)_0 + \frac{T_0^2}{2} \left(\frac{d^3Q}{dT^3} \right)_0 - \dots = \beta$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2Q}{dT^2} \right)_0 + \frac{T_0}{2} \left(\frac{d^3Q}{dT^3} \right)_0 + \dots = \gamma$$

$$\frac{1}{6} \left(\frac{d^3Q}{dT^3} \right)_0 - \dots = \varepsilon$$

dan is:

$$Q = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \varepsilon T^3 + \dots$$

Dus:

$$-nF \left\{ \frac{E}{T} - \frac{E_0}{T_0} \right\} = \int_{T_0}^T \frac{\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \varepsilon T^3 + \dots}{T^2} dT =$$

$$= \int_{T_0}^T \left\{ \frac{\alpha}{T^2} + \frac{\beta}{T} + \gamma + \varepsilon T + \dots \right\} dT =$$

$$= \left(-\frac{\alpha}{T} + \beta \lg. T + \gamma T + \frac{1}{2} \varepsilon T^2 + \dots \right) \Big|_{T_0}^T =$$

$$= -\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \beta \lg. \frac{T}{T_0} + \gamma (T - T_0) + \frac{1}{2} \varepsilon (T^2 - T_0^2) + \dots$$

of:

$$E = \frac{T}{T_o} E_o - \frac{1}{nF} \left\{ -\alpha \left(1 - \frac{T}{T_o} \right) + \beta T \lg. \frac{T}{T_o} + \gamma T(T - T_o) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \varepsilon T(T^2 - T_o^2) + \dots \right\}. \quad (13)$$

Dit is niet anders dan de oorspronkelijke vgl. (9) van Brönsted (zie blz. 5). Nu is $\frac{T}{T_o} E_o = E_o + \left(\frac{T}{T_o} - 1 \right) E_o = E_o + \frac{E_o}{T_o} (T - T_o)$.

Verder:

$$\lg. \frac{T}{T_o} = \lg. \left(1 + \frac{T - T_o}{T_o} \right) = \frac{T - T_o}{T_o} - \frac{(T - T_o)^2}{2 T_o^2} + \frac{(T - T_o)^3}{3 T_o^3} - \dots$$

terwijl we $T(T^2 - T_o^2)$ en eventuele hoogere-machts-termen aldus gaan transformeeren:

$$\begin{aligned} T(T^2 - T_o^2) &= T^3 - T_o^2 T = \\ &= (T^3 - 3 T_o T^2 + 3 T_o^2 T - T_o^3) + 3 T_o T^2 - 4 T_o^2 T + T_o^3 = \\ &= (T - T_o)^3 + (3 T_o T^2 - 6 T_o^2 T + 3 T_o^3) + 2 T_o^2 T - 2 T_o^3 = \\ &= (T - T_o)^3 + 3 T_o (T - T_o)^2 + 2 T_o^2 (T - T_o). \end{aligned}$$

Substitueeren we dit alles in (13), dan krijgen we

$$\begin{aligned} E = E_o - \frac{1}{nF} \left\{ \left(\frac{-nF E_o + \alpha}{T_o} + \beta + \gamma T_o + \varepsilon T_o^2 + \dots \right) (T - T_o) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\beta}{2 T_o} + \gamma + \frac{3}{2} \varepsilon T_o + \dots \right) (T - T_o)^2 - \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{6} \frac{\beta}{T_o^2} - \frac{1}{2} \varepsilon + \dots \right) (T - T_o)^3 + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Hierin gaan we de oorspronkelijk waarden van $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon \dots$ weer invoeren, waardoor de vgl., na vele vereenvoudigingen, die we hier niet zullen weergeven, overgaat in den vorm:

$$\begin{aligned} E = E_o + \left(E_o + \frac{Q_o}{nF T_o} \right) (T - T_o) - \frac{1}{2nF T_o} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_o (T - T_o)^2 + \\ + \frac{1}{6nF T_o} \left\{ \frac{1}{T_o} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_o - \left(\frac{d^2 Q}{dT^2} \right)_o \right\} (T - T_o)^3 + \dots \quad (14) \end{aligned}$$

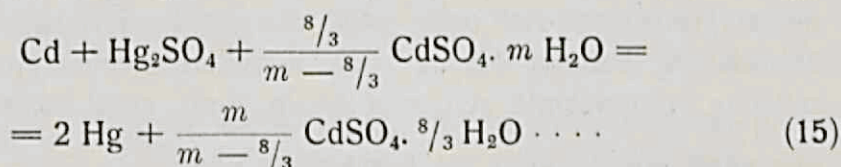
Wat men heeft te verstaan onder $Q_o, \left(\frac{dQ}{dT} \right)_o, \left(\frac{d^2 Q}{dT^2} \right)_o$, enz., dient voor elk geval in het bijzonder te worden nagegaan. Wij zullen ons bepalen tot het Weston-element en het Clark-element.

B. HET WESTON-ELEMENT.

Zooals bekend is, bestaan er van deze cel twee vormen: de eene vorm bevat eene verzadigde oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ met vast zout op den bodem, de andere (in den handel gebracht door de Weston Co.) een oplossing, die bij 4°C . verzadigd is, zonder vast zout. Wij zullen ons bepalen tot het eerstgenoemde element.

Wat betreft de grootheid Q_0 van dit element, kunnen we volstaan met te verwijzen naar de vrij uitgebreide litteratuur, die hierover reeds is ontstaan (hoewel het laatste woord in deze nog niet is gezegd) en die men bijeen vindt in de dissertatie van W. D. Helderma¹⁾.

Zien we verder, evenals v. Steinwehr, voorloopig af van de reacties, die zich in het Cd-amalgaam afspelen, dan kunnen we het reactie-mechanisme bij zekere temp. T voorstellen door de vgl.:



De temp.-coëff. van deze reactie zou (vgl. blz. 7) nu gelijk zijn aan de som van de molecuulair-warmten der componenten van het eerste lid der reactie-vgl., verminderd met die van het tweede lid: $(c_1 - c_2)$, wanneer niet m afhankelijk ware van de temp. We moeten dus nog in rekening brengen, dat m een temp. functie is. Dit doen we als volgt:

Blijkens vgl. (15) neemt aan de reactie deel een hoeveelheid van bij T^0 verzadigde oplossing, waarin zich $\frac{\frac{8}{3}}{m - \frac{8}{3}}$ molen $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ bevinden. Verhoogen we de temp. van T tot $T + dT$, dan moet er dus in deze hoeveelheid verzadigde oplossing nog een hoeveelheid zout in oplossing gaan, wil de oplossing verzadigd blijven. Deze hoeveelheid bedraagt $d \frac{\frac{8}{3}}{m - \frac{8}{3}} = - \frac{\frac{8}{3} dm}{(m - \frac{8}{3})^2}$ molen; blijkens het tweede lid van de reactie-vgl. neemt bij die hoogere temp. een gelijke hoeveelheid zout, namelijk: $d \frac{m}{m - \frac{8}{3}} = - \frac{\frac{8}{3} dm}{(m - \frac{8}{3})^2}$ molen, méér aan de reactie deel dan bij T^0 . Het warmte-effect van dit in oplossing gaan is (wanneer q' de theoretische oploswarmte voorstelt bij T^0): $q' \frac{\frac{8}{3} dm}{(m - \frac{8}{3})^2}$.

1) Dissert. Utrecht 1915, blz. 3.

Per graad temp. verhooging neemt dus het systeem hierdoor een hoeveelheid warmte

$$-q' \frac{d \frac{8/3}{m-8/3}}{dt} = +q' \frac{8/3}{(m-8/3)^2} \cdot \frac{dm}{dt}$$

uit de omgeving op.

De temp. coëff. $\frac{dQ}{dT}$ van de reactie wordt dus totaal:

$$\frac{dQ}{dT} = c_1 - c_2 + q' \frac{8/3}{(m-8/3)^2} \cdot \frac{dm}{dt}. \quad (16)$$

Men ziet, dat op deze wijze voor de berekening van $\frac{dQ}{dT}$ met veel minder calorische gegevens kan worden volstaan, dan volgens de methode van v. Steinwehr. Terwijl deze daartoe, behalve een aantal spec. warmten, noodig had den temp. coëff. van de verdunningswarmte en den temp. coëff. van de theoretische oploswarmte, hebben wij, behalve eenige spec. warmten, slechts noodig de theoretische oploswarmte zelf, niet haren temp. coëff.; deze laatste is bij ons eerst noodig voor de berekening van $\frac{d^2Q}{dT^2}$.

Door differentiatie van (16) krijgen we:

$$\begin{aligned} \frac{d^2Q}{dT^2} &= \frac{d(c_1 - c_2)}{dT} + \frac{8/3}{(m-8/3)^2} \cdot \frac{dm}{dt} \cdot \frac{dq'}{dt} - \\ &- \frac{16/3}{(m-8/3)^3} \cdot q' \left(\frac{dm}{dt} \right)^2 + q' \frac{8/3}{(m-8/3)^2} \cdot \frac{d^2m}{dt^2}. \end{aligned}$$

Bij nadere beschouwing van deze vgl. blijkt, dat het eenige experimenteele gegeven, dat voor de berekening van $\frac{d^2Q}{dT^2}$ ontbreekt, is het verloop van de spec. warmten der reageerende stoffen met de temp., aannemende, dat de door v. Steinwehr afgeleide waarden van q' en $\frac{dq'}{dt}$ juist zijn, waartegen wij echter op blz. 10 onze bedenkingen hebben geuit.

Op overeenkomstige wijze bepaalt men verder eventueel $\frac{d^3Q}{dT^3}$, enz.

De oorzaak van het feit, dat v. Steinwehr voor zijn berekening meer calorische waarden noodig heeft, is hierin te zoeken, dat hij de reactie-vgl. (15), niet intact laat, maar deze verdeelt in eenige componenten. Zoo onttrekt hij eerst een hoeveelheid water aan de verzadigde oplossing (wat ten gevolge heeft, dat de temp.-coëff. van de theoretische verdunningswarmte in de berekening optreedt), enz. Dit is, zooals we zagen, onnoodig.

Tot nu toe hebben we de reacties in het Cd-amalgaam in navolging van v. Steinwehr geheel buiten beschouwing gelaten. Toch dienen we ons ook van de processen, die zich in dit deel van de cel afspelen, rekenschap te geven. We zullen trachten van deze reacties de verg. op te stellen.

Volgens het onderzoek van Bijl ¹⁾ vormt een Cd-amalgaam met 9 tot 23 à 24 atoom-% Cd bij 25° een heterogeen systeem: vast + vloeistof, waarvan de vaste phase uit mengkristallen bestaat. We moeten ons dus voorstellen, dat de vaste phase een vaste oplossing is, waarin bij bepaalde temp. en bepaalden druk de concentratie van het Cd een vaste waarde heeft. Hetzelfde geldt voor de vloeibare phase.

Zij in de vaste phase de Cd-concentratie in atoomprocenten n_1 , in de vloeibare phase n_2 en nemen we gemakshalve aan, dat we werken met een zoodanige hoeveelheid van de vaste, resp. vloeibare phase, dat daarin X resp. Y gram-atomen Cd aanwezig zijn. In de vaste phase moeten zich daarnaast dan bevinden $\frac{100-n_1}{n_1} X$ gram-atomen Hg, en in de vloeibare phase $\frac{100-n_2}{n_2} Y$ gram-atomen. Wordt er nu aan de vloeibare phase 1 gram-atoom Cd onttrokken, dan zal daarna in 't amalgaam een zoodanige verandering optreden, dat de concentraties van het Cd in beide phasen weer de oude waarde bereiken. Dit kan alleen, wanneer er een deel van de vaste phase, bevattende α gram-atomen Cd en β gram-atomen Hg. „in oplossing gaat” in de vloeibare phase. α en β verhouden zich aldus:

$$\alpha = \frac{n_1}{100-n_1} \beta.$$

De vloeibare phase bevat dan:

$$Y - 1 + \alpha \text{ gram-atomen Cd,}$$

$$\text{en } \frac{100-n_2}{n_2} Y + \beta \text{ gram-atomen Hg.}$$

Deze moeten zich weer verhouden als de oorspronkelijke concentraties van Cd en Hg in deze phase. Substitueeren we tevens de boven voor α aangegeven waarde, dan moet dus:

$$\left(Y - 1 + \frac{n_1}{100-n_1} \beta \right) : \left(\frac{100-n_2}{n_2} Y + \beta \right) = Y : \frac{100-n_2}{n_2} Y.$$

Na eenige vereenvoudiging vinden we hieruit:

1) Dissert. Amsterdam 1901; Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

$$\alpha = \frac{n_1 (100 - n_2)}{100 (n_1 - n_2)},$$

$$\beta = \frac{(100 - n_1) (100 - n_2)}{100 (n_1 - n_2)}.$$

Stellen we dus de vaste phase voor door het symbool: $\text{Cd}_{n_1} \text{Hg}_{100 - n_1}$, en de vloeibare door $\text{Cd}_{n_2} \text{Hg}_{100 - n_2}$, dan is de vgl. voor de reactie in het amalgaam:

$$\begin{aligned} & \frac{100 - n_2}{100 (n_1 - n_2)} \text{Cd}_{n_1} \text{Hg}_{100 - n_1} = \\ & = \text{Cd} + \frac{100 - n_1}{100 (n_1 - n_2)} \text{Cd}_{n_2} \text{Hg}_{100 - n_2} \end{aligned} \quad (17).$$

terwijl de, nu voor 't eerst volledige¹⁾, vergelijking van het reactie-mechanisme van de Weston-cel wordt:

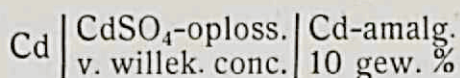
$$\begin{aligned} & \frac{100 - n_2}{100 (n_1 - n_2)} \text{Cd}_{n_1} \text{Hg}_{100 - n_1} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \frac{8/3}{m - 8/3} \text{CdSO}_4 \cdot m \text{H}_2\text{O} = \\ & = \frac{100 - n_1}{100 (n_1 - n_2)} \text{Cd}_{n_2} \text{Hg}_{100 - n_2} + 2 \text{Hg} + \frac{m}{m - 8/3} \text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O} \end{aligned} \quad (18)$$

Zooals men ziet, wordt, wanneer we onze theorie op deze volledige reactie willen toepassen, het vraagstuk er niet eenvoudiger op. Immers, de waarden van Q , $\frac{dQ}{dT}$, $\frac{d^2Q}{dT^2}$, enz. zouden dienovereenkomstig gecorrigeerd moeten worden. Zoo zouden bijv. in de uitdrukking (16) voor $\frac{dQ}{dT}$ niet alleen termen erbij komen, die de warmte-capaciteit weergaven van de in de reactie-vgl. optredende hoeveelheden van het vaste en het vloeibare amalgaam, maar ook (evenals we dit hebben afgeleid voor de Cd-sulfaat-oplossing; zie blz. 17) termen, die verantwoordden de veranderingen, die er bij temp.-variatiën in het amalgaam optreden, daar n_1 en n_2 temp.-functies zijn. Daarbij zou tevens vereischt worden de kennis van de „theoretische oploswarmte” (zie blz. 8) van het vaste amalgaam in het vloeibare.

Zoolang deze nieuwe moeilijkheden nog niet zijn opgelost, zou men, om de boven afgeleide theorie te toetsen, kunnen kiezen niet

1) Het is deze oplossing, waarop Cohér [Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 620 noot (1900)] reeds doelde; eerst door het onderzoek van Bijl [Diss. Amsterdam 1901; Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 641 (1902)] is het mogelijk geworden het vraagstuk nader uit te werken.

de Weston-cel als zoodanig, maar een combinatie van deze cel met de Hulett-cel¹⁾, die de samenstelling heeft:



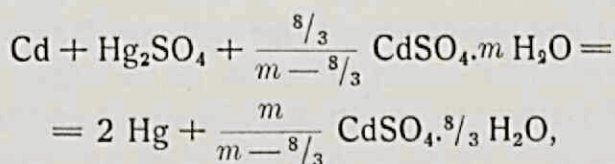
Hulett geeft hiervoor als temp.-formule:

$$E_t = 0,050\,47 - 0,000\,243\,7\,(t-25), \quad (19)$$

waarvoor we ook mogen schrijven:

$$E_t = 0,051\,69 - 0,000\,243\,7\,(t-20). \quad (19a)$$

Het reactie-mechanisme van de combinatie: Weston-cel—Hulett-cel is dus in totaal:



zoodat hierop de afleidingen van blz. 17 van toepassing zijn.

Hiermee vervalt echter een toetsing van de temp.-formules van Jaeger en Wachsmuth en die van Wolff (zie blz. 9). Als temp. formule van de combinatie kan men echter gebruiken de vgl., die men verkrijgt, door van bovengenoemde vgl. van Jaeger en Wachsmuth en van Wolff de bovenstaande vgl. (19a) af te trekken.

C. HET CLARK-ELEMENT.

De theorie, die we op blz. 17 voor de Weston-cel hebben afgeleid is mut. mut. geheel op het Clark-element van toepassing. Zelfs biedt dit laatste element voor ons doel nog eenig voordeel, daar de temp.-coëff. van de Clark-cel veel grooter is, dan die van de Weston-cel, waardoor de uit calorische gegevens te berekenen coëfficiënten van de temp.-formule niet zoo buitengewoon klein zijn. Daarentegen zullen ook hier, blijkens het onderzoek van Cohen en v. Ginneken²⁾, de reacties in het amalgaam moeilijkheden opleveren, al moge het ook zijn (blijkens onderzoekingen van Lindeck³⁾, van Hockin en Taylor⁴⁾ en van Callendar en Barnes⁵⁾, dat een Zn-amalgaan van meer dan 2 % Zn-concen-

1) Trans. Americ. Electroch. Soc. 15, 435 (1909).

2) Diss. v. Ginneken, Utrecht 1910; Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 437 (1911).

3) Wied. Ann. N. F. 35, 311 (1888).

4) Journ. Soc. Tel. Engineers 7, 282 (1879).

5) Proc. Roy. Soc. London 62, 117 (1898).

tratie bij gebruikelijke temperaturen practisch eenzelfde potentiaal vertoont als zuiver zink.

Om de calorische waarnemingen aan de electriche te toetsen, staan ons ook hier een paar temp.-formules ten dienste, n.m. die van Jaeger en Kahle¹⁾ en die van Callendar en Barnes²⁾. Ook de chemische energie Q van dit element heeft reeds tot meerdere onderzoeken aanleiding gegeven³⁾.

1) Wied. Ann. N. F. 65, 926 (1898).

2) Proc. Roy. Soc. London 62, 117 (1898). Zie ook Dissert. Mees, Utrecht 1916, blz. 24.

3) Voor litt. zie men bovengenoemde Dissertatie van Mees.

HOOFDSTUK III.

TOETSING VAN DE THEORIE AAN HET EXPERIMENT.

Hieronder willen wij in de eerste plaats het programma opmaken van de verschillende grootheden, die experimenteel bepaald dienen te worden, aler we er toe kunnen overgaan voor de beide bovengenoemde cellen de opgestelde theorie aan de waarneming te toetsen.

1. De Weston-cel, of eenvoudigheidshalve, zooals we op blz. 21 voorstelden, de combinatie: Weston-cel—Hulett-cel.

Hiervoor hebben we de volgende gegevens nodig:

Q_o = de chemische energie bij 20° , wanneer we $T_o = 20^\circ\text{C}$. stellen. De calorische bepaling hiervan omvat een vraagstuk op zichzelf, dat nog niet is afgesloten (zie blz. 7).

m , $\frac{dm}{dt}$ en $\frac{d^2m}{dt^2}$ zijn ons uit de oplosbaarheidsbepalingen voldoende nauwkeurig bekend ¹⁾.

$c_1 - c_2$, omvattende de spec. warmten van Cd, Hg, Hg_2SO_4 , $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CdSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (de bij 20° verzadigde oplossing). Bepalingen hiervan zijn voorhanden; van Cd^{2+} echter zonder opgave van de modificatie ³⁾ van dit metaal; van de zouten en van de verzadigde oplossing bepalingen, verricht volgens methoden, die ons (naar 't bleek niet zonder reden, zie blz. 54 en 55) deden twijfelen aan de vereischte nauwkeurigheid.

q' , door v. Steinwehr afgeleid uit de waarden: Q_i en $\frac{\delta Q_i}{\delta m}$. Nu

1) Cohen en Kohnstamm, Wied. Ann. N. F. **65**, 344 (1898); v. Steinwehr, Ann. d. Phys. [4] **9**, 1046 (1902); Cohen en Helderma, (nog niet gepubliceerd onderzoek).

2) Jaeger en Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. **3**, 269 (1900).

3) Men zie: Cohen, Helderma en Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 419 (1913); **87**, 409 (1914); **89**, 493 (1915). Versl. Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam **22**, 1294 (1914); **23**, 60 (1914).

is Q_i , de integrale oploswarmte van het hydraat tot een bij T^b verzadigde oplossing, door v. Steinwehr afgeleid uit gegevens van Thomsen, van Holsboer en uit eigen waarnemingen. Zooals we op blz. 12 hebben aangetoond, komt men echter tot een andere waarde, wanneer men gebruik maakt van de nieuwere waarnemingen van

Helderman. $\frac{\delta Q_i}{\delta m}$ = de differentiële verdunningswarmte van de verzadigde oplossing, is door v. Steinwehr met groote nauwkeurigheid bepaald.

$\frac{d(c_1 - c_2)}{dT}$, 't verloop der spec. warmten met de temp.; dit is in het vereischte gebied slechts voor de metalen bepaald.

$\frac{dq'}{dT}$, door v. Steinwehr afgeleid uit eigen waarnemingen en uit metingen van Holsboer (zie blz. 12).

2. De Clark-cel. Voor deze cel zijn analoge gegevens noodig, wanneer men overal in plaats van CdSO_4 en $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ leest: ZnSO_4 en $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Het aantal beschikbare waarnemingen is hier echter geringer.

Daar wij niet in staat waren alle nog ontbrekende gegevens te leveren, hebben wij ons bepaald tot het uitwerken van een methode om met voldoende nauwkeurigheid de spec. warmte van zouten te bepalen.

HOOFDSTUK IV.

OVERZICHT VAN DE VROEGER GEVOLGDE METHODEN TER BEPALING VAN DE SPEC. WARMTEN VAN ZOUTEN.

Alvorens over te gaan tot de beschrijving van de door ons gevolgde methode, lijkt het ons gewenscht, eerst de verschillende wijzen, waarop vroegere onderzoekers tot hetzelfde doel trachtten te geraken, de revue te doen passeeren; de door hen opgedane ondervinding kan een aanwijzing zijn in welke richting we hebben te zoeken, om te komen tot een methode, die de volgende voordeelen in zich vereenigt:

1°. Groote nauwkeurigheid (proeffout liefst niet meer dan eenige tienden procenten;

2°. Bepalingen over kleine temp.-intervallen, waardoor de gevonden waarden naderen tot *ware* spec. warmten der onderzochte stoffen.

Voorloopig zullen wij ons tevreden stellen met een methode, die bruikbaar is in de buurt van de kamertemp. Tot nu toe bestond er geene, die aan deze eischen voldeed. De bepalingen van Fittig¹⁾ bijv., die aan den eersten eisch voldoen, strekken zich over niet kleinere trajecten uit dan 18°; omgekeerd bezitten de door Eucken²⁾ bepaalde „ware” spec. warmten geen grooter nauwkeurigheid dan $\pm 1\%$.

Natuurlijk zullen wij ons tot de meest belangrijke onderzoekingen moeten bepalen. Slechts op die van Holsboer en speciaal van Schottky zullen we nader ingaan, daar v. Steinwehr (zie blz. 8) aan deze onderzoekers zijn waarden voor de spec. warmte van Cd-sulfaat en van mercurosulfaat heeft ontleend, welke waarden wij in dit proefschrift aan een herziening hebben onderworpen.

We kunnen de verschillende methoden in de volgende groepen verdeelen:

A. Ijssmeltingsmethoden.

1) Diss. Göttingen 1900.

2) Physik. Zeitschr. 10, 586 (1909).

- B. Afkoelingsmethode.
- C. Dampcondensatie-methode.
- D. Directe methode.
- E. De methode van Favre en Silbermann in hare verschillende vormen.
- F. Mengingsmethode.

A. Ijssmeltingsmethoden.

Deze methode 't eerst voorgesteld door Hermann¹⁾, verbeterd door Bunsen²⁾ en tot grooter volmaaktheid gebracht o.a. door Schuller en Wartha³⁾ en door Lindner⁴⁾, is een vrij gevoelige, maar kan voor ons niet in aanmerking komen, daar de bepalingen alleen bij temperaturen in de buurt van het smeltpunt van ijs uitgevoerd kunnen worden.

B. Afkoelingsmethode.

Het principe van deze methode, die reeds werd gebruikt door Dulong en Petit⁵⁾, is het volgende: Een met de te onderzoeken stof gevuld reservoir wordt, na vooraf verwarmd te zijn, opgehangen in een geëvacueerde ruimte. De snelheid van afkoeling van het reservoir zal dan afhankelijk zijn van de warmtecapaciteit van dit systeem, en wel zoodanig, dat de warmtecapaciteit evenredig is met den tijd die voor een bepaalde afkoeling noodig is.

Zooals echter reeds door Regnault⁶⁾ werd uiteengezet, is deze methode, althans in den gebruikelijken vorm, te verwerpen, daar ook het warmtegeleidingsvermogen van het systeem een rol speelt, zoolang dit niet zóó groot is, dat het geheele systeem steeds practisch homogeen van temp. is; dit nu is voor een zoutmassa zeker niet het geval. Pogingen, in de laatste jaren aangewend door Eucken en Lindemann⁷⁾ om de methode te verbeteren, hebben tot geen resultaat geleid.

1) Nouveaux Mém. de la Soc. imp. des naturalistes de Moscou III, 137 (1834)

2) Pogg. Ann. 141, 1 (1870); 142, 616 (1871).

3) Wied. Ann. N. F. 2, 359 (1877).

4) Diss. Erlangen 1903.

5) Ann. de chimie et de physique [2] 10, 395 (1819).

6) Ann. de chimie et de physique [2] 73, 14 (1840); [3] 9, 327 (1843).

7) Zie Stähler, Handb. der Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie, Leipzig 1913, III, 648.

Echter lijkt het mij niet onwaarschijnlijk, dat bovengenoemd bezwaar zou vervallen, wanneer men gebruik maakte van hetzelfde middel, dat we ook bij ons onderzoek hebben toegepast om het geleidingsvermogen van de zoutmassa te verhoogen, door deze nam. geheel met kwik te impraegneeren. Misschien, dat zodoende deze methode, die juist zeer geschikt zou zijn om speciaal voor kleine temp.-intervallen te dienen (bepaling van „ware” spec. warmten), bruikbaar zou kunnen worden.

C. Dampcondensatie-methode.

't Principe van deze methode is het volgende: Men hangt de te onderzoeken stof, welker temp. bekend is, in den damp van een kokende vloeistof. De hoeveelheid damp, die erop kondenseert, is evenredig met de warmte-capaciteit van de stof. — Na de ontwerpers (ze werd tegelijkertijd door Joly¹⁾ en Bunsen²⁾ voorgesteld), is er niet veel meer mee gewerkt.

D. Directe Methode.

Deze methode, die 't eerst door Gaede³⁾ werd toegepast ter bepaling van de spec. warmte van metalen, is door Nernst⁴⁾ ook uitgewerkt voor het onderzoek van zouten. Zij berust op 't volgende: De te onderzoeken stof (eventueel opgesloten in een reservoir met zoo gering mogelijk stralingsvermogen) wordt opgehangen in een geëvacueerde ruimte aan een paar draden, die tegelijkertijd tot toevoer van electrischen stroom dienen. Door middel van dezen stroom wordt aan de stof een zekere, bekende hoeveelheid energie toegevoerd, waarna met behulp van een thermo-element de daardoor ontstane temp.-verhooging wordt bepaald. Hieruit kan direct de spec. warmte worden berekend.

De methode werd door Nernst en Eucken⁵⁾ speciaal gebruikt voor bepalingen bij zeer lage temp., waar hare nauwkeurigheid het grootst is, en heeft daar dan ook resultaten geleverd als geen andere. Een bijzonder voordeel van deze wijze van werken is ook,

1) Proc. Royal Soc. London **41**, 352 (1887); **47**, 218 (1887).

2) Wied. Ann. N. F. **31**, 1 (1887).

3) Diss. Freiburg 1902; Physik. Zeitschr. **4**, 105 (1902).

4) Sitz. Ber. Berlin **1910**, 262. Ann. d. Phys. **36**, 395 (1911).

5) W. Nernst, Sitz. Ber. Berlin **1910**, 262; Eucken, Physik. Zeitschr. **10**, 586 (1909).

dat, tengevolge van de kleine temp.-intervallen direct „ware” spec. warmten worden gevonden. Het is niet uitgesloten, dat deze methode ook bij kamertemp. nog te gebruiken is, hoewel Eucken¹⁾ geen grooter nauwkeurigheid bereikte, dan ongeveer 1 %. De vrij précaire en omslachtige wijze van werken echter, deed ons van deze methode afzien, en de voorkeur geven aan de eenvoudiger mengingsmethode.

E. Methode van Favre en Silbermann. (Kritiek op de onderzoeken van Schottky).

Deze methode herinnert in menig opzicht aan die met den ijscalorimeter van Hermann en Bunsen. Het principiële onderscheid is, dat door Favre en Silbermann²⁾ het ijs werd vervangen door kwik. De thermische uitzetting hiervan, afgelezen op een capillair, levert, nadat 't toestel geijkt is, een maat voor de warmtecapaciteit van de stof die in den calorimeter is gebracht.

Op voorstel van Nernst werd door Fittig³⁾ gepoogd dit toestel, dat in zijn ouden vorm weinig betrouwbare resultaten leverde, te herzien. Fittig wist de methode zeer te verbeteren. De te onderzoeken stof bevond zich bij hem in een hulsje, waarin hij, om aan de slechte warmtegeleiding van de zoutmassa tegemoet te komen, een reepje koper aanbracht. Later is dit middel o. a. ook toegepast door Eucken⁴⁾. Door ons is voor dit doel gebruik gemaakt van kwik. De resultaten van Fittig zijn zeer bevredigend; de onderlinge verschillen bedroegen niet meer dan eenige tienden procenten; een contrôle-bepaling met water leverde als spec. warmte hiervoor 1,0004 (voor $\pm 4^\circ\text{C.}$), wat pleit voor de juistheid der absolute grootte zijner waarden.

Alvorens een oordeel te kunnen vellen over de methode, dienen we echter ook met het volgende rekening te houden.

In 1908 publiceerde een ander leerling van Nernst: Schottky⁵⁾, een studie over de thermodynamica der kristalwaterhoudende zouten, waartoe hij ook bepalingen van spec. warmten dier stoffen verrichtte. Hij bediende zich daarbij van Fittig's apparaat, en onderzocht ook enkele zouten, waarmee ook Fittig gewerkt had. Onbegrijpelijk is echter, dat hij, hoewel Fittig tot goede resultaten is gekomen (zie boven), zich niet van diens experimenteerwijze bediende, maar

1) Physik. Zeitschr. **10**, 586 (1909).

2) Ann. de chimie et de physique [3] **36**, 5 (1852).

3) Diss. Göttingen 1900.

4) Physik. Zeitschr. **10**, 586 (1909).

5) Diss. Berlin 1908; Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 415 (1908).

verschillende veranderingen daarin aanbracht, waarvoor naar de oorspronkelijke verhandelingen verwezen moet worden (blijkbaar gebruikte hij ook geen Cu-lamellen), met het gevolg, dat niet alleen zijn resultaten onderling grooter verschillen vertoonden, maar ook niet met die van Fittig overeenstemden (verschillen tot 4 %).

Zeer ruw is de wijze, waarop Schottky uit zijn waarnemingen de spec. warmten berekent, met behulp van een extrapolatiemethode.

Hij zegt zelf:

„Es wurde alle halben Minuten abgelesen und die Ablesungen zu einer Kurve vereinigt, die stets folgende Gestalt hatte (Fig. 1.)

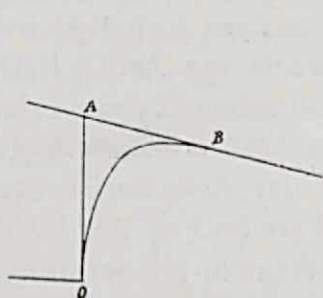


Fig. 1

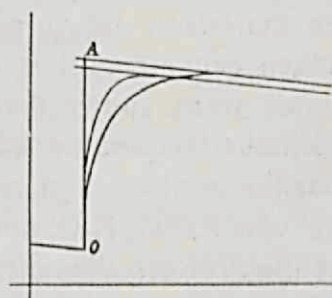


Fig. 2.

„Etwa 15 Minuten nach Versuchsbeginn wurde wieder ein exakt geradliniger Gang erreicht (bei B.) Als kalorimetrischer Effekt wurde, da es sich nur um relative Messungen handelte, der extrapolierte Wert OA angesehen.....”

.....„Kontrollmessungen, die mit Quecksilber ausgeführt wurden, ergaben für dieses eine um etwa $2\frac{1}{2}$ % zu kleine spezifische Wärme, nämlich 0,03267, während das Mittel aus 3 Werten bei 0° in Landolt-Börnstein's Tabellen 0,03347 beträgt. Als Grund dafür wurde ermittelt, dass der Wärmeaustausch bei gleicher Grösse des Ausschlags hier schneller verläuft. Der extrapolierte Wert fällt dadurch kleiner aus, wie in Fig. 2 übertrieben gezeichnet.

„Bei den übrigen Messungen aber stimmten die Kurven in der Form mehr überein, so dass die Werte OA vergleichbare Zahlen liefern”.

Het lijkt mij overbodig hierop veel commentaar te leveren. Waar blijkt, dat het warmtegeleidingsvermogen van de te onderzoeken stof bij deze wijze van berekenen een zoo grooten invloed heeft op het resultaat, is het zeer bedenkelijk om, steunende op ijkingen met water, bepalingen te gaan verrichten aan zoutmassa's, waarin de warmtegeleiding afhangt van den verdeelingstoestand, en bovendien ongetwijfeld een andere moet zijn dan die in water, al moge

het ook wezen, dat de curven meer met die van water overeenstemmen, dan die van kwik.

In 1909 publiceerde Schottky¹⁾ een tweede onderzoek over dit onderwerp. Hiertoe had hij weer enkele wijzigingen aan zijn toestel aangebracht. Ook zijn wijze van berekenen werd nu een andere; in hoeverre dit een verbetering is, kan ik uit zijn gegevens niet beoordeelen. Bij dit onderzoek trad echter duidelijk aan het licht, hoe weinig zorg door hem werd besteed aan de zuiverheid zijner praeparaten.

Een sterk voorbeeld levert wel het door hem gebruikte $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In plaats van een zout met practisch $7\text{H}_2\text{O}$, wat zeer gemakkelijk te bereiden is (zie deze diss. p. =), te gebruiken, werkte hij met een materiaal, dat volgens analyse $5.28 \text{ H}_2\text{O}$ bevatte, en dat dus misschien een mengsel is geweest van $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Hieruit werd „unter der wahrscheinlichen Voraussetzung²⁾“, dass bei Zimmertemperatur das 2. bis 7. Wassermolekül gleiche Wärmekapazität besitzen und unter der Annahme²⁾, dass die Molekularwärme von $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ den Wert 36 hat, die Molekularwärme 100.1 berechnet. Sie erschien nicht vereinbar mit der früher ermittelten Zahl 88,3”,

Met dezen laatsten zin kunnen wij ons vereenigen, en ons eerste idee zou zijn, dat bovengenoemde „Voraussetzung” en „Annahme” niet geheel gerechtvaardigd waren. Trouwens, voor $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq.}$ vond Schottky³⁾ zelf, evenals Fittig⁴⁾, dat deze „Voraussetzung” slechts bij zeer ruwe benadering opgaat.

In plaats daarvan redeneert Schottky als volgt: „Stellt man indessen sämtliche vorliegende Zahlen zusammen:

Temp. Bereich	Mol. Wärme	Beobachter.
0—20	88,3	Schottky.
0—20	89,97	Fittig.
18—22	94,1	Pape.
15—30	99,7	Kopp.
1—34	100,1	Schottky.

so löst sich der Widerspruch, der zwischen den einzelnen Beobachtungen zu bestehen scheint, dahin auf, dass in dem Intervall von 0° — 34° die Molekularwärme des Salzes ausserordentlich ansteigt. Begründet ist dieser starke Anstieg durch die Nähe eines Umwandlungspunkts. Bei 39° nämlich geht die Reaktion:

1) Physik. Zeitschr. 10, 634 (1909).

2) Cursiveering van mij (Kruisheer).

3) Zie zijn diss. p. 18. en Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 428 (1908).

4) Diss. Göttingen 1900.



vor sich."

Nu is het inderdaad opmerkelijk, dat ook P a p e en K o p p zoo hooge waarden hebben gevonden. Slaat men echter K o p p's origineele verhandeling¹⁾ op, dan blijkt, dat hij met het bestaan van de verschillende hydraten van ZnSO_4 nog niet bekend is geweest, en de door hem gevonden waarden vertoonen dan ook onderling verschillen tot 15 %, wat het afwijkende van zijn getal 99,7 in alle opzichten verklaart. Hetzelfde geldt voor de waarden van P a p e²⁾, die uit denzelfden tijd stammen. Bij hem bedroegen de verschillen tot 13 %.

Onze conclusie is, dat aan het getallenmateriaal van Schottky geen groote waarde mag worden gehecht.

F. Mengingsmethode (Het onderzoek van H o l s b o e r).

Deze oudste en eenvoudigste van alle methoden komt in hoofdzaak hierop neer, dat het eerst op een bepaalde temp. voorverwarmde lichaam snel wordt overgebracht in een calorimeter van andere temp. Uit de temp.-stijging van dezen laatsten kan de warmtecapaciteit van het lichaam worden berekend. Nadat deze methode door onderzoekers als N e u m a n n³⁾, R e g n a u l t⁴⁾, K o p p⁵⁾, P a p e⁶⁾, e.a. tot een zekeren graad van verfijning was gebracht, (voor zouten bedroeg de nauwkeurigheid niet meer dan 1 % bij temp.-intervallen van niet minder dan 20°) heeft ze zich vele jaren niet veel verder ontwikkeld.

Eerst N e r n s t⁷⁾ deed hiertoe pogingen, o. a. door een koperen calorimeter te gebruiken, die voor de meest uiteenlopende temp. bruikbaar is. De onderlinge overeenstemming der verkregen waarden was echter niet grooter dan een paar procent.

Ook B r ö n s t e d⁸⁾ slaagde er niet in, deze methode veel te verbeteren.

Het hoofdbezwaar bleef het slechte geleidingsvermogen van de zoutmassa. Door hierin verbetering te brengen en door bovendien

1) Ann. Chem. Pharm. III Suppl. Bd. 113 (1864/65).

2) Pogg. Ann. **120**, 374 (1863).

3) Pogg. Ann. **23**, 1 (1831).

4) Ann. de chimie et de physique [2] **73**, 5 (1840).

5) Ann. Chem. Pharm. III Suppl. Bd. 1 (1864/65).

6) Pogg. Ann. **120**, 337, 579 (1863).

7) N e r n s t, K o r e f u. L i n d e m a n n Berl. Sitz. Ber. **1910**, 247.

8) Zeitschr. f. Elektroch. **18**, 714 (1912); **20**, 554 (1914).

alle bronnen van fouten zooveel mogelijk te elimineeren, trachtten wij tot betere resultaten te komen.

Gaarne zou ik in 't bijzonder nog enkele woorden hebben gewijd aan de arbeidsmethode van Holsboer¹⁾ (die, zooals wij zagen, een waarde voor de spec. warmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ geleverd heeft), om een verklaring te zoeken voor het groote verschil ($\pm 10\%$) dat er bestaat tusschen de door hem opgegeven waarde en die van ons.

Holsboer werkte met een combinatie van twee reeds vrij oude methoden, die van Berthelot²⁾ en van Regnault³⁾; ook waren zijn voorzorgen niet van dien aard, dat men op een zeer groote nauwkeurigheid mocht rekenen. De oorzaak van een zoo enorme afwijking hebben wij echter niet kunnen ontdekken, tenzij deze ook hier in mindere zuiverheid van zijn zout moet worden gezocht (Holsboer geeft geen analyse van zijn materiaal).

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).

2) Traité pratique de calorimétrie chim. Paris, (zonder jaartal) p. 41.

3) Ann. de chimie et de physique [2] **73**, 26 (1840).

HOOFDSTUK V.

DE GEBRUIKTE MATERIALEN.

Wenscht men van chemische stoffen physische constanten te bepalen, dan is het een eerste vereischte zich te overtuigen van de zuiverheid van de gebruikte materialen. Dit nu is bij het bepalen van spec. warmten, met name van die zouten, welke bij ons onderzoek op den voorgrond treden, door vroegere onderzoekers niet steeds voldoende in het oog gehouden; ik behoef hier slechts te herinneren aan het onderzoek van Schottky (Zie deze diss. blz. 30.)

HET MERCUROSULFAAT.

1. *Voorbereidend Onderzoek.* Hoewel blijkens ervaring van Cohen en Sinnige¹⁾ in den handel somtijds zuiver mercurosulfaat voorkomt, vonden wij in de litteratuur *geen enkele betrouwbare bereidingswijze* van dit zout, en sommige in den handel voorkomende praeparaten blijken dan ook den toets der analyse niet te kunnen doorstaan²⁾. Het dikwijls voor normaal-elementen gebruikte electrolytische Hg_2SO_4 ³⁾ maakt geen aanspraak op chemische zuiverheid; het bevat veel vrij Hg, wat voor dat doel niet schaaft, (integendeel zelfs voordeelen biedt). Ook gekristalliseerd mercurosulfaat, door ons bereid volgens voorschrift van v. Steinwehr⁴⁾, zooals deze dit aanbeveelt voor het gebruik in normaal-elementen, bleek meer dan 20 % SO_4 te bevatten, (theorie 19,32 %). — Op een methode van Varet, die aangeeft mercurosulfaat met een SO_4 -gehalte van 19,16 % (theorie volgens atoomgewichten 19,16: 19,32 %) bereid te hebben, zal straks nader worden ingegaan.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 522 (1909). Diss. Sinnige, Utrecht 1909.

2) Cf. Cohen en Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 522 (1909). Ook een door ons geanalyseerd praeparaat van Kahlbaum (puriss.) uit de verzameling van het van 't Hoff-Lab. bleek een SO_4 -gehalte te bezitten van 19,90 % (theorie 19,32 %).

3) Bull. Bur. of Standards. Vol. 4, No 1, Reprint No. 70, p. 15.

4) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **25**, 205 (1905).

Het eerste, wat wij ons dus tot taak stelden, was een methode te zoeken, die in deze leemte voorzag. Na een onderzoek, dat we hier beknopt zullen weergeven, zijn we hierin in zooverre geslaagd, dat we mercurosulfaat hebben bereid, waarvan het SO_4 -gehalte slechts 0,1 % te hoog was, wat voor ons doel zeker voldoende is te achten.

Allereerst werden proeven genomen om mercurosulfaat, dat bereid was volgens bekende methoden ¹⁾, (electrolytisch of door oplossen van kwik in zwavelzuur) te zuiveren door omkristalliseeren uit geconc. H_2SO_4 van 150°C . De zich hierbij afscheidende kristallen (waarschijnlijk een zuur sulfaat ²⁾) werden gereinigd door behandeling met zwavelzuur van geleidelijk kleiner concentratie, ten slotte met H_2SO_4 (1 : 6) ³⁾. Onder deze bewerking desintegreerden de kristallen geheel, wat wellicht is toe te schrijven aan omzetting van bovengenoemd zuur sulfaat in neutraal zout + zwavelzuur.

Vervolgens werd de stof op het filter zolang met absoluten alcohol uitgewasschen, tot het filtraat met Congopapier geen zure reactie meer gaf, waarna eenige malen met drogen aether werd nagespoeld en het zout in een zwavelzuur-exsiccator boven zwavelzuur werd gedroogd.

Van deze en andere praeparaten werd op de volgende wijze het SO_4 -gehalte bepaald:

Ongeveer 1 Gr. stof werd in verd. salpeterzuur opgelost. Vervolgens werd drie maal met geconc. zoutzuur afgerookt en verdund tot $\pm 200 \text{ cc}$. Aan deze oplossing werd nu bij kookhitte druppelsgewijze een kokende oplossing van BaCl_2 toegevoegd, totdat er geen neerslag meer ontstond. Den volgenden dag werd het BaSO_4 afgefilterd, uitgewasschen tot de Cl -reactie verdwenen was, gegloeid en gewogen.

Het sulfaatgehalte van bovengenoemde praeparaten bleek echter meer dan 1 % te hoog te zijn (in overeenstemming met ervaringen van Cohen en Sinnige ⁴⁾).

Dit kon veroorzaakt worden door:

- 1°. occlusie van H_2SO_4 ;
- 2°. gehalte aan zuur mercurosulfaat;
- 3°. aanwezigheid van mercurisulfaat.

1) Wolff en Waters. Bull. Bur. of Standards. Vol. 4, No.1. Reprint No. 70, p.15.

2) Wolff en Waters. Bull. Bur. of Standards. Vol. 4, No.1. Reprint No.70, p. 25.

3) Mercurosulfaat hydrolyseert in tegenwoordigheid van water of zelfs van zeer verdunde zuren.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 522 (1909).

Om te onderzoeken, of dit laatste het geval was, werd het proces herhaald onder toevoeging van eenig kwik aan de heete zwavelzure oplossing, waardoor eventuele oxydatie tot mercurisulfaat werd verhinderd. Op het SO_4 -gehalte had dit echter geen invloed.

Om nu na te gaan, in hoeverre de eerstgenoemde oorzaak in 't spel was, werden gedeelten van bovengenoemde praeparaten in een agaten mortier onder toevoeging van eenig verd. H_2SO_4 (om hydrolyse door vocht uit de lucht te voorkomen) uiterst fijn gewreven, daarna herhaalde malen uitgewasschen achtereenvolgens met verd. H_2SO_4 , absol. alcohol en aether. Werkelijk bleek na deze bewerking het SO_4 -gehalte eenigszins verminderd te zijn. Echter ook na meerdere herhalingen bleef het sulfaatgehalte steeds nog aanmerkelijk te hoog.

Daarom werd de oplossing in een andere richting gezocht.

Varet, die de vormingswarmte van mercurosulfaat heeft bepaald, geeft tevens op, op welke wijze hij het daarvoor gebruikte praeparaat had bereid.¹⁾

Hij brengt bij elkaar een verdunde, met HNO_3 aangezuurde oplossing van mercuronitrat en een eveneens verdunde oplossing van natriumsulfaat. Hij verkreeg een wit neerslag, zeer fijn verdeeld, dat hij *met koud water* uitwiesch, vervolgens droogde op porceleinplaten, waarna hij de droging voltooide in een droogstoof *bij* 105° . Hij vond als SO_4 -gehalte: 19,16 % (theorie volgens atoomgewichten 1916: 19,32 %).

Nu bevat deze bereidingswijze twee zeer zwakke punten:

1°. het uitwasschen met water (zij het ook koud). Hierbij moeten zich basische zouten vormen (kenbaar aan het zich geel kleuren van het praeparaat). Zet men de bewerking lang genoeg voort, dan is er ten slotte in het geheel geen Hg_2SO_4 meer over.²⁾

2°. het drogen bij 105° ; immers, bij hogere temp. ontleedt zich mercurosulfaat onder afscheiding van vrij kwik (donkerkleuring van het praeparaat). Dit proces speelt zich onder invloed van licht reeds bij kamertemp. af, waarom de stof dan ook steeds in het donker bewaard dient te worden. Ter contrôle werd door ons een hoeveelheid mercurosulfaat op dezelfde wijze behandeld, als Varet aangeeft. Het resultaat was een geelachtig, hier en daar grijs gekleurd product.³⁾

1) Ann. de chimie et de physique [7] 8, 117 (1896).

2) Zie o.a. Hulett, Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 483 (1904).

3) Met den aard van dit praeparaat staat de waarde van de door Varet bepaalde vormingswarmte in direct verband, welke grootheid een voorname rol gespeeld heeft in de studie van de thermodynamica der normaal-elementen. Men zie o.a.: Dissert. Helderma, Utrecht 1915, blz. 3. Dissert. Mees, Utrecht 1916, blz. 11.

Om nu genoemde schadelijke bewerkingen te ontgaan, behandelden we het witte neerslag, in plaats van met water, met verdund zwavelzuur (1 : 10), reinigden het verder door herhaaldelijk uitwasschen met absoluten alcohol en aether en droogden het in vacuo. Weer bleek echter het SO_4 -gehalte te hoog te zijn (19,91 %). De oorzaak hiervan meenden we te moeten zoeken in het volgende: Zooals reeds is gezegd, zetten zich uit geconc. zwavelzuur als oplosmiddel kristallen van een zuur sulfaat af. Deze kristallen zijn echter niet meer in evenwicht met meer verdund zwavelzuur, maar vallen daarin uiteen. Het ligt nu voor de hand, dat zich in aanraking met zwavelzuur van zekere concentratie een evenwicht zal instellen, zoodanig, dat men als „Bodenkörper” een mengsel van zuur en neutraal zout heeft. Is nu ook het zure zout moeilijk oplosbaar, dan is het begrijpelijk, dat men dit door uitwasschen met verdund H_2SO_4 niet kan verwijderen.

Om van deze moeilijkheden af te komen, vervingen wij het verdunde zwavelzuur als waschvloeistof door zéér verdund salpeterzuur. Immers, het is wel mogelijk, dat ook met salpeterzuur dergelijke zure zouten van Hg_2SO_4 gevormd worden, maar deze zullen (als alle Hg-nitraten) het voordeel hebben, veel grooter oplosbaarheid te bezitten, zoodat ze, zoodra ze zich gevormd hebben, in oplossing zullen gaan ¹⁾.

Inderdaad gaf een bepaling in duplo van het SO_4 -gehalte van een aldus gezuiverd, en met absoluten alcohol en aether verder behandeld praeparaat: 19,43 % resp. 19,45 % (theorie 19,32 %).

Bovendien was zelfs met brucine hoegenaamd geen reactie op HNO_3 waar te nemen.

2. *Bereiding.* Volgens deze methode werd nu een groote hoeveelheid Hg_2SO_4 bereid en wel als volgt:

Door oplossen van een paar K.G. kwik in salpeterzuur (1 : 2) bij 70° C. (waarbij eenig kwik onopgelost werd gelaten), werd een groote hoeveelheid $\text{HgNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verkregen, die men door afzuigen zoo goed mogelijk van de moederloog bevrijdde. Dit product loste men in porties van ± 250 Gr. op in 1 L. salpeterzuur (1 : 5) + 10 L. water ²⁾. Hieraan werd, onder zoo krachtig mogelijk schudden, bij kleine hoeveelheden een oplossing van 360 Gr. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq.}$ in

1) Mogelijkerwijze zou men in plaats van verd. HNO_3 ook kunnen gebruiken zwavelzuur van zoodanige concentratie, dat noch hydrolyse, noch vorming van zure zouten optreedt. Deze grensconcentratie zou eerst bepaald dienen te worden.

2) De groote verdunningen dienen om eventuele occlusie te ontgaan.

3 L. water toegevoegd, waarna men het neerslag scherp afzoog en eenige malen behandelde met salpeterzuur (1 : 30), vervolgens eenige malen op de schudmachine ¹⁾ met zeer verdund HNO_3 (1 : 30) schudde, afgewisseld door scherp afzuigen. Ten slotte werd het praeparaat op dezelfde wijze (schudden en afzuigen) eenige malen met absoluten alcohol en vervolgens met drogen aether behandeld, waarna het in vacuo werd gedroogd en in 't donker bewaard. Het product was volkomen wit.

3. *Analyse.* Nadat op de gewone wijze (zie blz. 34) van dit praeparaat het SO_4 -gehalte was bepaald, werd in dit geval ook nog een correctie aangebracht voor het in het BaSO_4 geoccludeerde BaCl_2 , volgens de methode van H u l e t t en D u s c h a k ²⁾. Daartoe werd het BaSO_4 in een daarvoor speciaal vervaardigd apparaatje opgelost in 50 c.c. geconc. H_2SO_4 , dat te voren van eventueel sporen HCl was bevrijd, door er gedurende eenigen tijd bij 100° een HCl -vrijen luchtstroom door te leiden. Nadat het BaSO_4 in oplossing was gegaan, werd bij 100° een HCl -vrije luchtstroom door de vloeistof gezogen. Deze luchtstroom, die het van het BaCl_2 afkomstige HCl meevoerde, werd geleid door een fleschje, waarin zich een hoeveelheid AgNO_3 bevond, ingewogen door Dr. van H e t e r e n, eersten scheikundige aan 's Rijks Munt alhier, die tevens zoo welwillend was het overgebleven AgNO_3 voor ons terug te titreeren, volgens de methode van M u l d e r — S t a s — G a y L u s s a c. Gevonden werd:

Analyse 1.

Gewicht stof	1,2001 gr.
Gew. BaSO_4 + geoccludeerd BaCl_2	0,5678 gr.
Gew. geoccludeerd BaCl_2	0,0003 gr.

Dus is het SO_4 -gehalte: **19,46 %**.

Analyse 2.

Gewicht stof	1,2028 gr.
Gew. BaSO_4 + geoccludeerd BaCl_2	0,5679 gr.
Gew. geoccludeerd BaCl_2	0,0006 gr.

Dus is het SO_4 -gehalte: 19,41 %.

Gemiddelde: **19,43 %** (theorie: 19,32 %).

Ook hier geen noemenswaardige HNO_3 -reactie met brucine.

1) Door de uiterst fijne verdeling van de stof en daardoor veroorzaakte adsorptie was het niet mogelijk door eenvoudig uitwasschen de moederloog te verwijderen.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 196 (1904).

B. HET CADMIUMSULFAAT ($\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$).

Hiervoor werd gebruikt een praeparaat van Kahlbaum („zur Arsenbestimmung”), dat, naar reeds bij vroegere onderzoeken in dit laboratorium was gebleken, aan hoge eischen voldeed. Ten einde een zout te verkrijgen, dat de juiste hoeveelheid kristalwater bevatte, wreven we het zout gedurende eenigen tijd met weinig water samen. Daarna werd het op een trechter volgens Buchner afgezogen, eenige malen met drogen aether gewasschen en tusschen filtreerpapier aan de lucht gedroogd.

De analyse geschiedde volgens de methode, die Euler¹⁾ aan geeft voor de analyse van zinksulfaat en die blijkens ervaring van Cohen en Helderma²⁾ ook op Cd-sulfaat mag worden toegepast. Twee analyses gaven als samenstelling: $\text{CdSO}_4 \cdot 2,665\text{H}_2\text{O}$ en $\text{CdSO}_4 \cdot 2,659\text{H}_2\text{O}$ (theorie $\text{CdSO}_4 \cdot 2,667\text{H}_2\text{O}$).

C. HET ZINKSULFAAT ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Dit werd verkregen, door een handelspraeparaat van dit zout eenige malen uit water om te kristalliseeren, vervolgens op een trechter volgens Buchner af te zuigen, herhaalde malen met drogen aether te wasschen en tusschen filtreerpapier aan de lucht te drogen.

Twee analyses gaven als samenstelling: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7,018\text{H}_2\text{O}$ en $\text{ZnSO}_4 \cdot 7,013\text{H}_2\text{O}$.

D. HET KWIK.

Dit was gezuiverd door het eerst in fijne druppels in verdund salpeterzuur te doen vallen. Daarna werd het nog tweemaal onder verminderden druk gedistilleerd, waarbij een stroom lucht door een capillair door het metaal werd gezogen, ten einde mogelijk aanwezige vreemde metalen te oxydeeren³⁾.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 146 (1900).

2) Zie dissert. Helderma, Utrecht 1915, p. 22.

3) Hulett en Minchin, Phys. Rev. **21**, 388 (1905).

HOOFDSTUK VI.

DE DOOR ONS GEVOLGDE METHODE TER BEPALING DER SPEC. WARMTE VAN ZOUTEN.

A. DE APPARATEN (zie fig. 4.)

1. *De Calorimeter.* De calorimeter (A), inhoudende ongeveer 1,2 liter was geklopt uit koper; hierdoor werd eventueele onzekerheid bij de berekening der waterwaarde ten gevolge van het gebruik van soldeer vermeden. Hij was gevuld met een steeds gelijke hoeveelheid gedestilleerd water, dat op zeer gelijkmatige wijze werd geroerd met behulp van een z. g. schroef van Archimedes (m), vervaardigd van geel koper en gedreven door een heetelucht-motor. Daar wrijving van den roerder tegen vaste oppervlakken hierbij niet voorkwam (althans binnen den calorimeter), was de warmteontwikkeling zeer gering, hoewel toch de roering vrij krachtig was. De roersnelheid werd gedurende elke proef herhaaldelijk gemeten; het aantal toeren per tijdseenheid varieerde nooit meer dan een paar procent. Op den bodem van den calorimeter stond een uit geel koper vervaardigd korfje (k), dat moest dienen om den bol E, waarin zich de te onderzoeken stof bevond, op te vangen. Door middel van een haakje (h) werd dit korfje op zijn plaats gehouden.

De temp.-meting in den calorimeter, met behulp van thermometer a, zal later afzonderlijk worden besproken (blz. 44).

Roerder en thermometer zijn in de figuur met gestippelde lijnen aangegeven, daar ze zich niet in het vlak van doorsnede bevinden (*achter* het korfje k).

De calorimeter was geïsoleerd opgesteld binnen een ruimen, koperen cylinder (G); daartoe was eerstgenoemde geplaatst op de scherpe randen van reepjes glas (g), die gevat waren in een op den bodem van den cylinder rustend houten voetstuk (V). De koperen cylinder (G) was geplaatst in een thermostaat (C) van ± 30 Liter inhoud; van boven was hij afgesloten door een deksel (d), bestaande uit een

zinken plaat, die op den rand van bovengenoemden cylinder G met behulp van een achttal schroeven kon worden vastgezet. Tusschen deksel en cylinder-rand bevond zich bovendien een breede caoutchouc-ring, die de sluiting waterdicht maakte. De cylinder kon geheel in het water van thermostaat C ondergedompeld blijven, zonder dat er gevaar voor het invloeden van water bestond. Alleen een drietal tuben, resp. dienende voor den roerder (2), den thermometer (3) en voor het inlaten van het te onderzoeken lichaam (1), kwamen boven den waterspiegel uit. (De twee gestippelde tuben (2) en (3) bevinden zich *achter* de groote tube (1)).

De temp. van thermostaat C werd, zooals zich met een in 0,01 graden verdeelden thermometer volgens Beckmann liet controleeren, op zeer eenvoudige wijze binnen een paar duizendsten graden constant gehouden. Dit geschiedde met behulp van een gewonen toluol-thermoregulator (O) volgens Ostwald, waarvan wij alleen het toluol-reservoir een zeer groote afmeting hadden gegeven, zoodat dit ± 500 c.c. toluol kon bevatten. Het water in den thermostaat C werd geroerd met een schroef (n) van het gewone type.

Ter bescherming tegen te sterke invloeden van buiten was de thermostaat in een wollen deken gepakt en van boven met aeterniet afgedekt. Daar de temp. was ingesteld op ongeveer 18°C ., moesten we den thermostaat voorzien van waterkoeling (niet geteekend); deze was van de gewone constructie; door het aanbrengen van een constant niveau was gezorgd voor een regelmatige doorstroming van het koelwater.

2. *De Calorifeer.* Om het groote bezwaar bij de bepaling van spec. warmten van zouten, n. m. hunne slechte warmtegeleiding, te ondervangen, hebben wij ons bediend van de volgende inrichting.

De te onderzoeken stof werd gebracht in een glazen bol (E), nadat hiervan eerst de stop S en het koperen sluitmontuur T verwijderd waren. Vervolgens werd de bol geëvacueerd¹⁾ en werd met behulp van een driewegkraan kwik (zie blz. 38) binnengelaten, dat alle ruimte, die niet door het zout was ingenomen, aanvulde. Nadat 't stopje en 't sluitmontuur weer waren aangebracht, was de calorifeer voor de proef gereed.

Thans werd hij door middel van het montuur (4) opgehangen in de ruimte B, zich bevindend binnen den koperen cylinder K, die verticaal in den thermostaat D was ingebouwd. De bol hing daarbij met een haak (5) aan een koord, dat over een paar ka-

1) Bij kristalwaterhoudende zouten geschiedde het evacueeren met de waterstraal-luchtpomp, om verweeren te voorkomen.

trollen (M) liep, die op een aan den thermostaat D bevestigde galg waren bevestigd. Zoodoende kon de bol gemakkelijk op en neer worden bewogen; daarbij was het haakje 5 zoodanig geconstrueerd, dat het, wanneer de bol neergelaten was en in het korfje k was aangekomen, uit het montuur 4 losglipte en weer opgehaald kon worden. Daar het gewicht van den bol in gevulden toestand soms een paar K.G. bedroeg, werd hij veiligheidshalve ondersteund door een klein platform (p), dat door middel van het koordje q kon worden verwijderd, wanneer de bol in den calorimeter moest worden neergelaten.

Aan de boven- en beneden-afsluiting van de ruimte B was bijzondere zorg besteed, daar gebleken was, dat deze licht aanleiding gaven tot onregelmatigheden in de temp. in B. Daartoe bevond zich boven de ruimte B een toren (U) van koper, die zadelvormig sloot op den koker K. Door dezen toren liepen drie tuben, Q, N en R, resp. bestemd voor het koord van den calorifeer E, voor den thermometer b en voor het koord q. Deze tuben werden omspoeld door water, dat bij r uit thermostaat D werd gezogen, en bij t den toren weer verliet, zoodat in deze tuben dezelfde temp. heerschte als in B, hetgeen de fout, veroorzaakt door eventueel binnentredende lucht, practisch elimineerde.

Om te voorkomen, dat de calorifeer E bij de overbrenging naar den calorimeter (A) verandering in temp. zou ondergaan, doordat hij met de kameratmosfeer in aanraking kwam, werd de afstand tusschen ruimte B en den calorimeter-cylinder G overbrugd door het tunnelvormige lichaam F, dat als volgt was geconstrueerd.

Het bestond uit een cylindrischen, koperen koker, die omspoeld werd door water, dat bij t boven uit toren U gezogen en, na bij e te zijn ingetreden, er bij f weer werd uitgepompt. Na door de turbinepomp P gestroomd te zijn (gedreven door een krachtigen electromotor), kwam het water daarop bij l weer in thermostaat D. Zoowel U als T en hun verbindingsbuizen waren met dik vilt omkleed. De verbinding tusschen het lichaam F en thermostaat D werd weer gevormd door een caoutchouc-ring.

Aan de onderzijde was de tunnel F van de calorimeterruimte gescheiden door de schuif W, die van eboniet was vervaardigd, ter voorkoming van warmte-geleiding. Ook de verdere verbinding met het onderste deel van het toestel, n. m. de kraag L, was van eboniet vervaardigd. Deze rustte op het deksel (d), onder het waterniveau.

Ondanks deze voorzorgen bleken de ruimte binnen cylinder G en het onderste deel van de ruimte in F (blijkens aanwijzingen van thermometer X) toch nog eenigszins onder elkaars calorischen invloed

te staan, al was deze ook zeer gering. Daar deze echter volkomen constant was, had hij op de gemeten warmte-effecten geen invloed.

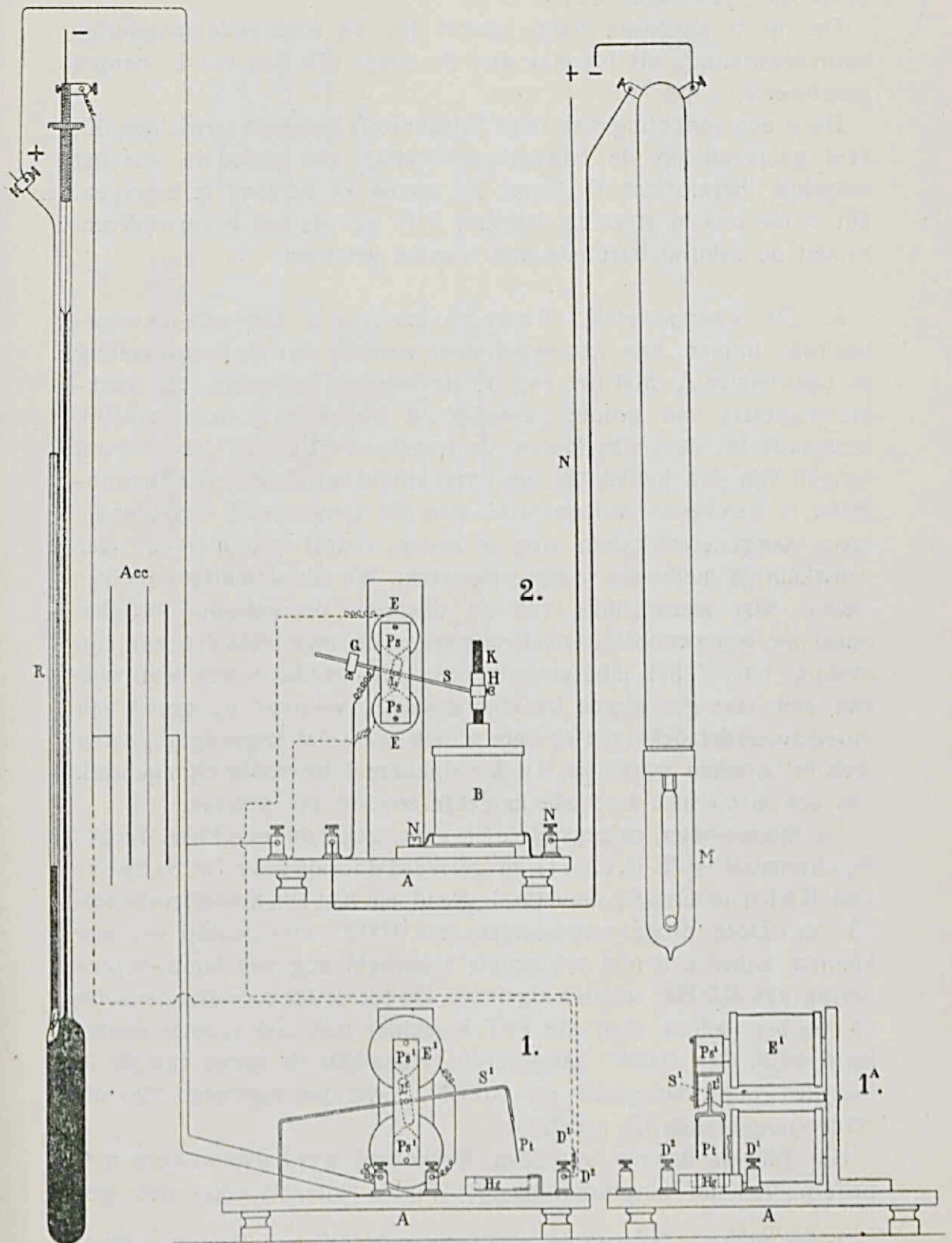
De temp.-reguleering in thermostaat D geschiedde electrisch, en wel met behulp van een combinatie, die bij verschillende onderzoekingen in dit laboratorium allengs was verbeterd, en in handen van den mechanicus, den Heer J. W. de Groot, ten slotte den vorm had aangenomen, die de afzonderlijke fig. 3 aangeeft.

De met kwik gevulde reguleator R (in fig. 4 aangegeven met J) stond gekoppeld in den stroomloop van relais 1 (^{1A} geeft het zijaanzicht van 1). De electromagneet E¹ van dit relais bevatte zooveel windingen rood koperdraad van 0,2 m.M. dikte, dat ze van twee achter elkaar geplaatste accumulatoren slechts een stroom van 10 milli-ampère doorlieten. Hierdoor werd de vorming van vonken in den reguleator R en het daarmee gepaard gaande versmeren van het kwik-oppervlak (de hoofdfout van vroegere constructies) vermeden.

Bij stroomdoorgang door E¹ werd het lichaampje L¹ door de poolschoenen Ps¹ aangetrokken en hierdoor de stang S¹ in beweging gebracht, die door middel van haar gaffelvormig uiteinde van Pt-draad (Pt) contact maakte tusschen de beide met Hg gevulde napjes (Hg; zie ^{1A}), van fiber vervaardigd. Dientengevolge werd de stroomloop gesloten van relais 2, waardoor het week-ijzeren lichaampje L door de poolschoenen Ps werd aangetrokken en daarmee het contacthamertje S (voorzien van koolstaaf K) van de blaasspoel B werd opgelicht, waardoor de gloeilamp M (in fig. 3 aangegeven met H) ophield te gloeien. Deze gloeilamp deelde aan thermostaat D (we keeren hiermee weer terug tot fig. 3) de vereischte hoeveelheid warmte mede. Vroeger werd bij de electrische temp.-regeling in dit laboratorium steeds gebruik gemaakt van olie als thermostaat-vloeistof. Daar olie zich echter niet gemakkelijk krachtig laat roeren, en daardoor de temp.-schommelingen in den thermostaat vrij aanzienlijk werden, vervangen wij de olie door water; nu moest echter de fitting van de lamp beveiligd worden tegen electrolyse. Dit geschiedde door er een koperen huls met caoutchouc-stop omheen te brengen.

Ook in dezen thermostaat schommelde de temp. niet meer dan een paar duizendsten graden.

Het gevolg hiervan was, dat de temp.-variatiën in de ruimte B niet meer dan 0°,001 bedroegen. Dit werd gecontroleerd met een thermometer volgens Beckmann (b). Door dezen thermometer hooger of dieper te plaatsen, werd de temp. van alle lagen van ruimte B gemeten; de verschillen bedroegen echter niet 0°,001,



ondanks het feit, dat de stand van thermometer X, zooals we reeds opmerkten, iets lager was.

De op b afgelezen temp. mocht dus, bij voldoende langdurige voorverwarming, als identiek met de temp. van den bol E worden beschouwd.

Door een inrichting van over katrollen (7) loopende gewichten (Z), veel gelijkend op de bewegingsinrichting van gasketels, was het mogelijk thermostaat D langs de staven (6) omhoog te bewegen. Dit stelde ons in staat het lichaam F in zijn geheel te verwijderen, zoodat de calorimeterruimte kon worden geopend.

3. *De Thermometrie.* Thermometer a. Een van de voor- naamste punten van het experiment vormde wel de temp.-meting in calorimeter A. Met het oog op de bekende gebreken, die kwik-thermometers van groote gevoeligheid aankleven¹⁾, hoofdzakelijk bestaande in: de caliberfouten, de traagheid („time lag”), het blijven hangen van den kwikdraad, de onzekerheid van de voor den thermometer te berekenen waterwaarde, was het aanvankelijk ons plan de temp. langs electrischen weg te meten, vooral daar hiervoor zeer nauwkeurige methoden²⁾ zijn uitgewerkt. We moesten hiervan echter afzien, daar aanschaffing van de daarvoor benodigde toestellen onder de tegenwoordige omstandigheden op moeilijkheden zou zijn gestuit, terwijl het laboratorium bovendien reeds in het bezit was van een zeer gevoeligen kwikthermometer, waarvan op grond van vroegere onderzoekingen te verwachten was, dat er goede resultaten mee te bereiken waren, zij 't ook wellicht niet die, welke bij 't gebruik van een electrische methode mogelijk zouden zijn geweest.

De thermometer, volgens Beckmann, geijkt door de Phys. Techn. Reichsanstalt (P. T. R. 63671) en geleverd door de firma Dr. Siebert und Kühn te Cassel, omvatte 1 graad en had een schaallengte van 22 cm. Deze droeg verdeelingen van $0,002^\circ$; met behulp van een kleinen kijker kon met vrij groote zekerheid nog een temp.-verandering van $0,0002^\circ$ worden afgelezen. De correcties voor graadwaarde en caliber waren door de P. T. R. echter met niet grooter nauwkeurigheid dan $0,001^\circ$ aangegeven. Dit stelde de grens van de te bereiken nauwkeurigheid op $0,0005^\circ$. Over het algemeen viel dit echter nog binnen de proeffout.

Het blijven hangen van den kwikdraad werd overwonnen met behulp van de klop-inrichting Y, (Fig. 4), die als volgt was ge-

1) Men zie o.a.: Jaeger en v. Steinwehr, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 5, 353 (1903); Walter P. White, Phys. Rev. 31, 562 (1910).

2) Walter P. White, Journ. Am. Chem. Soc. 36, 1856, 1868 (1914).

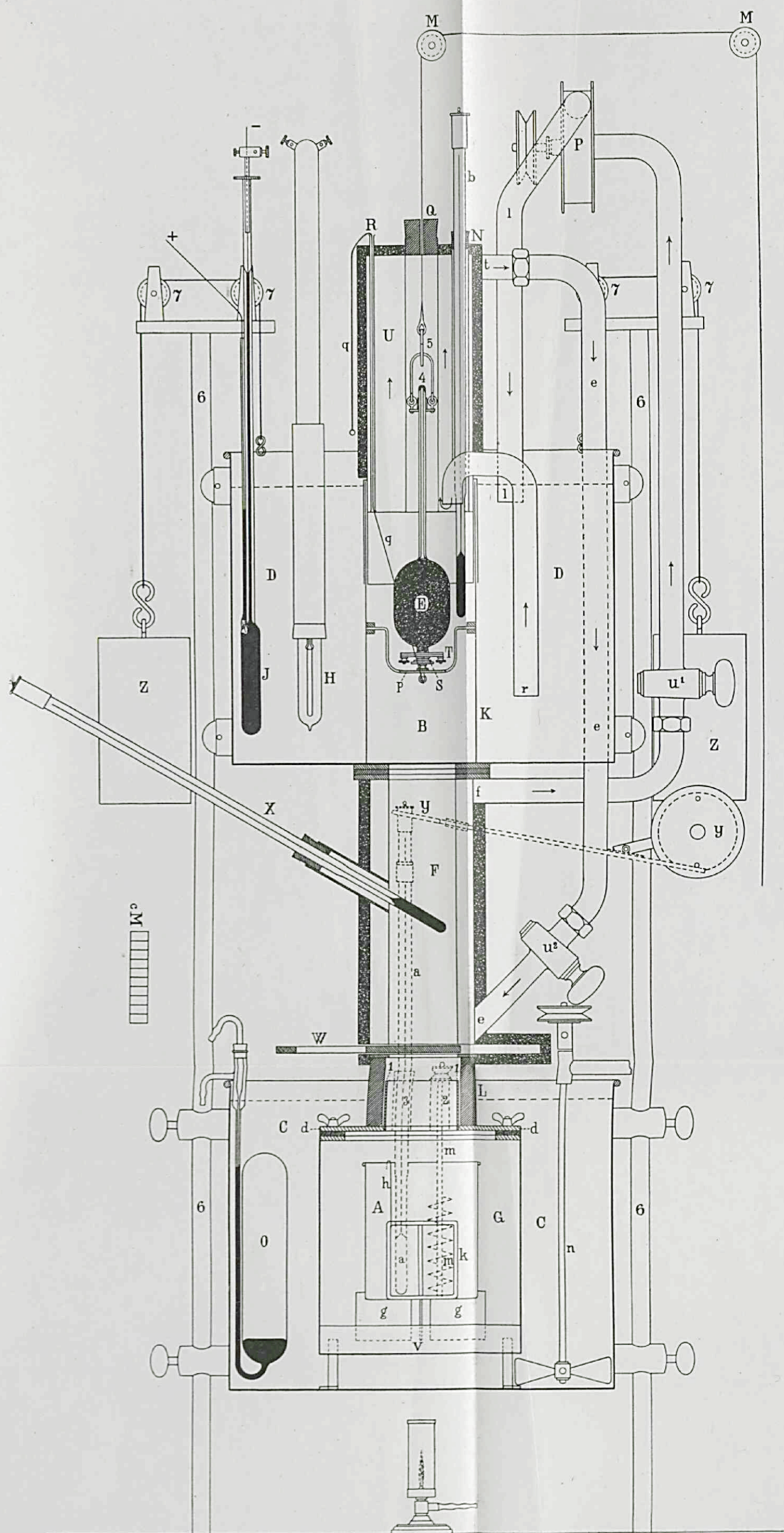


Fig. 4

construeerd. Daar de thermometer door zijn eigenaardigen stand niet van boven kon worden geklopt, werd hij voorzien van een koperen juk met twee schouders, waarop verticaal een hamertje tikte, dat aan 't einde gevorkt was. Dit hamertje werd in beweging gebracht door pinnen, die op een ronddraaiend rad bevestigd waren, en beurtelings het hamertje ophieven.

Thermometer b. Daar de vereischte praecisie hier niet zóó groot was, kon een gewone, in 0,01 graden verdeelde thermometer volgens Beckmann worden gebruikt, waarop 0,001° kón worden geschat. Ook deze thermometer was door de Phys. Techn. Reichsanstalt voor graadwaarde en caliber geijkt (P. T. R. 59496).

4. *Balans en Gewichten.* Voor het afwegen van de calorimeter-vloeistof en van de te onderzoeken stoffen werd gebruik gemaakt van een balans van Becker's Sons te Rotterdam. Bij een belasting van 1 K.G. bedroeg de nauwkeurigheid nog $\pm 0,01$ gram. De gewichten waren geijkt volgens de methode van Th. W. Richards.¹⁾

B. DE ARBEIDSMETHODE.

Voor het begin van elke proef werd (nadat het toestel, door wegnemen van tunnel F en van het deksel d, was geopend) de calorimeter van een afgewogen hoeveelheid water voorzien en de calorifeer op zijn plaats gehangen (in ruimte B). Daarna werd het toestel weer in zijn ouden toestand gebracht en, nadat de turbine-pomp in gang was gezet, minstens 24 uur aan zichzelf overgelaten, opdat de bol de temp. van den hem omgevenenden thermostaat kon aannemen. (Deze tijd was, blijkens opzettelijk daartoe uitgevoerde proeven, daartoe voldoende). Daarop kon het eigenlijke experiment aanvangen.

Gedurende ongeveer een half uur werd nu de gang van thermometer a genoteerd, onderwijl (zooals trouwens gedurende de geheele proef) de roersnelheid in den calorimeter en de temp. van thermometer b en van de thermostaten gecontroleerd. Bleek alles geregeld te loopen, dan werd op een bepaald tijdstip schuif W geopend, de calorifeer E (na verwijdering van het platform p) neergelaten; was de bol in den calorimeter aangekomen, dan glipte het haakje (4) vanzelf los, het koord werd weer opgehaald, en de schuif weer gesloten; deze geheele manipulatie vorderde niet meer dan $\frac{1}{2}$ minuut. Nu werd elke minuut de temp. op a in 0,0002 graden afgelezen, totdat de daling, die na het bereiken van het

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 605 (1900).

maximum intrad, een constante waarde had bereikt (en zelfs, overeenkomstig de stralingswet van Newton, weer geleidelijk geringer werd), zoodat men mocht aannemen, dat de warmte-uitwisseling ten einde was gekomen. De hiervoor benoodigde tijd varieerde tusschen 10 en 30 min. Ter bepaling van den nagang werd dan nog gedurende $\pm$ een half uur de daling elke 5 min. bepaald.

C. DE BEREKENING.

Om de waterwaarde X van den bol, met willekeurigen inhoud, te kunnen berekenen, heeft men de kennis noodig van drie gegevens:

1°. de waterwaarde van den calorimeter + het water + de zich daarin bevindende voorwerpen: Y ;

2°. de temp.-stijging τ , die dit systeem ondergaat, wanneer de calorifeer daarin wordt gebracht;

3°. de temp. daling τ' , die de calorifeer zelf daarbij ondergaat.

Dan is:

$$X = \frac{\tau}{\tau'} Y. \quad (20)$$

1°. *Berekening van Y.* De waterwaarde van den calorimeter met het zich daarin bevindende water, den roerder, den thermometer en het korfje was voor elke proef dezelfde, daar steeds dezelfde hoeveelheid water (1112,82 Gr.) voor de vulling werd gebruikt. We kunnen Y dus eens voor al berekenen. We vinden dan:

Water. Gewicht 1112,82 Gr.

Spec. warmte bij 20°:

volgens Bousfield ¹⁾ :	0,9991	} Gemidd. 0,9992
„ Janke ²⁾ :	0,9991	
„ Cotty ³⁾ :	0,9994	

Waterwaarde: $1112,82 \times 0,9992 = \dots\dots\dots 1111,93$

Calorimeter en haakje, beide van koper⁴⁾.

Gewicht resp. 554,90 Gr. en 0.87 Gr.

Spec. warmte van Cu bij 20° volgens Schimpff⁵⁾: 0,0921.

Waterwaarde: $555,77 \times 0,0921 = \dots\dots\dots 51,19$

1) Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **211**, 119 (1911).

2) Diss. Rostock 1910.

3) Ann. de chimie et de physique [8] **24**, 282 (1911).

4) Het materiaal „koper” en „messing” hebben wij niet nader gedefinieerd, daar kleine fouten in de spec. warmte hiervan toch geen fout van beteekenis in de totale waterwaarde veroorzaken.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 257 (1910). Volgens Griffiths [Phil. Trans. Roy. Soc. London, (A) **213**, 119 (1913)]: 0,0919.

Korffje en roerder, beide van messing.

Gewicht resp. 61,19 Gr. en 72,40 Gr.

Spec. warmte van messing:

— 79° tot 18° volgens Behn¹⁾: 0,0873

20° „ 100° „ Voigt²⁾: 0,0917.

Gemidd. voor 20°: 0,0895.

Waterwaarde: $113,59 \times 0,0895 = \dots\dots\dots 11,96$

Thermometer. Volumen van het ondergedompelde glas + kwik: 9,2 ccm.

Spec. warmte Norm. Therm. glas 16 III volgens Winkelmann³⁾ van 19°—100°: 0,1988.

Spec. warmte van kwik volgens Barnes⁴⁾ bij 20°:

0,03329. Ware het geheele volumen dus glas (spec.

gew. 2,5) geweest, dan zou de waterwaarde hiervan

zijn: $9,2 \times 2,5 \times 0,1988 = 4,60$, terwijl, ingeval het

geheele volumen met kwik gevuld was (spec. gew.

13,6), de waterwaarde zou zijn: $9,2 \times 13,6 \times 0,0333$

$= 4,17$. Gemiddelde hiervan: $\dots\dots\dots 4,38$

Totale waterwaarde $Y = 1179,41$

2°. *Berekening van τ* . Om uit de waarnemingen de door den calorifeer teweeggebrachte temp.-stijging te berekenen, werd gebruik gemaakt van de zeer fraaie correctie-formule van Regnault, zooals die door Pfundler⁵⁾ is medegedeeld, en welke gebaseerd is op de stralingswet van Newton. Dat deze laatste wet voor ons systeem van kracht was, was niet alleen theoretisch te verwachten, (daar de calorimeter omgeven was door een thermostaat, die op enkele duizendsten graden constant was), maar bleek ook practisch het geval te zijn, daar, onder overigens gelijke omstandigheden, de snelheid van daling op elk deel van de thermometer-schaal evenredig was met de uitwijking uit den evenwichtsstand.

De formule luidt:

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t} \left(\Sigma + \frac{\Theta_o + \Theta_n}{2} - nt \right).$$

Volgens deze formule denkt men de proef verdeeld in drie periodes:

1) Ann. d. Phys. [4], 260 (1900).

2) Wied. Ann. N. F. 49, 709 (1893).

3) Wied. Ann. N. F. 49, 401 (1893).

4) Report. Brit. Ass. 1909, 404.

5) Pogg. Ann. 129, 102 (1866).

a. de voorperiode, loopende tot aan het oogenblik, waarop de calorifeer in den calorimeter neerdaalt;

b. de hoofdperiode, omvattend den tijd, waarin de warmteuitwisseling plaats heeft en loopend tot een vast te stellen oogenblik, waarop men zeker mag zijn, dat de warmteuitwisseling practisch is voltooid;

c. de naperiode, omvattend de regelmatige nadaling.

Dan is :

n = 't aantal minuten dat de hoofdperiode duurt;

Θ_0 = de temp. van den calorimeter bij het begin van de hoofdperiode;

Θ_n = id. aan het eind van de hoofdperiode;

$\Sigma = \Theta_1 + \Theta_2 + \dots + \Theta_{n-1}$, waarin Θ_1, Θ_2 , enz. de temp. zijn, die men afleest na 1, 2, enz. minuten;

v = de gemiddelde daling per minuut gedurende de voorperiode;

v' = id. gedurende de naperiode;

t = de gemiddelde temp. tijdens de voorperiode;

t' = id. tijdens de naperiode.

Al deze temp. moeten gecorrigeerd zijn voor caliber en graadwaarde.

C is dan het bedrag, dat men moet optellen bij het verschil van Θ_n en Θ_0 , om de totale temp. stijging τ te vinden.

3°. *Berekening van τ'* . Om deze grootheid te berekenen, moeten de thermometers a en b op elkaar geijkt worden. Noemen we de voorverwarmings-temp. van den calorifeer, d. w. z. de op thermometer b afgelezen temp. (met behulp van de ijkings-constante omgerekend op thermometer a): T , dan werd als temp.-daling van den calorifeer (E) gerekend het verschil van T met het theoretische maximum van de temp. in den calorimeter (d. w. z. het maximum, berekend met behulp van bovenstaande correctieformule). Ook deze temperaturen zijn natuurlijk gecorrigeerd voor graadwaarde en caliber.

D. VOORBEELD.

Als voorbeeld zullen we een enkele proef hier in haar geheel weergeven. De bol E, gevuld met 399,11 gr. $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ en 1040,49 gr. kwik, was ongeveer 24 uren op de vereischte temp. voorverwarmd. Gedurende eenige uren werden daarna waargenomen: de temperaturen der beide thermostaten, de temp. in ruimte B (met thermometer b), en de snelheid van den roerder m.

Tijd	Thermost. C	Thermost. D	Therm. b	Roerder
7 ^u .45	2,354	5,034	5,620	48 $\frac{2}{5}$
9 ^u .05	2,352	5,030	5,618	49
12 ^u .10	2,350	5,039	5,619	50 $\frac{1}{5}$

Vervolgens werd gedurende 55 min. de gang van thermometer a gevolgd, en nadat men had vastgesteld, dat deze zeer geregeld was, werd op de 56ste min. de calorifeer neergelaten. Nu werd (gecontroleerd met een „stopwatch”) de temp.-gang zeer nauwkeurig gevolgd. Na ± 20 min. was de daling weer geregeld; voor n (den duur van de hoofdperiode) stelden we daarom 24 min.

De resultaten vindt men hieronder:

Tijd	Therm. a	Tijd	Therm. a
0	0,3128	75	0,7424
..		76	0,7414
17	0,3126	77	0,7404
..		78	0,7394
55	0,3124	79	0,7380
56 in		80	0,7370
57	0,4200	81	0,7360
58	0,5320	82	0,7346
59	0,5980	83	0,7336
60	0,6440	84	0,7322
61	0,6640	85	0,7310
62	0,6950	86	0,7300
63	0,7100	87	0,7286
64	0,7220	88	0,7276
65	0,7294	89	0,7262
66	0,7356	90	0,7250
67	0,7396	..	
68	0,7420	95	0,7192
69	0,7436	..	
70	0,7446	100	0,7136
71	0,7450	...	
72	0,7454	105	0,7080
73	0,7448	...	
74	0,7436	110	0,7026

Ondertusschen werden ook de temp. van thermostaat C en de snelheid van roerder m gecontroleerd; de eerste bleef binnen de bovengenoemde grenzen; de tweede grootheid steeg tot 51 (de roersnelheid was hier minder regelmatig dan gewoonlijk).

Uit bovenstaande gegevens vinden we:

	Ongecorr.	Gecorr. voor caliber en graadwaarde
Θ_o	= 0,312 4	0,315 1
$\Sigma = \Theta_1 + \dots + \Theta_{23}$	= 16,100 2	16,183 7
Θ_n	= 0,737 0	0,740 6
v	= 0,000 007	0,000 007
v'	= 0,001 170	0,001 172
t	= 0,312 6	0,315 3
t'	= 0,725 0	0,728 6

Met behulp van de formule van Regnault-Pfaundler berekent men hieruit voor de correctie: $C = 0,0259$, zoodat de temp-stijging wordt: $\tau = 0,4514$, en de theoretische maximum-temp. (zie blz. 48): Θ_o (gecorr.) + $\tau = 0,7665$.

De temp.-daling τ' wordt als volgt berekend:

De temp. afgelezen op thermometer b was: 5,619; gecorr.: 5,654.

Met behulp van de ijkingsconstante: $-0,867$ werd dit, uitgedrukt in graden van thermometer a:

$$T = 5,654 - 0,867 = 4,787.$$

$$\tau' \text{ was dus: } 4,787 - 0,766 = 4,021.$$

Met behulp van formule (20) vindt men hieruit als waterwaarde van het stelsel:

$$\frac{1179,41 \times 0,4514}{4,021} = 132,40.$$

HOOFDSTUK VII.

DE WAARNEMINGEN.

A. DE IJING VAN DEN CALORIFEER (E).

Om de waterwaarde van de in den calorifeer opgesloten zout-massa te kunnen bepalen, dienen we de waterwaarde van den bol zelf en van het daarin naast de zoutmassa aanwezige kwik nauwkeurig te kennen. Daar de spec. warmte van kwik vrij nauwkeurig bekend is ¹⁾, kam men de laatste grootheid te berekenen. De waterwaarde van den bol met het geel-koperen sluitmontuur diende echter door afzonderlijke ijking te worden bepaald. Daartoe werden eenige bepalingen verricht met den bol zonder zoutvulling. Om te verhinderen, dat de bol in den calorimeter zou blijven drijven, bracht men er een kleiee hoeveelheid kwik in. De resultaten vindt men verenigd in Tabel I.

Het gemiddelde van de vier waarnemingen is: 32,29.

Brengen we een correctie aan voor de warmte-capaciteit van de zich in den bol bevindende 178 c.c. lucht (spec. warmte: 0,24; s. g.: 0,0012), dan vinden we dus als waterwaarde van den bol + 432,39 gr. kwik: $32,29 - 0,05 = 32,24$.

Zooals door vergelijking van de gebruikte thermometers (volgens Beckmann) met andere, niet-relatieve thermometers bleek, komen de waarden van τ en τ' ongeveer overeen met resp. 18°,5 en 22°,5 C., zoodat bovengenoemde waarde (32,24) voorstelt de gemiddelde waterwaarde tusschen 18°,5 en 22°,5 C.

B. DE SPEC. WARMTE VAN KWIK.

Niet zoozeer om de spec. warmte van kwik te bepalen (onze methode was voor het onderzoek van zouten bestemd), als wel om na te gaan, in hoeverre de absolute waarde van onze getallen over-

1) Barnes, Rep. Brit. Ass. 1909, 404.

Tabel I. Ijkingsbepaling. Waterwaarde glazen bol + 432,39 gr. kwik + 178 c.c. lucht tusschen 18°,5 en 22°,5 C.

No.	Θ_o	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	Y	Waterwaarde.
1	0,2663	8,7099	0,3812	24	-0,8	2,4	0,2626	0,3782	0,0056	0,1205	4,788	4,401	1179,41	32,29
2	0,2844	7,1074	0,3999	19	-0,47	2,4	0,2836	0,3973	0,0043	0,1198	4,787	4,383	1179,41	32,24
3	0,3131	7,6366	0,4283	19	-0,4	2,4	0,3127	0,4261	0,0043	0,1195	4,787	4,354	1179,41	32,37
4	0,2690	6,8428	0,3838	19	-0,1	3,0	0,2688	0,3808	0,0055	0,1203	4,786	4,397	1179,41	32,27

Tabel II. Waterwaarde glazen bol + 2822,32 gr. kwik tusschen 18°,5 en 22°,5 C.

No.	Θ_o	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	Y	Waterwaarde.
1	0,2554	10,3443	0,6312	18	-0,07	10,02	0,2552	0,6160	0,0171	0,3929	4,788	4,140	1179,41	111,93
2	0,2631	10,4806	0,6384	18	-0,17	10,49	0,2629	0,6222	0,0181	0,3934	4,788	4,132	1179,41	112,29
3	0,2953	11,6127	0,6602	19	2,27	12,87	0,2986	0,6416	0,0243	0,3892	4,786	4,101	1179,41	111,87

Tabel III. Waterwaarde glazen bol + 399,11 gr. $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ + 1040,49 gr. kwik tusschen 18°,5 en 22°,5 C.

No.	Θ_o	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	Y	Waterwaarde.
1	0,3151	16,1837	0,7406	24	0,07	11,72	0,3153	0,7286	0,0259	0,4514	4,787	4,021	1179,41	132,40
2	0,3086	16,1424	0,7322	24	0,70	12,72	0,3095	0,7192	0,0288	0,4524	4,786	4,025	1179,41	132,56
3	0,2975	15,9013	0,7232	24	0,40	12,12	0,2981	0,7110	0,0272	0,4529	4,786	4,035	1179,41	132,38
4	0,2906	15,8023	0,7180	24	0,07	12,22	0,2906	0,7055	0,0275	0,4549	4,787	4,042	1179,41	132,73
5	0,2864	15,6686	0,7162	24	-0,40	11,82	0,2858	0,7043	0,0262	0,4560	4,788	4,046	1179,41	132,92

Tabel IV. Waterwaarde glazen bol + 441,44 gr. Hg_2SO_4 + 812,78 gr. kwik tusschen $18^\circ,5$ en $22^\circ,5$ C.

N ^o	Θ_o	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	Y	Waterwaarde
1	0,2766	14,1989	0,5223	29	0,00	6,21	0,2766	0,5127	0,0173	0,2630	4,789	4,249	1179,41	73,00
2	0,2357	13,2866	0,4877	29	-1,40	5,05	0,2335	0,4813	0,0138	0,2658	4,788	4,287	1179,41	73,13
3	0,2526	15,0352	0,4993	32	-0,07	6,01	0,2524	0,4916	0,0184	0,2651	4,785	4,267	1179,41	73,27
4	0,2166	12,4976	0,4530	29	0,80	10,34	0,2175	0,4399	0,0303	0,2667	4,784	4,301	1179,41	73,13
5	0,2682	14,1110	0,5177	29	-0,40	5,50	0,2676	0,5121	0,0151	0,2646	4,794	4,261	1179,41	73,24

Tabel V. Waterwaarde glazen bol + 256,26 gr. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1047,58 gr. kwik tusschen $18^\circ,5$ en $22^\circ,5$ C.

N ^o	Θ_o	Σ	Θ_n	n	$v \times 10^4$	$v' \times 10^4$	t	t'	C	τ	T	τ'	Y	Waterwaarde
1	0,2566	15,0677	0,6911	24	-0,10	12,49	0,2566	0,6731	0,0281	0,4626	4,784	4,065	1179,41	134,22
2	0,2425	14,7043	0,6785	24	-0,10	12,49	0,2455	0,6594	0,0280	0,4640	4,787	4,080	1179,41	134,13
3	0,2370	17,9652	0,6683	29	-0,53	12,15	0,2361	0,6510	0,0338	0,4651	4,785	4,083	1179,41	134,35
4	0,2506	15,0573	0,6867	24	-0,24	12,50	0,2502	0,6705	0,0283	0,4644	4,786	4,071	1179,41	134,54
5	0,2409	18,0380	0,6713	29	-0,27	11,93	0,2405	0,6540	0,0332	0,4636	4,779	4,074	1179,41	134,21
6	0,2403	21,0338	0,6659	34	-0,13	12,15	0,2401	0,6498	0,0395	0,4651	4,785	4,080	1179,41	134,45

eenstemt met waarden, bepaald volgens andere methoden, werden enkele bepalingen uitgevoerd met kwik als eenige vulling van den bol. De resultaten geeft Tabel II. Trekt men hiervan af 32,24: de waterwaarde van den bol + 432,39 gr. kwik, dan vinden we voor de overige 2389,93 gr. kwik (evenals de onder A genoemde waarden geldend tusschen 18°,5 en 22°,5 C.) het volgende:

TABEL VI.

No.	Waterwaarde	Spec. warmte	Mol. warmte
1	79,69	0,033 34	6,688
2	80,05	0,033 49	6,718
3	79,63	0,033 32	6,686
Gemidd.	79,79	0,033 38	6,697

dus in goede overeenstemming met de nieuwste bepalingen van Barnes,¹⁾ die voor de spec. warmte van kwik bij 20° C. vond: 0,033 29.

C. DE SPEC. WARMTE VAN $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$.

Vijf bepalingen werden verricht met 399,11 gr. $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ en 1040,49 gr. kwik als vulling van den bol. De resultaten vindt men vereenigd in Tabel III. Trekt men van deze waarden af de waterwaarde van den bol + 432,39 gr. kwik: 32,24, en de waterwaarde van de overige 608,10 gr. kwik: 20,24, dan vinden we, wanneer we voor de spec. warmte van kwik¹⁾ aannemen: 0,033 29, als waterwaarde en vervolgens als spec. warmte en mol. warmte van het zout (wederom geldend tusschen 18°,5 en 22°,5 C.) de waarden in Tabel VII samengevat:

TABEL VII.

No.	Waterwaarde	Spec. warmte	Mol. warmte
1	79,92	0,200 3	51,38
2	80,08	0,200 7	51,48
3	79,90	0,200 2	51,36
4	80,25	0 201 1	51,59
5	80,44	0,201 6	51,71
Gemidd.	80,12	0,200 8	51,50

1) Barnes, Rep. Brit. Ass. 1909, 404.

Gevonden werd door Holsboer¹⁾ als gemiddelde van 2 bepalingen voor de spec. warmte tusschen $48^{\circ},5$ en $25^{\circ},0$ C. de waarde : 0,222 5. Eenige opmerkingen over Holsboer's methode vindt men op blz. 32.

D. DE SPEC. WARMTE VAN MERCUROSULFAAT (Hg_2SO_4).

Door verschillende omstandigheden waren de uitkomsten, verkregen met het mercuriosulfaat, minder fraai dan bij de overige zouten. In de eerste plaats is de spec. warmte van Hg_2SO_4 klein, waardoor de te meten temp.-stijgingen geringer waren.

Ten tweede leverden de zeer fijne verdeling en de daarmee gepaard gaande capillaire werkingen moeilijkheden op bij het impraegneeren met kwik. Het meest geschikt zijn eenigszins gekristalliseerde zouten. Slechts met behulp van kunstgrepen (schudden en herhaaldelijk evacueeren) kon een voldoende vermenging van kwik en zout worden verkregen.

De resultaten geeft Tabel IV aan. Trekt men van de daar berekende waterwaarden weer af de waterwaarde van den bol + 432,39 gr. kwik: 32,24 en de waterwaarde van de overige 380,39 gr. kwik: 12,66, dan vinden we (tusschen $18^{\circ},5$ en $22^{\circ},5$ C) de in Tabel VIII aangegeven waarden.

TABEL VIII.

No.	Waterwaarde	Spec. Warmte	Mol. Warmte
1	28,10	0,063 65	31,65
2	28,23	0,063 95	31,80
3	28,37	0,064 27	31,96
4	28,23	0,063 95	31,80
5	28,34	0,064 20	31,92
Gemidd.	28,25	0,064 00	31,83

Gevonden werd door Schottky²⁾ als gemiddelde van 3 bepalingen voor de spec. warmte tusschen 1° en 34° C.: 0,062 37. Een kritiek op de methoden van Schottky vindt men op blz. 28.

E. DE SPEC. WARMTE VAN ZINKSULFAAT ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Gunstiger waren de voorwaarden bij dit zout. Niet alleen was in dit geval de spec. warmte vrij groot en de verdeling niet zoo fijn,

1) Diss. Amsterdam 1900. Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902)

2) Phys. Zeitschr. 10, 634 (1909).

maar ook kon van eenige meerdere ervaring in het gebruik van de methode worden geprofiteerd. De resultaten vindt men in Tabel V. Trekken we van de daar afgeleide waterwaarden weer af de waterwaarde van den bol + 432,39 gr. kwik: 32,24 en de waterwaarde van de overige 615,19 gr. kwik: 20,48, dan vinden we (tusschen 18°,5 en 22°,5 C.) de waarden die Tabel IX aangeeft.

TABEL IX.

No.	Waterwaarde	Spec. Warmte	Mol. Warmte
1	81,50	0,318 0	91,44
2	81,41	0,317 7	91,35
3	81,63	0,318 5	91,58
4	81,82	0,319 3	91,81
5	81,49	0,318 0	91,44
6	81,73	0,318 9	91,70
Gemidd.	81,60	0,318 4	91,55

Voor de door vroegere waarnemers gevonden mol. warmten, en een bespreking, welke waarde aan deze getallen mag worden gehecht, verwijzen we naar blz. 30.

HOOFDSTUK VIII.

DE STAND VAN HET VRAAGSTUK NA ONS ONDERZOEK.

Daar wij ons, wat het experimenteele deel betreft, slechts hebben bezig gehouden met het bepalen van spec. warmten van zouten, kunnen wij natuurlijk hier geen volledige oplossing van 't vraagstuk bieden. Wel echter is dit na ons onderzoek in een geheel ander licht getreden. Duidelijk blijkt dit uit 't volgende:

Vervangen we de waarden, die v. Steinwehr voor de berekening van $\frac{dQ}{dT}$ aan Thomsen en aan Holsboer ontleende, zoo veel mogelijk door nieuwere van Helderman en van ons, en substitueeren we deze waarden in onze vgl. (16) (zie blz. 18), dan vinden we:

Mol.-warmte	Cd ¹⁾ :	6,178
id.	Hg ₂ SO ₄ ²⁾ :	31,83
id.	$\frac{s/3}{m - s/3}$ CdSO ₄ .mH ₂ O ³⁾ :	63,81
		$c_1 = 101,82$
id.	2 Hg ⁴⁾ :	13,36
id.	$\frac{m}{m - s/3}$ CdSO ₄ . $\frac{s}{3}$ H ₂ O ⁵⁾ :	62,50
		$c_2 = 75,86$

Verder is bij 18°:

$$q' = - 806^6);$$

1) Jaeger en Diesselhorst, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 3, 269 (1900).

2) Deze diss. pag. 55.

3) Holsboer, Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902); v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 242 (1914).

4) Barnes, Rep. Brit. Ass. 1909, 404.

5) Deze diss. p. 54.

6) Zie deze diss. p. 12.

$$m = 15,17;$$

$$\frac{dm}{dt} = -12,84 \times 10^{-3} \text{ } ^1).$$

Dus:

$$\frac{dQ}{dT} = 101,82 - 75,86 + 0,18 = 26,14, \text{ terwijl v. Steinwehr op-}$$

geeft voor 18° : $19,45_2 \text{ } ^2).$

De boven berekende waarde is dus meer in overeenstemming met de waarde, die uit de formule van Wolff voortvloeit: **26,79**, dan met die, welke zich uit de formule van Jaeger en Wachsmuth laat berekenen: **17,44** (zie blz. 9), geheel in tegenstelling met het resultaat van v. Steinwehr.

Toch mogen we aan het getal 26,14 geen definitieve waarde toekennen, zoolang we geen beter gegevens bezitten voor de spec. warmte van Cd (zie blz. 23), van $\text{CdSO}_4 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ (zie blz. 23) en zoolang ook het proces in het amalgaam niet calorisch is onderzocht.

Dit, wat betreft $\frac{dQ}{dT}$. Daarnaast vereischt vgl. (14) (zie blz. 16) echter ook de kennis van $\frac{d^2 Q}{dT^2}$. Om van deze laatste grootheid de waarde aan te geven, (zie blz. 18), beschikken we echter nog niet over de kennis van zelfs de voornaamste gegevens.

Zooals men ziet, zijn we vooreerst niet in staat, de empirische temp.-formules van Jaeger en Wachsmuths en die van Wolff langs dezen weg te toetsen. Vergeten mag echter niet worden, dat beide formules zijn afgeleid uit metingen aan cellen, die een $12\frac{1}{2}$ gewichts-procentig amalgaam bevatten, welk amalgaam, blijkens het onderzoek van Bijl³⁾ beneden 14°C . geen tweefasen-systeem meer vormt.

1) v. Steinwehr, Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 247 (1914).

2) Zie deze diss. p. 9.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

SAMENVATTING.

1. Een studie van von Steinwehr over de thermodynamica van het Weston-normalelement werd aan kritiek onderworpen. Hierbij kon worden aangetoond, dat verschillende, door hem berekende, grootheden onjuist moeten zijn.

2. Een door Brönsted en von Steinwehr ontwikkelde thermodynamische afleiding, dienende om uit calorische gegevens temp.-formules op te stellen voor omkeerbare galvanische elementen, werd op verschillende punten uitgebreid en verbeterd, speciaal met het doel ze toe te passen op de normaal-elementen.

3. Door het formuleeren van de reactie in het Cd-amalgaam, dat in de Weston-cel een rol speelt, kon de volledige formule worden opgesteld van het reactie-mechanisme in dit element.

4. Een bereidingswijze werd geleverd van zuiver mercurosulfaat.

5. Er werd een methode uitgewerkt ter bepaling van de ware spec.-warmten van zouten bij kamertemperatuur.

6. Met behulp van deze methode werden bepaald de spec.-warmten van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, van Hg_2SO_4 en van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; de resultaten weken vrij sterk af van die van vroegere waarnemers.

7. Mede met behulp van deze waarnemingen werd aangetoond, dat de uitspraak van von Steinwehr, als zou de uit calorische gegevens berekende temp.-coëfficiënt van het reactie-mechanisme in de Weston-cel in goede overeenstemming zijn met de waarde, die men daarvoor kan afleiden uit de formule van Jaeger en Wachsmuth, voorbarig is.

•
STELLINGEN.



STELLINGEN.

1. Het beeld, dat Werner [Neuere Anschauungen (zweite Auflage), Braunschweig 1909, p. 81] zich vormt van de affiniteit, is, hoe uitstekende diensten het ook als „werkhypothese” moge hebben bewezen, niet aannemelijk.

2. Het bewijs van Colson [Compt. rend. **161**, 789 (1915)], dat het beginsel van het beweeglijk evenwicht niet zou opgaan, met name voor oplossingen van Na_2CO_3 , berust op onjuiste opvattingen.

3. De eigenschappen van het cyclooctatetraeen pleiten voor de benzolformule van Kekulé-Thiele [Cf. Willstätter en Waser, Ber. d.d. chem. Ges. **44**, 3423 (1911)].

4. De waarden, die Schottky [Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 415 (1908); Physik. Zeitschr. **10**, 634 (1909)] heeft geleverd voor de spec. warmte van verschillende zouten, verdienen weinig vertrouwen.

5. Als vast-punt in de thermometrie verdient het gebruik van het smeltpunt van benzol [Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 721 (1915)] de voorkeur boven dat van het vriespunt dezer stof volgens de methode van Th. W. Richards en Shipley [Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 1825 (1914)].

6. Aan het door Harries en Düvel [Ann. d. Chemie **410**, 16, 54 (1915)] onderzochte piperyleen moet de structuur



worden toegekend.

7. De theorieën van Fry [Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 385 (1910); Journ. Am. Chem. Soc. **34**, 664 (1912); **36**, 248, 262 (1914)] over de substitutie in de benzolkern worden door Holleman [Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 2495 (1914)] terecht onaannemelijk geacht.

8. Aan de door V a r e t [Ann. de chimie et de physique (7) 8, 117 (1896)] bepaalde waarde voor de vormingswarmte van mercurosulfaat mag geen groote waarde worden gehecht.

9. De opvatting van B r u n [Recherches sur l'exhalaison volcanique, Genève 1911, p. 249], dat bij de vulcanische werkzaamheid het water geen rol van beteekenis speelt, is niet langer houdbaar.

10. De tegenstrijdigheid, welke D i m r o t h [Ann. d. Chemie 377, 136 (1910)] meent te constateeren tusschen de gangbare theorie der isomerie en hetgeen de waarneming daaromtrent leert, is niet aanwezig.

11. De conclusie van v o n S t e i n w e h r [Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914)], dat de waarde, die men uit de temp.-formule van J a e g e r e n W a c h s m u t h kan afleiden voor den temp.-coëfficiënt der chemische energie van het W e s t o n -normaal-element, in goede overeenstemming is met de waarde, die men daarvoor uit calorische gegevens vindt, is voorbarig.

12. B o r s c h e e n B a h r [Ann. d. Chemie 402, 81 (1911)] hebben de deugdelijkheid van de benzol-formule van K e k u l é niet aangetoond.

13. De stelling van H a l l a [Zeitschr. f. Elektroch. 14, 411 (1908)], dat hij galvanische elementen met een vasten „Bodenkörper” de oplossing slechts de rol vervult van een onveranderlijke tusschenstof, is in dien vorm onjuist.

14. Aan de opleiding van chemisch hulp-personeel is tot nu te weinig aandacht geschonken.

15. Meerdere centralisatie van het Nederlandsche chemisch Hooger Onderwijs ware zeer gewenscht.

A