Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

De invloed van den druk op de E.M.K. van reversibele omzettingen

https://hdl.handle.net/1874/256043

A^te 192 Phys. 6 April 1909

DE INVLOED VAN DEN DRUK — OP DE E. M. K. VAN — REVERSIBELE OMZETTINGEN

L. R. SINNIGE

s.
at
9

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP DE E. M. K. VAN REVERSIBELE OMZETTINGEN

Diss. Utrecht 1909

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP DE E. M. K. VAN REVERSIBELE OMZETTINGEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. JAN DE VRIES HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 6 APRIL 1909 DES NAMIDDAGS 4 UUR DOOR

LAURENS RENOLDUS SINNIGE

GEBOREN TE AMERSFOORT

UNIVERSITEITS BIBLIOTHEEK UTRECHT

AMSTERDAM

GEBR. SCHRÖDER (A. W. COEBERGH)

TYP. VAN G. J. SLOTHOUWER, AMERSFOORT.

AAN DE NAGEDACHTENIS
MIJNER MOEDER

STELLINGEN.

I.

De onderzoekingen van H. GILBAULT [C. R. **113**, 465 (1891)] ter toetsing van de vergel. $E_{\pi} - E_{0} = \pi (v_1 - v_2)$ hebben geen bewijskracht.

II.

De conclusie van F. NIEMÖLLER: „Die Aenderung der electromotorischen Kraft ist also dem Quadrate des Druckes proportional" [Wied-Ann. N. F. **18**, 429 (1883)] is onjuist.

III.

De methode tot het bepalen der oplosbaarheid van stoffen bij hoogen druk langs electromotorischen weg verdient, waar zij toegepast kan worden, de voorkeur boven de directe.

IV.

De onderzoekingen van KAHLENBERG [Journal of physical Chemistry **10**, 141 (1906)] over den osmotischen druk kunnen nooit bewijsmateriaal leveren tegen de wetten der verdunde oplossingen.

V.

Ter verklaring van de kinetiek der enzymreacties kan de wet der massawerking niet het leidend principe zijn.

VI.

De oxyd-theorie van het knalgaselement, zooals zij door LORENTZ [Zeitschr. f. Anorg. Chem. **51**, 81 (1906)] is gegeven, is aannemelijk.

VII.

De diazonium-formule van CAIN verdient de voorkeur boven die van HANTZSCH.

VIII.

Het bestaan der azoxy-verbindingen in de aliphatische reeks is door WIELAND [Liebigs Ann. **353,** 65 (1907)] niet afdoende bewezen.

IX.

Het Isokaneelzuur en het Allokaneelzuur van LIEBERMANN zijn trimorph met het Isokaneelzuur van ERLENMEYER SR.

X.

De onderzoekingen van DECKER en VON FELLENBERG [Liebigs Ann. **364,** 1 (1908)] geven een wezenlijken steun aan de oxonium-theorie.

XI.

De toestand van een mengsel van zuurstof en ozon wordt beheerscht door de golflengte van het bestralende licht.

XII.

Glycocoll kristalliseert in de hemiëdrische klasse van het rhombische stelsel.

XIII.

De methode LOCKEMANN [Zeitschr. f. Angew. Chem. **18,** 421 (1905)] voor de destructie van organische stoffen bij het onderzoek naar arsenicum verdient de voorkeur boven andere.

XIV.

De bestudeering van landbouwkundige vraagstukken, behoort in de eerste plaats tot het gebied der Rijkslandbouwproefstations; voor het oplossen van problemen van technischen aard worde een speciaal station opgericht.

Het verschijnen van dit proefschrift is voor mij eene welkome aanleiding U, Hoogleeraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, die tot mijne wetenschappelijke vorming hebt bijgedragen, mijne groote erkentelijkheid voor Uw onderwijs te betuigen.

De drie jaren, gedurende welke ik Uw assistent mocht zijn, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, zijn voor mij van groote beteekenis geweest. De belangstelling, die ik steeds van U mocht ondervinden, niet het minst in den laatsten tijd, stemt mij tot grooten dank.

Maar vooral jegens U, Hooggeleerde COHEN, hooggeachte Promotor, gevoel ik mij ten zeerste verplicht.

Uw steun en voorlichting bij de bewerking van dit proefschrift ondervonden, heb ik ten zeerste gewaardeerd; de samenwerking, waarin ik mij tijdens mijn assistentschap in dagelijkschen omgang met U mocht verheugen, zal den tijd, gedurende welken ik dit proefschrift heb bewerkt, tot de aangenaamste herinneringen uit mijn studentenjaren doen behooren.

INHOUD.

Bldz.

Inleiding 1

HOOFDSTUK I.

Kritisch overzicht der oudere onderzoekingen . . . 5

HOOFDSTUK II.

Potentiometer en Apparaten 16

a. De Normaal-elementen 16

b. Weerstanden 20

c. Galvanometer 20

d. Automatische inschakelaar 20

e. Thermometers 22

f. Thermostaten 22

g. Drukapparaat 24

HOOFDSTUK III.

Het element Cd — Cadmiumsulfaat-oplossing — Cd-amalgaam (12-5 gew. proc.) 31

a. Bepaling van $v_1 - v_2$ bij stroomdoorgang . . . 31

Eerste methode 36

Tweede methode 42

b. Bepaling van $\frac{dE}{d\pi}$ 55

c. Toetsing der uitdrukking $E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$. 65

HOOFDSTUK IV.

Mechanisme van het WESTON-Normaal-Element . . . 67

Berekening van $v_1 - v_2$ 67

HOOFDSTUK V.

De nauwkeurige bepaling van oplosbaarheden onder hoogen druk 70

a. Het electromagnetisch Schudapparaat 72

b. De Weerstandsthermometer 75

Bldz.

De definitieve oplosbaarheidsbepalingen 79

a. Bepaling der oplosbaarheid van $CdSO_4.8/3aq$ bij 1000 atmosfeeren 79

b. Bepaling der oplosbaarheld van $CdSO_4.8/3aq$ bij 500 atmosfeeren 82

c. Bepaling der oplosbaarheid van $ZnSO_4.7aq$ bij 1000 atmosfeeren 83

d. Bepaling der oplosbaarheid van $ZnSO_4.7aq$ bij 500 atmosfeeren 83

HOOFDSTUK VI.

Berekening van v_1-v_2 bij stroomdoorgang in het WESTON-element 85

HOOFDSTUK VII.

Bepaling van $\frac{dE}{d\pi}$ van het WESTON-element en toetsing der vergelijking $E_\pi - E_0 = \pi\,(v_1-v_2)$ . . . 96

HOOFDSTUK VIII.

A. Mechanisme van het CLARK-normaal-element . 103

B. Berekening van v_1-v_2 bij stroomdoorgang in het CLARK-element 103

HOOFDSTUK IX.

Bepaling van $\frac{dE}{d\pi}$ van het CLARK-element en toetsing der vergelijking $E_\pi - E_0 = \pi\,(v_1-v_2)$ . . . 111

HOOFDSTUK X.

Bepaling van de oplosbaarheid onder hoogen druk langs electromotorischen weg 115

A. Oplosbaarheidsbepaling van $CdSO_4.8/3aq$ (25°.0) 117

1. Bepaling van $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ en $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$ 117

2. Bepaling van $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ 118

3. Berekening van $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$ 119

Bldz.

B. Oplosbaarheidsbepaling van $ZnSO_4.7aq$ (25°.0) . 120

1. Bepaling van $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ en $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$ 120

2. Bepaling van $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ 121

3. Berekening van $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$ 122

Samenvatting 124

ZINSTORENDE DRUKFOUTEN:

Blz. 10 regel 11 v. b. staat: en 1 gramaequivalent koper; lees: en het neerslaan van 1 gramaequivalent koper.
Blz. 32. 1ste regel v. b. staat: Tabel 2; lees: Tabel 2; Temperatuur 25°.0.
Blz. 33 Laatste regel staat: G'D; lees G'E
Blz 34. Regel 9 v. b. staat: BD; lees BE.
Blz. 34 Regel 15 v. b. staat: G'D; lees G'E.
Blz. 41. Regel 9 v. b. staat: 200°; lees 200 0.
Blz. 41. Regel 5 v. o. staat: BD; lees BE.
Blz 41. Regel 2 v. o. staat: G'D; lees G'E.

Waarden der natuurconstanten,
waarvan in dit proefschrift werd gebruik gemaakt.

Atoomgewichten.

Ag	107.93
Ba	137.4
Cd	112.4
H	1.008
Hg	200.0
O	16.00
S	32.06
Zn	65.4

Specifieke gewichten.

$$\text{Water } \frac{25°.0}{4°.0} = 0.997071$$

$$\text{Kwik } \frac{0°.0}{4°.0} = 13.5955$$

$$\text{Kwik } \frac{20°.0}{4°.0} = 13.5462$$

$$\text{Kwik } \frac{30°.0}{4°.0} = 13.5217$$

1 Ohm: weerstand van een kwikzuil van 106.3 cm. lengte en 1 mm^2. doorsnede bij de temperatuur van smeltend ijs.

1 Ampère: sterkte van een stroom, die per sec. 0.001118 gram zilver neerslaat.

Mechanisch warmteaequivalent: 1 (15°) gramcalorie = 42720 gr. cm.

Versnelling der zwaartekracht (45° Br.): 980.6 cm.

Gewicht van 1 L. lucht bij 760 mm. druk en gemiddelde luchttemperatuur: 0.0012 gr.

1 Volt-coulomb: 0.2387 gramcalorieën.

INLEIDING.

Nadat VAN 'T HOFF [1]) de affiniteit gedefinieerd had als „de maximale uitwendige arbeid, dien een chemisch systeem kan verrichten" is het mogelijk geworden deze grootheid nauwkeurig te bepalen.

Van de verschillende methoden, die hiervoor toegepast kunnen worden, is de electrische wel de meest betrouwbare, zoodat deze bij voorkeur wordt gebezigd, indien het mechanisme van het te bestudeeren systeem dit toelaat. Talrijke chemische reacties kunnen toch in dien zin worden geleid, dat tegelijk met de omzetting van het eene systeem in het andere, electrische arbeid wordt verricht.

VAN 'T HOFF heeft er bovendien op gewezen, dat de bepaling der E. M. K. van een reversibel galvanisch element ons den maximalen uitwendigen arbeid doet kennen, dien het proces, dat zich in dat element afspeelt, bij de bestaande omstandigheden van temperatuur en druk kan leveren, m. a. w. tevens eene affiniteitsbepaling is.

Evenzeer als de E. M. K. is dus ook de affiniteit eene functie zoowel van de temperatuur als van den druk. Het bestudeeren van dezen laatsten invloed bepaalt zich nu in verband met het voorafgaande, tot de meer algemeene vraag: „Welken invloed oefent de druk uit op de E. M. K. van eene reversibele galvanische cel?"

Het is de behandeling van dit probleem, die het eerste gedeelte van dit proefschrift vormt.

---

[1]) Etudes de dynamique chimique. Amsterdam. 1884. Pag. 177.

Voert men aan een willekeurig systeem eene hoeveelheid warmte (dQ) toe, zoo zal in het algemeen deze betrekking gelden:

$$dQ = d\varepsilon + pdv + Ede + mg\,dh + \ldots .$$ [1])

waarin $d\varepsilon$ voorstelt de vermeerdering der inwendige energie, pdv de arbeid tengevolge van den druk, Ede de electrische arbeid en mg dh de arbeid tegen de richting der zwaartekracht.

In het bijzondere geval, dat het systeem volkomen reversibel werkt, is:

$$\frac{dQ}{T} = d\eta.$$

Substitueeren wij dit in de bovenstaande vergelijking en zien wij af van den invloed der zwaartekracht [2]), van het magnetisme, enz., zoo gaat deze over in:

$$Td\eta = d\varepsilon + pdv + Ede$$

of:

$$d\varepsilon = Td\eta - pdv - Ede \ldots . (1)$$

Voeren wij in deze vergelijking de thermodynamische potentiaal (ζ) in, zoo is bij definitie:

$$d\zeta = d\,(\psi + pv)$$

waarin ψ voorstelt de vrije energie van het systeem. Daar nu:

$$\psi = \varepsilon - T\eta$$

zoo volgt hieruit:

$$d\zeta = d\,(\varepsilon - T\eta + pv)$$

of:

$$d\zeta = d\varepsilon - Td\eta - \eta dT + pdv + vdp$$

Substitueert men hierin de waarde voor $d\varepsilon$ uit vgl. (1), zoo wordt deze:

$$d\zeta = - Ede - \eta dT + vdp$$

Is T constant, zoo moet, daar $d\zeta$ eene volledige differentiaal is, de volgende betrekking gelden:

$$-\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T.e} = \left(\frac{dv}{de}\right)_{T.p} \ldots . (2)$$

---

[1]) J. Willard Gibbs, Transactions of the Connecticut Academy of arts and sciences (2) 3,508 (1878).

[2]) Vergelijk des Coudres, Wied. Annalen, N. F. 46, 292 (1892)

eene uitdrukking, die ook door DUHEM langs anderen weg is afgeleid. [1])

Na integratie tusschen de waarden π en o, gaat deze vgl. over in: [2])

$$-\left(E_\pi - E_o\right) = \int_o^\pi \left(\frac{dv}{de}\right)_{p.T.} dp.$$

De term $\left(\frac{dv}{de}\right)_{p.T.}$ stelt nu de volumeverandering voor, die het systeem ondergaat, wanneer er bij constante temperatuur en constanten druk eene hoeveelheid electriciteit de doorgezonden wordt.

Noemen wij nu het volume van het systeem bij den aanvang van het proces v_1 en, na het doorzenden van 96540 coulombs v_2, zoo is de volumeverandering van het systeem dientengevolge $v_2 - v_1$.

Voeren wij deze waarden in, zoo wordt bovenstaande vgl.:

$$-\left(E_\pi - E_o\right) = \int_o^\pi \left(v_2 - v_1\right) dp.$$

Door partieele integratie naar π gaat deze vgl. over in:

$$-\left(E_\pi - E_o\right) = \left(v_2 - v_1\right)\pi + \int_o^\pi p dv_2 - \int_o^\pi p dv_1$$

of:

$$E_\pi - E_o = \left(v_1 - v_2\right)\pi + \int_o^\pi p dv_1 - \int_o^\pi p dv_2$$

$$E_\pi - E_o = \left(v_1 - v_2\right)\pi + \left\{\int_o^\pi p dv_1 + \int_o^\pi p dv_2\right\}$$

De factor tusschen accoladen stelt nu voor het verschil tusschen de volumeveranderingen, die ontstaan, wanneer

---

[1]) Le Potentiel Thermodynamique et ses applications. Paris, 1886. pag. 117. Zie ook voor de discussie: R. GANS, Drudes Annalen **6**, 315 (1901).

[2]) Het volgende heb ik aan de welwillendheid van Prof. KOHNSTAMM te danken, naar aanleiding eener discussie met hem en Dr. N QUINT CZN. in een vergadering van het Genootschap ter Bevordering van Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam.

het systeem voor en na het proces onder den druk π gebracht zou worden.

Indien wij nu een systeem beschouwen, dat uitsluitend bestaat uit vaste en vloeibare phasen, zoo zijn deze veranderingen bepaald door de compressibiliteitscoëfficienten van de reageerende stoffen en derhalve zeer gering. Het verschil van deze beide waarden is dus eene grootheid, die ten opzichte van den eersten term in het tweede lid der vergelijking mag worden verwaarloosd. In dit geval gaat de voorafgaande vergelijking nu over in:

$$E_{\pi} - E_{0} = \pi (v_1 - v_2) \ldots (3)$$

Deze betrekking geeft dus aan, dat de verandering der E. M. K. van een reversibel systeem, zonder gasvormige phase, evenredig is met de verandering van den druk en met het verschil tusschen de volumina der reageerende stoffen vóór en na den doorgang van eene bepaalde hoeveelheid electriciteit (96540 coulombs).

HOOFDSTUK I.

Kritisch overzicht der oudere onderzoekingen.

De eerste onderzoekingen ter toetsing van formule (3) op blz. 4 zijn uitgevoerd door H. GILBAULT. [1])

Van veel ouder datum zijn echter onderzoekingen, die aantoonden, dat de E. M. K. tusschen vloeistoffen en metalen eene verandering ondergaat, wanneer op dergelijke systemen een uitwendige druk wordt uitgeoefend.

Reeds in 1854 verscheen eene verhandeling van DU BOIS—REYMOND, [2]) waarin werd aangetoond, dat er een electrische stroom ontstaat, wanneer twee gelijke, in dezelfde vloeistof gedompelde electroden, op verschillende wijze gedrukt worden. De inrichting van de proef was aldus:

Eene der beide gelijksoortige electroden werd tusschen de vingers gedrukt of door middel van gewichten geperst. In den draad, die de beide electroden verbindt, werd nu een stroom geconstateerd.

DU BOIS—REYMOND vermeldt echter zeer terecht, dat de waargenomen afwijking der galvanometernaald, geheel of gedeeltelijk veroorzaakt kan worden door thermostroomen of door stroomen, welke ontstaan, wanneer de electroden worden bewogen.

Deze onderzoekingen zijn herhaald door H. WILD. [3]) Hij

---

[1]) Lumière électrique **42**, 7,63, 175, 220 (1891); C. R. **113**, 465 (1891) Electrician **27**, 711 (1891).

[2]) Bericht über die Verhandlungen der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin (1854) pag. 288.

[3]) Pogg. Annalen **125**, 119 (1865).

nam eene buis van 2.9 M. lengte en bracht aan de beide uiteinden electroden van geamalgameerd zink. De buis zelf, gevuld met eene oplossing van zinksulfaat, werd verticaal opgesteld, zoodat, tengevolge van de hoogte der vloeistofzuil in de buis, op de onderste electroden een druk van ongeveer $^2/_3$ atmosfeer ontstond.

Uit eene serie proeven leidt WILD de gevolgtrekking af [1]) „aus unserer Beobachtung lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass die elektromotorische Kraft zwischen amalgamirtem Zink und Zinkvitriollösung durch Vermehrung des Druckes um $^2/_3$ Atm. nicht um eine Grösse verändert wird, welche $^1/_{400.000}$ der electromotorischen Kraft eines Daniellschen Elementes entspricht."

BICHAT en BLONDLOT [2]) vermeenen qualitatief te hebben aangetoond, dat de E. M. K. van de combinatie Cu — $CuSO_4$ oplossing — Pt ongeveer 1 m. V. verandert voor 100 atmosfeeren drukverschil. Ook het systeem Pt — $AgNO_3$ oplossing — Ag vertoonde eene verhooging der E. M. K. en wel van $^1/_2$ m. V. per 100 atmosfeeren. Beide proeven werden verricht in een buis van CAILLETET. Natuurlijk moet bij dergelijke, uiterst kleine veranderingen der E. M. K. een hooge eisch gesteld worden aan de methode van onderzoek; buitendien moeten de stoffen, die als electrodenmateriaal dienst doen, electrisch scherp gedefinieerd zijn. Zulks is nu, gelijk wij later nog zullen zien, met koper en platina geenszins het geval. In verband hiermede kan dan ook aan het genoemde onderzoek geen beteekenis worden toegekend.

In hetzelfde jaar verscheen eene verhandeling van F. NIEMÖLLER [3]), waarin op theoretischen grondslag eene uitdrukking wordt afgeleid voor het verband tusschen de verandering der E. M. K. van reversibele elementen en den druk. Zijne conclusie: „Die Aenderung der electro-

---

[1]) l. c. 125.

[2]) Journal de Physique [2] **2**, 503, (1883).

[3]) Wied Annalen. N. F. **18**, 429 (1883).

motorischen Kraft ist also dem Quadrate des Druckes proportional" [1]) is echter blijkbaar in strijd met de formule, welke in de Inleiding werd afgeleid. Zijn fout bestaat hierin [2]), dat hij het volume v_0, dat bij den druk p_0 behoort en dus eene functie van s (gewicht van het in de vloeistof opgeloste zout) is, als eene constante beschouwt bij de differentiatie naar s en zoodoende een belangrijken term verwaarloost.

De eerste onderzoekingen, welke aan eene meer uitvoerige bespreking dienen onderworpen te worden, zijn de reeds genoemde van HENRI GILBAULT [3]). Hiertoe bestaat te meer aanleiding, daar zij in hooge mate tot kritiek uitlokken en de schijnbaar nauwkeurige resultaten den indruk wekken, dat dit onderzoek volkomen vertrouwbaar zou zijn. Hieraan is het zeker wel toe te schrijven, dat zelfs de nieuwste chemische en physische hand- en leerboeken de resultaten van dit onderzoek zonder meer weergeven.

Ter toetsing van de juistheid der uitdrukking

$$E_\pi - E_0 = \pi \left(v_1 - v_2\right)$$

heeft hij een vijftal typen van cellen [4]) in een apparaat van CAILLETET onderworpen aan drukkingen, die van 1—500 atmosfeeren varieerden. De bepaling der E. M. K. werd verricht volgens een drietal methoden. Het eerste type is de DANIELL-cel. Deze was als volgt geconstrueerd:

$$Cu - CuSO_4 \text{ opl.} - ZnSO_4 \text{ opl.} - Zn.$$

De diffusie werd „vermeden" door het plaatsen van een dun stukje perkamentpapier tusschen de oplossingen der beide sulfaten.

De oplossingen der zouten worden in verschillende proeven van willekeurige concentratie genomen: slechts één proef wordt uitgevoerd met verzadigde oplossingen: slechts in

---

[1]) l. c. 431.

[2]) Zie R GANS, Drudes Annalen 6, 323 (1901).

[3]) Zie noot 1 pag. 5. Ook verschenen in de Annales de la Faculté des sciences de l'Université de Toulouse. Zonder jaartal, citaat naar overdruk.

[4]) De cellen met gasphase, door GILBAULT onderzocht, blijven hier buiten bespreking.

dit enkele geval werd dus met een volkomen reversibel element gewerkt.

De electroden van zijn element bestaan uit zink en koper. Het is echter een bekend feit, dat metalen in het algemeen geen voldoend gedefinieerde potentiaal tegen de oplossing hunner zouten bezitten, zoodat eene galvanische combinatie, waarin twee electroden voorkomen, die uit zuiver metaal bestaan, geen element vormt, dat eene constante E. M. K. vertoont. Hoe weinig scherp b.v. koper electrisch gedefinieerd is, moge blijken uit het volgende tabelletje: [1])

De E. M. K. van een DANIELL-cel was met:

Copper, perfectly pure, unoxidised	1.072	Volt.
„ slightly oxidised, brown spots . . .	1.076	„
„ more oxidised	1.082	„
„ covered with dark brown oxide film .	1.089	„
„ cleared, replated with fresh, pinkish electrosurface	1.072	„

Nu is echter het constant blijven der E. M. K. de eerste eisch, dien men stellen moet aan eene cel, waarvan men de verandering der E. M. K. met den druk wil bepalen, zooals reeds boven werd opgemerkt. Hadde GILBAULT deze metaalelectroden vervangen door de overeenkomstige amalgamen, dan zou, bij bepaalde samenstelling dezer laatste, het DANIELL-element wel als zoodanig dienst hebben kunnen doen. [2]) Daarenboven is de E. M. K. eene functie van de temperatuur: waar nu het persen van de cel warmteontwikkeling tengevolge heeft, dient men bij eene dergelijke operatie zoo lang te wachten met het meten der E. M. K., totdat de te onderzoeken galvanische cel de temperatuur van den thermostaat heeft aangenomen. Niet alleen is deze maatregel niet door GILBAULT in acht genomen, *maar zelfs wordt in zijne geheele verhandeling met geen enkel woord gesproken over de temperatuur, waarbij wordt gewerkt.*

---

[1]) FLEMING, Philos. Magazine (5) **20**, 126 (1885); ERNST COHEN en J. W. COMMELIN, Z. f. Elektrochem. **9**, 431 (1903).

[2]) ERNST COHEN, CHATTAWAY en TOMBROCK, Zeitschr. f. physikal. Chem. **60**, 706 (1907).

Het ligt dus voor de hand om aan te nemen, dat op het constant houden der temperatuur niet — of tenminste niet voldoende is gelet; in ieder geval zijn zijne proeven niet in thermostaten uitgevoerd. Deze onvoldoende zorg voor het constant houden der temperatuur is dan ook een factor, die reeds aanstonds de waarde der bepalingen zeer twijfelachtig doet zijn, zelfs daar, waar reversibele elementen zijn onderzocht.

GILBAULT stelt nu verder, ter berekening van de volumeverandering, die bij de chemische reactie in het DANIELL-element optreedt, de volgende vergelijking op:

$$Zn + ZnSO_4 . 7H_2O + CuSO_4 . 5H_2O + 2H_2O + Cu = 2\,(Zn\,SO_4 . 7H_2O) + 2\,Cu.$$

Deze vergelijking is echter niet juist. Immers, bij doorgang van 96540 coulombs treedt 1 gramaequivalent Zn in oplossing, waardoor 1 gramaequivalent $ZnSO_4$ gevormd wordt. Dit $ZnSO_4$ zal echter niet als zoodanig blijven bestaan, maar zich hydrateeren. Is de oplossing verzadigd aan $ZnSO_4$. 7 aq [1]), zoo zal hieraan een bepaald bedrag aan water worden onttrokken, waarmede het $ZnSO_4$ zich hydrateert tot $ZnSO_4$.7aq.

Dit zal ten gevolge hebben, dat het aldus gevormde $ZnSO_4$. 7aq zich als „Bodenkörper" afzet, daar de oplossing daaraan reeds verzadigd was. Behalve dit bedrag aan zout is er echter nog zooveel uit de oplossing getreden, als correspondeert met het water, dat noodig was om een aequivalent $ZnSO_4$ te hydrateeren. [2])

Ditzelfde betoog geldt evenzeer voor het $CuSO_4$, dat zich tot $CuSO_4$. 5aq. hydrateert.

Deze reacties gaan natuurlijk gepaard met volumeverandering. Het is dus duidelijk, dat bovengenoemde eenvoudige formuleering van de werking van een DANIELL-cel geenszins het proces weergeeft, dat zich bij stroomdoorgang in dat element afspeelt. Buitendien echter wordt, zoowel bij deze als bij andere cellen, (b.v. bij het CALLAUD-element),

---

[1]) Indien n.l. de temperatuur der cel beneden de overgangstemperatuur (39°) van $ZnSO_4$. 7 H_2O gehouden wordt. Is zij hooger, dan is de oplossing in de cel verzadigd aan $ZnSO_4$. 6 H_2O.

[2]) ERNST COHEN, Zeitschr. f. Physikal. Chemie. **34**, 67 (1900).

waarin verzadigde oplossingen een rol spelen, geheel over het hoofd gezien, dat de oplosbaarheid der in de cellen aanwezige zouten eene functie van den druk is. Dat ook hierdoor fouten zijn ingeslopen, spreekt wel van zelf. Waar nu het mechanisme van deze cel aan GILBAULT onvoldoende bekend was, behoeft het geen betoog, dat de door hem berekende volumeverandering niet de ware zijn kan.

Maar niet alleen in dit opzicht is de door hem gevonden waarde onjuist. Voor de waarde der volumeverandering, die optreedt bij het oplossen van 1 gramaequivalent zink en 1 gramaequivalent koper maakt GILBAULT gebruik van waarden voor de specifieke gewichten der reageerende stoffen, waarvan hij de herkomst niet opgeeft. Daar hij daarenboven ook hierbij wederom geen enkele temperatuur vermeldt, is het natuurlijk ondoenlijk zijne waarden te controleeren. Sedert de fraaie onderzoekingen van KAHLBAUM, ROTH en SIEDLER [1]) e. a. is echter gebleken, dat de bepaling van spec. gewichten, zelfs van metalen, geen eenvoudige operatie is, maar met inachtneming van groote voorzorgen moet plaats hebben. Wij zullen trouwens in den loop van dit onderzoek nog gelegenheid hebben hierop terug te komen.

Dat onder deze omstandigheden de door GILBAULT bepaalde waarde van $v_1 - v_2$ aanmerkelijk van de juiste moet verschillen, is zonder meer duidelijk en waar nu deze waarde evenredig is met de verandering der E. M. K., moet ook deze foutief uitvallen. GILBAULT constateert dit zelf, maar wijt dit niet aan zijne methode ter bepaling der volumeveranderingen maar „à des actions secondaires, sur la nature desquelles je n'ose pas me prononcer, mais qui, certainement à ces hautes pressions, se produisent très facilement." [2])

In de berekening der volumeverandering in het element

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **29**, 177 (1902). Zie ook SPRING, Bulletin Acad. Roy. de Belgique (Classe des Sciences) no. 12, 1066 (1903). Citaat naar overdruk.

[2]) l. c. pag. 29.

van CALLAUD is behalve de reeds bovengenoemde (pag. 9) fout nog eene nieuwe ingeslopen. GILBAULT maakt voor dit element gebruik van zinkamalgaam als electrode. Wordt nu aan dit amalgaam 1 gramatoom zink onttrokken, zoo heeft daarbij natuurlijk eene volumeverandering plaats: deze kan worden bepaald, zooals in dit onderzoek zal blijken. GILBAULT heeft deze echter geheel over het hoofd gezien. Het experiment leert, dat ook hier zijne berekende en gevonden waarden niet overeenstemmen en evenzeer, als bij het juist besproken DANIELL-element moet ook hier eene speculatie omtrent eene eventueele volumevermindering van het zink onder invloed van het kwik vergoeden, wat aan de juiste bepaling van de waarde $v_1 - v_2$ ontbreekt.

Ik meen door de uitvoerige bespreking dezer beide cellen, ontslagen te zijn van de verplichting ook de andere drie door GILBAULT onderzochte specimina aan een gedetailleerd onderzoek te onderwerpen. Alle zoo juist gemaakte opmerkingen gelden, mutatis mutandis, ook voor deze cellen en wel in nog hooger mate, wat betreft de inconstantheid der E. M. K.

Resumeerende, kom ik dus tot deze conclusie:

De bepalingen der verandering van de E. M. K., door GILBAULT verricht, hebben geene waarde:

1°. wegens foutieve berekening der volumeverandering, die bij stroomdoorgang intreedt;

2°. tengevolge van het feit, dat nergens acht geslagen is op het constant houden der temperatuur;

3°. omdat het materiaal, waarmede geëxperimenteerd werd, zich niet leent voor dergelijk nauwkeurig onderzoek, daar het in zijn electromotorisch gedrag niet voldoende scherp gedefinieerd is;

4°. daar bij de meting der E. M. K. van de cellen onder druk niet het intreden van den evenwichtstoestand is afgewacht.

In 1901 verscheen eene verhandeling van ROLLA R. RAMSEY [1]) over den invloed van den druk op de E. M. K. van

[1]) Phys. Rev. **13**, 1 (1901).

galvanische cellen. Het eerste gedeelte behandelt den invloed van de zwaartekracht op de E. M. K., het tweede dien van hoogen druk. Voor ons is alleen het laatste van belang.

Door middel van eene perspomp werden verschillende cellen aan drukkingen onderworpen, die van 1—300 atmosfeeren varieerden.

In tegenstelling met GILBAULT maakt hij melding van voorzorgen om de temperatuur binnen 0.1 graad constant te houden, hoewel over de absolute waarde dier temperatuur niet wordt gesproken. Ook werd door RAMSEY met beter materiaal geëxperimenteerd o. a. met een WESTON- en een CLARK-cel, welke combinaties, tengevolge van haar zeer constante E. M. K., in de eerste plaats voor een dergelijk onderzoek in aanmerking komen. Toch verdienen de door RAMSEY gegeven waarden weinig vertrouwen en wel tengevolge van het feit, dat ook hier, bij de meting der E. M. K. niet de evenwichtstoestand is afgewacht. Dit blijkt duidelijk, waar RAMSEY, bij het bespreken van de CLARK-cel, zegt [1]: „but it is necessary to allow the cells to stand *a few minutes* [2]) at each pressure, to allow the E. M. F. to become constant."

Bij de WESTON-cel werd deze opmerking niet gemaakt, zoodat daar blijkbaar, zelfs gedurende deze „few minutes" niet werd gewacht. Uit het verslag van onze proeven zal echter blijken, dat het noodzakelijk is de proef veel langer voort te zetten, daar het evenwicht zich eerst na ruim een uur instelt.

De aldus gevonden waarden worden nu door RAMSEY niet aan de formule getoetst, maar dienen alleen om aan te toonen, dat de verandering der E. M. K. evenredig is met de verandering van den druk. De berekening van de volumeverandering is voor geen enkele cel uitgevoerd, waardoor het geheele onderzoek voor ons zijn belang mist.

Twee jaar later verscheen van denzelfden onderzoeker eene nieuwe verhandeling over dit onderwerp. [3])

Gebruik makende van de door hem gevonden waarden

[1]) l. c. pag. 26.

[2]) De cursiveering is van mij.

[3]) Phys. Rev. 16, 2 (1903)

voor de verandering der E. M. K. berekent hij hieruit, in verband met de bekende formule (3) de volumeverandering, die in de cel optreedt bij stroomdoorgang van een bepaalde hoeveelheid electriciteit. Hij tracht nu deze waarde van $v_1 - v_2$ experimenteel te verifieeren.

Daartoe maakt hij gebruik van een element, dat aldus geconstrueerd was:

Van een CLARK-cel, gemaakt volgens het bekende H-model, waren de beide beenen van onder dichtgesmolten. Het eene been was uitgetrokken tot eene dunne capillair, terwijl het andere voorzien was van een goed sluitende kraan. Op deze wijze was het element geheel gesloten en kon dienen als dilatometer, wanneer na afloop van de proef de capillair werd uitgemeten over den afstand, waarlangs de vloeistof zich had verplaatst tengevolge van de volumeveranderingen, die in het element tijdens stroomdoorgang plaats vonden.

Nadat het element gevuld was met het amalgaam, de pasta, de kristalmassa en het kwik, werden de capillair en de buis met de kraan aan de beide beenen van het element gesmolten. Met behulp van de kraan werd nu de verzadigde zinksulfaatoplossing toegelaten. De stand van deze vloeistof in de capillair werd vervolgens afgelezen, nadat het element eene bepaalde temperatuur had aangenomen. Nu werd een stroom van bepaalde sterkte door het element gezonden; na eenigen tijd las men den stand der vloeistofzuil in de capillair af. Op deze wijze zou direct de volumeverandering bepaald kunnen worden, die tengevolge van den doorgang van eene bepaalde hoeveelheid electriciteit in het element optreedt.

Door de zeer geringe oplosbaarheid van den depolarisator, (mercuro-sulfaat), is het echter onmogelijk een stroom van eenige sterkte door een normaal-element te zenden. De diffusie van het mercuro-sulfaat geschiedt te langzaam, zoodat polarisatie optreedt en het element, zelfs bij eene stroomsterkte van 0.5 m. A. gedurende 1 uur, nog slechts eene E. M. K. had van 0.1346 Volt, zooals mij, uit speciaal daartoe verrichte proeven, bleek.

Tengevolge van dit gedrag der normaal-elementen is het dus onmogelijk de grootheid $v_1 - v_2$ op deze wijze direct te bepalen. RAMSEY heeft zich desondanks de moeite gegeven eene reeks dergelijke bepalingen uit te voeren, waarbij hij werkte met stroomsterkten, die varieerden tusschen 0.12 en 1.45 m. A.

De waarden, die op deze wijze gevonden zijn voor de volumeverandering in de CLARK-cel bij doorgang van 1 Coulomb, varieeren dan ook in zijn tabel van 0.018 tot 0.232 m.m³!

In 1901 verscheen eene bespreking [1]) van R. GANS der door DUHEM gegeven vergel. (2) pg. 2, waarin werd aangetoond, dat deze vergelijking alleen streng geldig is voor cellen, waarin geen „Ueberführung" plaats vindt.

GANS leidt nu eene formule af, waarbij ook met deze omstandigheid rekening wordt gehouden. Experimenteel is de verandering van de E. M. K. van concentratiecellen met den druk het eerst geconstateerd door BRAUN. [2]). Hij wijst er op, dat de E. M. K. van een element: Zn. — verzadigde zinksulfaatoplossing — verzadigde zinksulfaatoplossing + 8 volumina water — Zn. bij drukverhooging „um einige hundert Atmosphären" regelmatige stijging vertoont. Hieraan wordt de opmerking vastgeknoopt, dat men door eene quantitatieve studie van deze quaestie zou kunnen vaststellen of, en in hoeverre de electrolytische „Ueberführung" met den druk verandert.

Waar nu in het volgende onderzoek steeds gewerkt werd met cellen, waarin geen „Ueberführung" plaats vindt, kan deze meer algemeene uitdrukking hier onbesproken blijven.

Hier zij ook nog melding gemaakt van een onderzoek over de verandering van de E. M. K. van den loodaccumulator tengevolge van uitwendigen druk. DOLEZALEK [3]) heeft direct bepaald de volumeverandering, die een accumulator, tengevolge van stroomdoorgang, ondergaat. Bij herhaling van zijne proeven bleek mij echter, dat eene voortdurende gas-

[1]) R. GANS, DRUDES Annalen **6**, 315 (1901).

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **I**, 270 (1887).

[3]) Die Theorie des Bleiaccumulators von FR. DOLEZALEK. Halle a.S. 1901. pag. 55.

ontwikkeling, zelfs bij 0° en ondanks de grootste voorzorgen, eene directe bepaling van deze grootheid, volgens de door hem aangegeven methode onmogelijk maakt. Daar het hier slechts eene accidenteele bepaling geldt, meen ik met deze opmerking te kunnen volstaan. Later hoop ik hierop nog meer uitvoerig terug te komen.

Vatten wij ten slotte de besproken onderzoekingen samen, zoo meen ik te mogen vaststellen, dat tot heden de vraag naar den invloed van uitwendigen druk op de E. M. K. van reversibele systemen nog volkomen onopgelost is.

Gaan wij nu, aan de hand van de bovenstaande opmerkingen, de eischen na, welke men stellen moet aan eene galvanische combinatie, waarin men den invloed van den druk op de E. M. K. wil bestudeeren, zoo kunnen wij deze als volgt formuleeren:

1°. De cel moet reversibel zijn;
2°. De cel moet gemakkelijk reproduceerbaar zijn en bij de temperatuur van het onderzoek eene constante E. M. K. bezitten.
3°. Het mechanisme van de cel moet volkomen bekend zijn.

In verband met deze overwegingen is het aantal der cellen, die voor dergelijke onderzoekingen in aanmerking komen, op dit oogenblik zeer gering. Op den voorgrond treden de als normaal-elementen bekende WESTON- en CLARK-cel. Deze toch voldoen in hooge mate aan de beide eerste voorwaarden, terwijl het mechanisme van deze cellen met zekerheid bekend is.[1]) Als derde voorbeeld heb ik gekozen de cel Cadmium — Cadmiumsulfaatoplossing — Cadmium-amalgaam (12.5 gew. proc.). Deze, door HULETT[2]) bestudeerde combinatie leent zich voortreffelijk voor dit onderzoek, zooals zal blijken.

Voordat we overgaan tot de beschrijving der proeven volge hier echter een hoofdstuk, dat gewijd is aan de toestellen en praeparaten, waarvan bij dit onderzoek gebruik is gemaakt.

---

[1]) ERNST COHEN, Zeitschr. f. Physikal. Chem. 34, 62, 612 (1900)

[2]) G. A. HULETT, A low voltage standard cell, A paper read at the 7th. general Meeting of the Electrochemical Society, held at Boston (1905). Citaat naar overdruk

HOOFDSTUK II.

Potentiometer en Apparaten.

A. De Normaal elementen.

Daar alle metingen der E. M. K. op deze standaard-elementen zijn betrokken, werden deze cellen met bijzondere zorg gepraepareerd.

FIG. I.

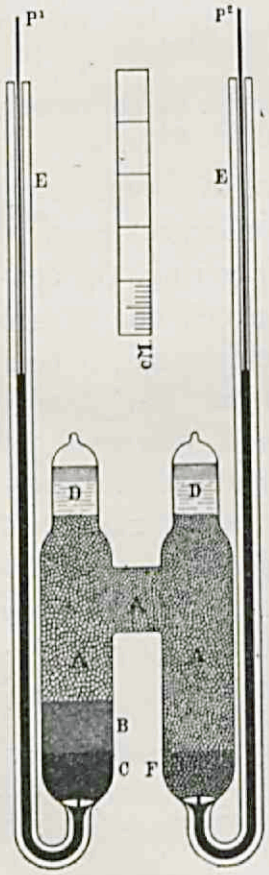


Fig. 1 is eene afbeelding van het gebruikte model.

De beide beenen van het element waren aan het ondereinde dichtgesmolten met email-glas en met platinadraadjes doorboord, welke aan de binnenzijde der beenen spiraalvormig waren gewonden.

Het kwik was na voorloopige zuivering met verdund salpeterzuur, tweemaal in vacuo gedistilleerd volgens de methode, door HULETT aangegeven. [1])

Het cadmium en het zink waren afkomstig van de firma KAHLBAUM te Berlijn; het $CdSO_4.8/3aq.$ van MERCK te Darmstadt; het $ZnSO_4.$ 7aq. was een zeer zuiver handelsproduct. Deze praeparaten werden niet meer gezuiverd, daar verschillende, met deze materialen vervaardigde WESTON- en CLARK-cellen bij 25°.0 de E. M. K. bezaten, die zij volgens de metingen der Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg moeten hebben.

Het mercurosulfaat werd langs electrolytischen weg bereid volgens de methode, aangegeven door WOLFF en WATERS. [2])

Fig. 2 geeft eene afbeelding van het gebruikte apparaat.

Op den bodem van het glazen vat A (hoog 16 cm., wijd 12 cm.) werd eene laag kwik (dubbel gedistilleerd) gebracht en hierop verdund zwavelzuur (1 vol. H_2SO_4, 6 vol. H_2O) geschonken. Als kathode E diende een platina blikje van 3 cm. lengte en gelijke breedte, terwijl een lange platinadraad D, die in glas was ingesmolten, voor zooverre hij anders met het zwavelzuur in contact zou zijn, als anode dienst deed. Het geheele toestel was met zwart papier bekleed, ten einde het te vormen mercurosulfaat tegen de inwerking van het licht te beschutten. Daar het mercurosulfaat zich spoedig op het kwik zou afzetten en daardoor het contact zou verbreken, werd de vloeistof gedurende de electrolyse sterk geroerd.

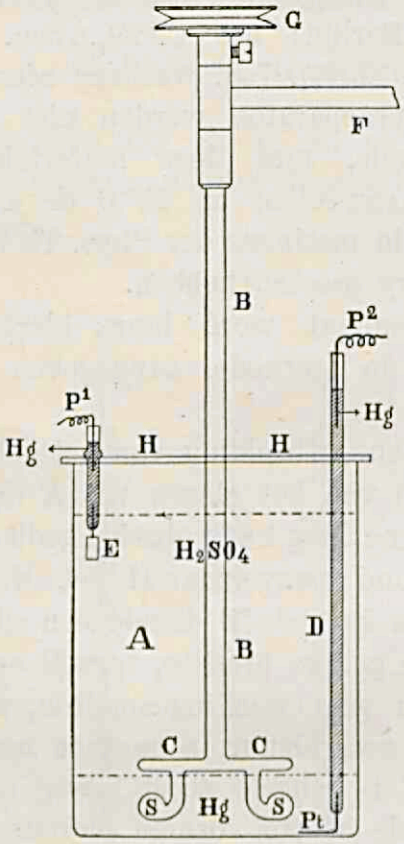
De roerder B C S, welke door een heeteluchtmotor met eene snelheid van 150 toeren per minuut werd gedreven,

[1]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. **33**, 611 (1900).

[2]) Department of Commerce and Labor. Bulletin of the Bureau of Standards, **3**, 623 (1907).

bestond uit een horizontale glazen staaf C C, die juist over het kwikoppervlak loopt, maar voorzien is van twee glazen schoepjes, S S, die ook het kwik in beroering brengen. Het geheel is gesloten door een glazen plaat H H, die op verschillende plaatsen doorboord was. De electrolyse werd uitgevoerd met eene stroomsterkte van 2½ Ampère. Na eenige

FIG. 2.



uren werd de stroom afgebroken, maar het roerapparaat gedurende den nacht in gang gehouden. Het volkomen witte mercurosulfaat werd vervolgens met het zwavelzuur afgeheveld en onder versch zuur van dezelfde concentratie in het donker bewaard.

Bij gebruik voor de standaardelementen werd het mercurosulfaat op een trechter volgens BÜCHNER met hard filter gebracht en met behulp van de waterstraalluchtpomp scherp

afgezogen; vervolgens uitgewasschen met absoluten alcohol, totdat met congorood geene zure reactie meer was aan te toonen. De alcohol werd nu verdrongen door eene bij 25° verzadigde $ZnSO_4$. 7aq-oplossing in het geval, dat een CLARK-element gemaakt werd, door eene bij die temperatuur verzadigde $CdSO_4$. 8/3 aq-oplossing, waar het het samenstellen eener WESTON-cel gold.

De verzadigde oplossingen, die ter bevochtiging der kristallen in de elementen dienst deden, waren verkregen door eene overmaat fijn gepoederd $CdSO_4$. 8/3 aq. resp. $ZnSO_4$.7aq. met gedistilleerd water in een thermostaat bij 25°.0 gedurende ten minste drie uur te schudden.

Nadat de elementen op de gebruikelijke wijze waren gevuld, werden de beenen boven D (fig. 1) voorzichtig in een blaasvlam uitgetrokken en vervolgens dichtgesmolten.

Aldus zijn deze elementen geheel in glas geisoleerd. Een viertal CLARK- en drie WESTON-elementen werden volgens het bovenstaand voorschrift vervaardigd, ten einde door onderlinge contrôle zekerheid te hebben omtrent het constant blijven der E. M. K. dezer cellen.

Gedurende den geheelen duur van het onderzoek bevonden deze elementen zich in een met olie gevulden thermostaat, [1]) die nauwkeurig op 25°.0 gehouden werd. Dat deze elementen groot vertrouwen verdienen, moge blijken uit de volgende tabel, waarin de E. M. K. op verschillende tijdstippen vermeld zijn. De E. M. K. onzer WESTON-cel (W I) bij 25°.0 is daarbij als grondslag aangenomen.

Zoolang de discussies over de absolute waarde der E. M. K. van WESTON- en CLARK-normaalelementen, die met behulp der ook hier gebruikte praeparaten zijn samengesteld, nog niet is afgesloten, nemen wij als E. M. K. der WESTON-cel in dit onderzoek de waarde 1.0184 V. bij 25°.0, die der CLARK-cellen 1.4202 V. Wanneer deze waarden later mochten veranderen, kunnen de gegevens van dit onderzoek met behulp van Tabel 1 gemakkelijk tot de nieuwe waarden worden omgerekend.

---

[1]) Zie over de inrichting van dezen thermostaat pg. 22.

TABEL 1.

TEMPERATUUR 25°.0.

Nummer van de cel	15 Nov. '08	15 Dec. '08	15 Jan. '09	15 Febr. '09
W I	1.01840	1.01840	1.01840	1.01840
W II	1.01840	1.01840	1.01842	1.01840
W III	1.01846	1.01842	1.01840	1.01840
Cl IV	1.42016	1.42026	1.42015	1.42005
Cl V	1.42018	1.42028	1.42025	1.42011
Cl VI	1.42016	1.42024	1.42013	1.42005
Cl VII	1.42016	1.42026	1.42019	1.42007

B. Weerstanden.

Hiervoor dienden twee banken (ieder bevattende 11111.11 Ω) van de firma HARTMANN en BRAUN te Frankfort a. M., welke met een normaal van de Phys.-Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg vergeleken waren.

C. Galvanometer.

Als nulinstrument in de schakeling POGGENDORFF—DU BOIS-REYMOND diende een spiegelgalvanometer naar DESPREZ-D'ARSONVAL. Deze was trilvrij opgehangen volgens de door JULIUS [1]) aangegeven methode. De aflezing geschiedde door middel van een verrekijker met verdeelde schaal. Een potentiaalverschil van 0.02 m.V. kon met zekerheid worden afgelezen.

D. Automatische inschakelaar.

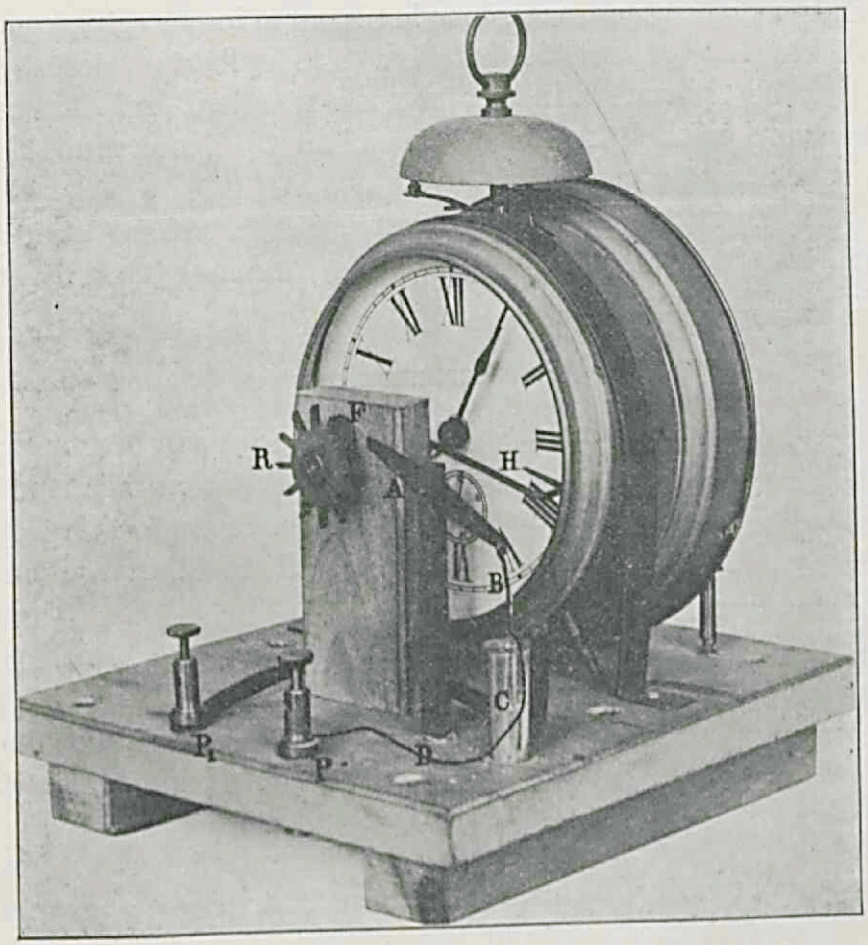
Als werkelement gebruikten wij een grooten accumulator. Daar zijne E. M. K., gelijk bekend is, eerst eenigen tijd nadat hij gesloten wordt, eene practisch constante waarde krijgt, werd hij steeds twee uur vóór de metingen ingeschakeld. Daar dit iederen morgen vroeg moest gebeuren, ten einde bij den aanvang der metingen, die vele uren achtereen in beslag namen, op eene practisch constante E. M. K. te kunnen rekenen, werd een toestelletje geconstru-

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 267 (1896); Wied. Annalen N. F. **56**, 151 (1895).

eerd, dat automatisch op vooraf bepaalde tijden den accumulator inschakelde. Fig. 3 geeft hiervan eene afbeelding.

Een klokje, voorzien van een haak H, die over de wijzerplaat bewogen kan worden, is gemonteerd op een houten blok. De haak H is verbonden aan een as F, die bevestigd is aan het kamrad R. Dit laatste draagt 12

Fig. 3.



tanden. Een hefboom A, die door een juk gedragen wordt, is zoodanig geplaatst, dat het linksche uiteinde tusschen de tanden van het kamrad kan grijpen. Het andere einde draagt een koperen staafje B, dat voorzien is van een dunnen koperdraad D, die gesoldeerd is aan de poolschroef P. De koperen staaf B kan in een bepaalden stand gebracht worden, zoodat zij in contact komt met kwik in een kwikpotje C,

dat weder in geleidende verbinding staat met de poolschroef P_1. Deze is nu verbonden met eene pool van den accumulator, terwijl de pool P met de weerstandsbank in verbinding staat. Indien de accumulator b.v. te 7 uur gesloten moet worden, wordt de haak H op dat uur gezet en de hefboom A tusschen de tanden van het tandrad R gestoken. De koperen staaf B is dan uit den kwikbak C gelicht. Te 7 uur wordt de haak H door den kleinen wijzer van de klok voortbewogen, waardoor het kamrad in beweging komt. Dientengevolge zal de hefboom A losgelaten worden en door de zwaarte van het koperen staafje B zal dit naar beneden in het kwikbakje C vallen. Op dat oogenblik is het contact aangebracht.

Dit eenvoudig toestelletje heeft mij gedurende het geheele onderzoek de moeite bespaard den accumulator vroeg te komen inschakelen.

E. Thermometers.

Alle thermometers, die bij de in dit proefschrift beschreven onderzoekingen werden gebruikt, waren gecontroleerd met een normaal-thermometer, welke in tiende graden verdeeld en in de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg onderzocht was.

F. Thermostaten.

Als vloeistof werd in alle thermostaten zuivere machineolie gebezigd, die door verdunning met petroleum voldoende vloeibaar werd gemaakt.

Een der thermostaten werd uitsluitend ingericht voor het bewaren der normaal-elementen. Daar de gewone, ronde vormen zich hiertoe slecht leenen, werd door den kundigen mechanicus van het VAN 'T HOFF Laboratorium, den Heer J. W. DE GROOT, een nieuw model geconstrueerd, dat voortreffelijk voldeed. Fig. 4 geeft hiervan eene afbeelding.

In den langwerpigen bak A is plaats voor 24 elementen, die allen met de positieve pool verbonden zijn aan eene gemeenschappelijke, metalen stang R R'. Deze stang heeft twaalf uitsteeksels, welke in evenveel kwikpotjes K_1 K_2 ...

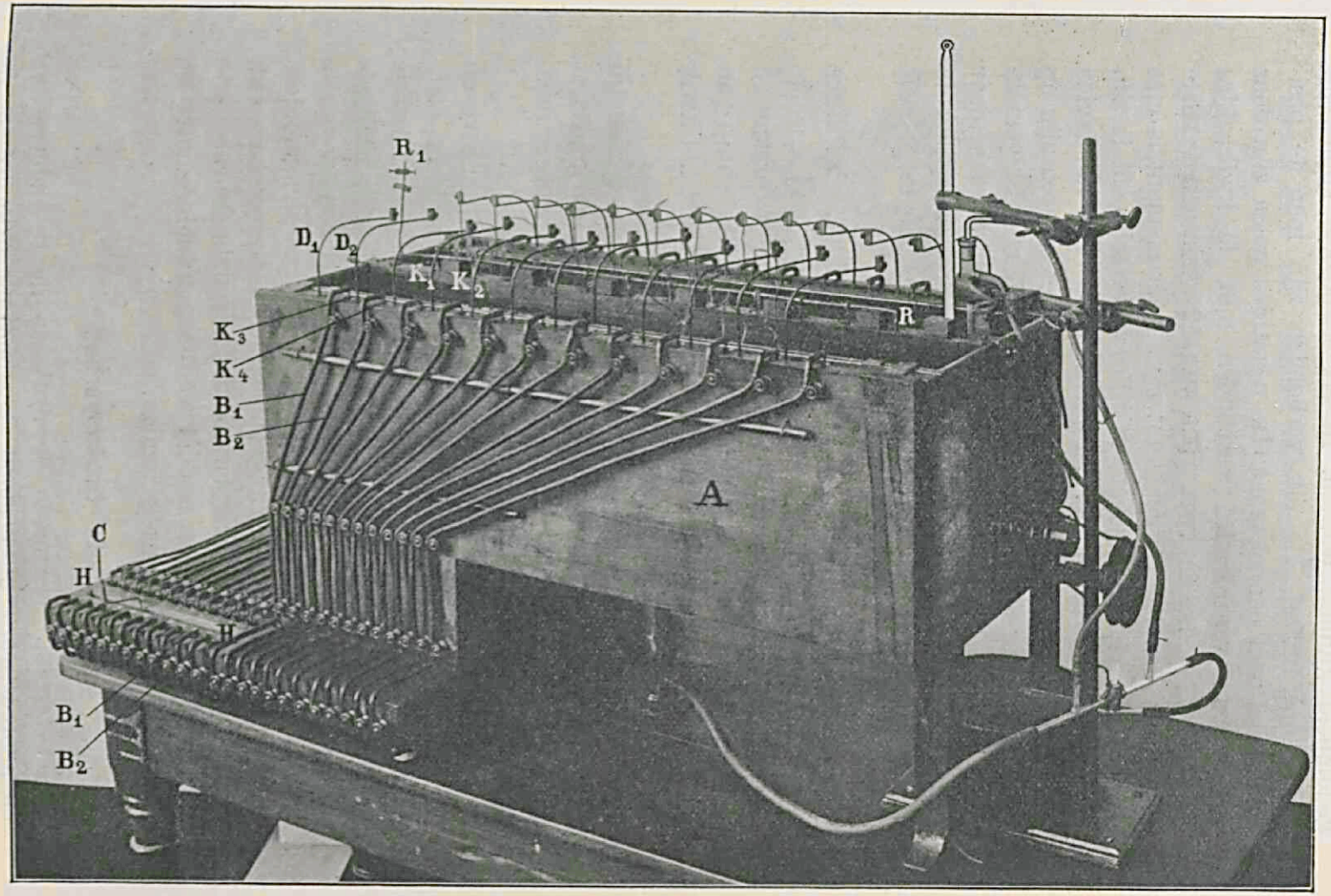


FIG. 4.

gedompeld kunnen worden. In elk kwikpotje komen nu twee koperdraden, die elk verbonden zijn met de positieve pool van een element. De negatieve polen zijn door middel van koperdraden verbonden met de kwikbakjes K_3, K_4 ...., welke in twee rijen van 12 stuks aan de beide zijden van den bak A geplaatst zijn. Ieder element is met een koperen haak opgehangen, die vastgeschroefd is aan de koperen stangen D_1, D_2 ...., welke in den vorm van davids over den rand van den bak hangen. De elementen zijn op deze wijze zeer stabiel opgehangen, terwijl zij zeer gemakkelijk uit den thermostaat genomen kunnen worden, daar men dan slechts de haken D_1 ...., welke bewegelijk in den zijwand van A bevestigd zijn, in de hoogte behoeft te trekken.

De kwikbakjes K_3 K_4 .... zijn door middel van dikke geisoleerde draden B_1 B_2 .... verbonden met kwikbakjes, welke in twee rijen van twaalf geplaatst zijn aan weerskanten van eene met kwik gevulde goot H H. Met behulp van een ijzeren haakje C kan men elk dier bakjes met het kwik van de goot in verbinding brengen.

De roering wordt teweeggebracht door een tweetal schoepen, die zich tegenover elkaar bevinden en geplaatst zijn op assen, die door middel van eene eenvoudige transmissie, door een heeteluchtmotor gedreven worden.

Indien men nu de metalen stang R R_1 als positieve en de goot H H als negatieve pool in eene galvanische combinatie brengt, kan men, door middel van het ijzeren haakje C, beurtelings elk der 24 elementen in deze combinatie schakelen. Door deze eenvoudige manipulatie konden van de 24 elementen in zeer korten tijd de E. M. K. wordengemeten.

De thermostaten, waarin geen elementen werden bewaard, waren gevuld met water en werden, evenals de gebruikte oliethermostaten, door middel van een toluolregulator op constante temperatuur gehouden.

G. Drukapparaat.

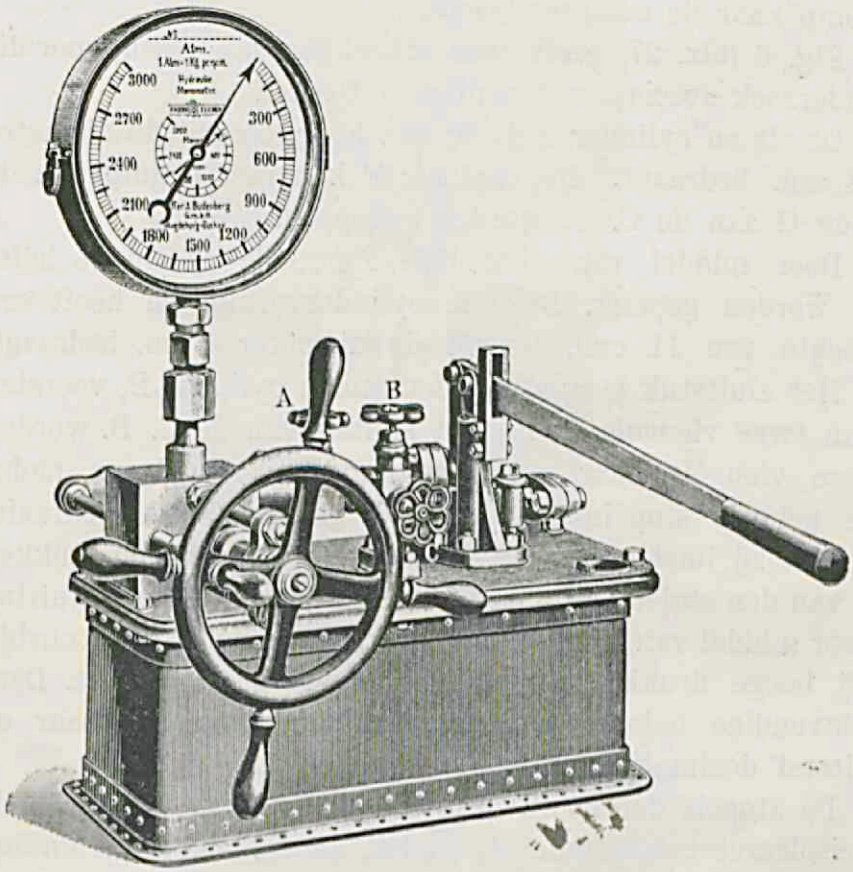
Het toestel, waarmede de druk op de te onderzoeken elementen werd uitgeoefend, bestond uit drie deelen: de

perspomp, de stalen capillair en de compressiebom (C. B).

Het geheel was volgens teekening in voortreffelijke uitvoering geleverd door de firma SCHÄFFER & BUDENBERG te Magdeburg-Buckau.

Fig. 5 geeft eene afbeelding van de perspomp. Door middel van een stalen zwengel kon de olie, die zich in den bak

FIG. 5.



bevond, waarop de pomp is gebouwd, tot circa 250 atmosfeeren worden geperst: vervolgens werd door middel van het rad een stalen cylinder in de olie geschroefd en kon daardoor de druk worden opgevoerd tot een maximum van 1000 atmosfeeren. [1])

[1]) De pomp zelf mocht tot 1800 atm. worden gebruikt; de zoo aanstonds te beschrijven, stalen bom was op 1000 atm. druk berekend.

De manometers, die bij het apparaat behoorden, werden, dank zij de welwillendheid van Prof. KOHNSTAMM te Amsterdam, gecontroleerd met behulp van eene drukbalans van de firma SCHÄFFER en BUDENBERG. De afwijkingen waren van dien aard, dat geene correctie behoefde te worden aangebracht.

Een 2 M. lange, stalen capillair (uitwendig 15 mm., inwendig 2.5 mm. diameter) bracht den druk over van de pomp naar de compressiebom.

Fig. 6 (blz. 27) geeft eene afbeelding van dezen, voor dit onderzoek speciaal vervaardigden toestel.

De stalen cylinder A is 30 cm. hoog, terwijl de diameter 14 cm. bedraagt. De capillair F kan met behulp van de plug G aan de C. B. worden gekoppeld.

Door middel van deze buis F kon de olie in de holte N worden geperst. Deze is cylindervormig en heeft een hoogte van 11 cm., terwijl de diameter 4 cm. bedraagt.

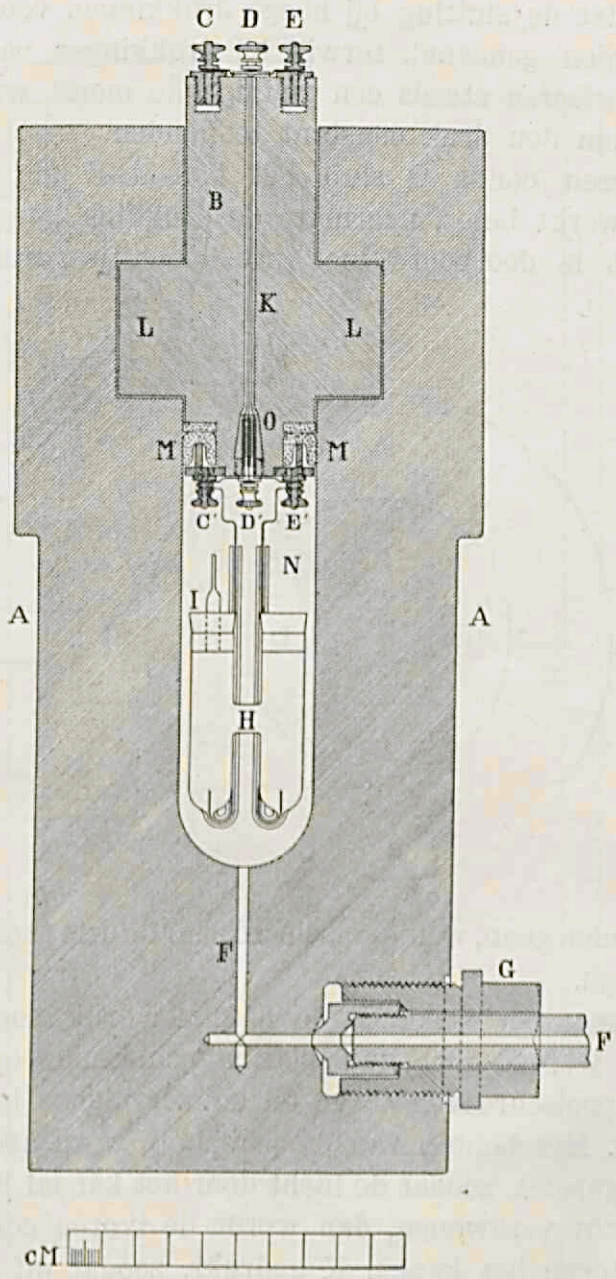
Het sluitstuk bestaat uit den stalen cylinder B, voorzien van twee vleugels L. Bij het sluiten van de C. B. worden deze vleugels naar voren gedraaid, en vervolgens, nadat de geheele stop in de opening is gezakt, 90° omgedraaid, zoodat zij juist grijpen in de daarvoor uitgesneden stukken L van den stalen cylinder. Op deze wijze wordt eene sluiting door middel van schroefdraad voorkomen, hetgeen natuurlijk bij hooge drukkingen een enorm voordeel oplevert. Deze eenvoudige bajonetsluiting is volkomen vertrouwbaar en uiterst doelmatig gebleken.

De stop is doorboord door een kanaal K, waarin zich drie geisoleerde geleiddraden bevinden. Deze staan in verbinding met de drie poolschroeven C, D, en E (zie fig. 7) aan den bovenkant en de daarmede correspondeerende schroeven C^1, D^1 en E^1 aan den benedenkant van het sluitstuk.

De poolschroeven C, D en E zijn van het metaal der C. B. geisoleerd door middel van stukken ivoor, welke in den stalen cylinder geschroefd zijn. De poolschroef P [1]) is onmiddellijk met den stalen deksel verbonden en correspondeert met eene schroef P^1 (in fig. 6 niet zichtbaar), die aan den benedenkant ook onmiddellijk met B in verbinding

is. De geleiding heeft in dit geval dus door den stalen deksel zelf plaats.

FIG. 6.



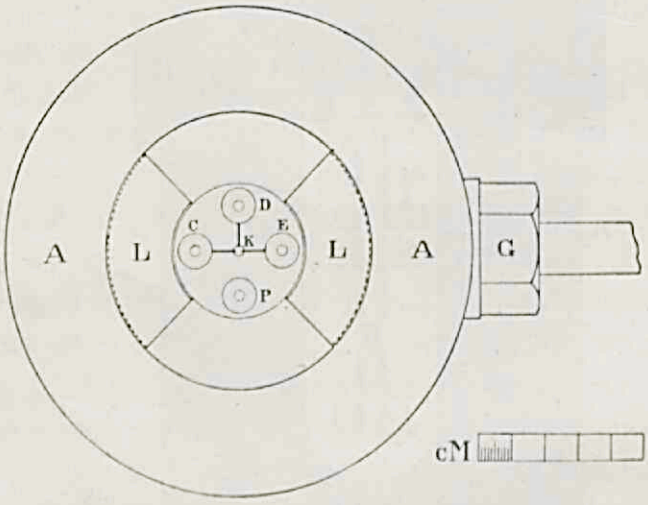
De eigenlijke afsluiting wordt verkregen met behulp van de leeren manchet M M. Deze manchet wordt aan-

[1]) Zie fig. 7.

gedrukt door de olie, indien deze in de holte N wordt geperst. Dientengevolge zal de manchet beter sluiten, naarmate de druk hooger wordt. De ervaring heeft dan ook geleerd, dat de sluiting bij hooge drukkingen voortreffelijk mag worden genoemd, terwijl bij drukkingen van 250 en 500 atmosfeeren steeds een weinig olie moest worden bijgeperst, om den druk constant te houden.

De ivoren conus O sluit het kanaal K af; ook deze sluiting werkt beter, naarmate de drukking hooger wordt. De conus is doorboord met drie kanaaltjes, waardoor de

FIG. 7.

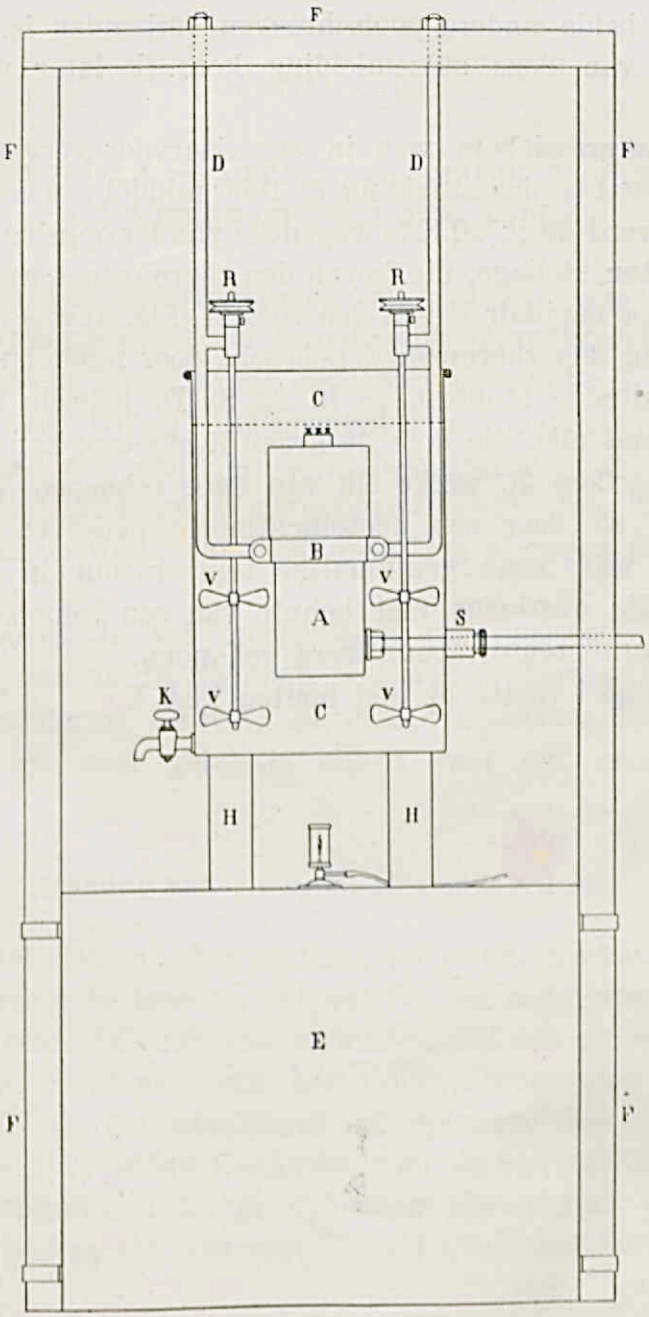


geleiddraden gaan, welke geisoleerd naar de drie poolschroeven zijn gelegd.

De elementen, welker E. M. K. onder druk moest worden bepaald, werden aan hun platina pooldraden opgehangen aan de poolschroeven C' en E' en vervolgens in de C. B. gebracht. Met behulp van de perspomp werd nu olie in de holte N geperst, zoodat de lucht door het kanaal K ontweek. Is de lucht verdwenen, dan wordt de ivoren conus O door de olie tegen het kanaal K gedrukt, zoodat dit zich sluit. Het gevolg hiervan is, dat door de olie, die bijgeperst wordt, de leeren manchet M en de conus O steeds vaster aangedrukt worden en dientengevolge eene volkomen sluiting intreedt.

Het element kon nu door middel van de poolschroeven C en E aan den bovenkant van den deksel in eene gal-

FIG. 8.



vanische combinatie worden gebracht, zoodat zich te allen tijde de E. M. K. liet bepalen.

De poolschroeven D en P (Fig. 7) en de daarmede correspondeerende aan den benedenkant van den deksel, stellen ons in staat eene tweede galvanische combinatie in de holte N aan te brengen, die geheel geïsoleerd is van die, welke met de beide andere poolschroeven verbonden is. Op het gebruik van deze stroomleiding kom ik later uitvoerig terug.

De compressiebom was in een daarvoor vervaardigden thermostaat geplaatst (zie fig. 8). Door middel van een ijzeren ring B werd de ± 40 Kilo wegende cylinder opgehangen aan een houten stellage, die boven den thermostaat was aangebracht. De capillair F van den toestel (Fig. 6) was door den wand van den thermostaat gebracht door middel van eene goed sluitende stopbus. (S in fig 8). De geheele bak was gevuld met olie, die door de kraan K afgetapt kan worden. Twee roerders R, welke elk van twee schoepen V waren voorzien en door een heeteluchtmotor gedreven werden, zorgden voor eene gelijkmatige temperatuur in de oliemassa, die overigens met behulp van een toluolregulator op constante temperatuur werd gehouden.

Het geheel rustte op een houten kist E.

HOOFDSTUK III.

Het element Cd — Cadmiumsulfaat-oplossing — — Cd-amalgaam (12.5 gew. proc.).

Door de fraaie onderzoekingen van HULETT [1]) is gebleken, dat de bovengenoemde cel gemakkelijk reproduceerbaar is en bij gegeven temperatuur eene zeer constante E. M. K. bezit. HULETT beveelt dit element [2]) zelfs aan als „a low voltage standard cell" en stelt het daardoor op gelijke lijn met de CLARK- en WESTON-normaalelementen. Tabel 2 (zie pg. 32) bewijst, dat deze opvatting alleszins gerechtvaardigd is.

Daarenboven is het mechanisme van deze cel uiterst eenvoudig, zoodat dit element, ook wat de berekening der volumeverandering betreft, die daarin bij stroomdoorgang optreedt, een zeer gelukkig object voor ons onderzoek oplevert.

A. Bepaling van $v_1 - v_2$ bij stroomdoorgang.

Indien het element, door sluiting der polen, in staat wordt gesteld stroom te leveren, zal het Cd der cadmiumpool in oplossing gaan. Dit zal zich verbinden met een aequivalent bedrag aan SO_4-ionen van het $CdSO_4$, tengevolge waarvan het Cd in het amalgaam zal oplossen. Gaat er een bedrag van 2×96540 Coulombs door de cel, zoo zal derhalve 1 gramatoom Cd in oplossing zijn gegaan, terwijl eenzelfde bedrag Cd zich met het Cd-amalgaam vereenigd

---

[1]) A low voltage Standard-cell. (Zie noot 2 pg. 15).

[2]) Op de constructie der cel kom ik later uitvoerig terug.

TABEL 2.

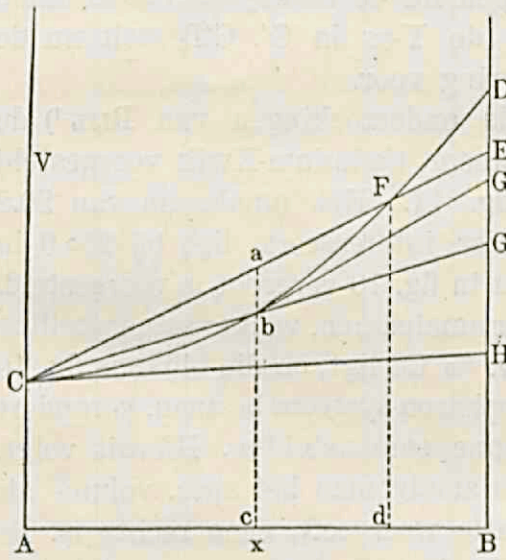
Nummer van de cel	Datum van het samenstellen	Electrolyt	Grammen Cd op de spiraal	Toestand van het Cadmium	1904 16 Mei	18 Juni	27 Juli	4 Aug.	21 Nov.	24 Nov.
1	1904 13 Mei	Moleculaire oplossing $CdSO_4$	0.104	grauw	0.05390	.05061	.05073	.05060	.05055	.05055
2	13 Mei	vast $CdSO_4$. $^3/_3$ aq verzad. oploss.	0.104	fraai kristallijn	.05074	.05055	.05056	.05055	.05055	.05056
3	13 Mei	vast $CdSO_4$. $^3/_3$ aq verzad. oploss.	0.072	fraai kristallijn	.05050	.05053	.05056	.05057	.05050	.05050
4	17 Nov.	Dubbel moleculaire oploss.	0.020	zwammig, grauw	—	—	—	—	.05101	.05070
5	15 Dec.	vast $CdSO_4$. $^3/_3$ aq verzad. oploss.	0.018	fraai kristallijn	—	—	—	—	—	—
6	15 Dec.	vast $CdSO_4$. $^3/_3$ aq verzad. oploss.	0.018	fraai kristallijn	—	—	—	—	—	—

1904 29 Nov.	2 Dec.	15 Dec.	1905 10 Jan.	24 Jan.	9 Febr.	14 Febr.	17 Maart	25 Maart	29 Maart
.05053	.05053	.05053	.05056	.05055	.05054	.05054	.05053	.05054	.05055
.05053	.05053	.05056	.05067	.05057	.05056	.05056	.05055	.05054	.05055
.05050	.05050	.05052	.05055	.05052	.05050	.05050	.05055	.05053	.05054
.05056	.05056	.05056	.05055	.05056	.05056	.05056	.05055	.05054	.05055
—	—	.05057	.05055	.05056	.05056	.05056	—	—	—
—	—	.05057	.05055	.05055	.05055	.05051	.05054	.05054	.05054

[1]) De waarden der E. M. K. in deze tabel zijn gebaseerd op de E. M. K. van het CLARK-normaalelement $E_{15^\circ} = 1.4340$ Volt, terwijl in dit proefschrift daarvoor de waarde 1.4328 Volt is aangenomen.

heeft. Daar de cel reversibel moet zijn en dus bij stroomdoorgang de concentraties aan de electroden niet mogen veranderen, komt haar werking dus hierop neer, dat eenerzijds 1 gramatoom Cd in oplossing treedt, aan den anderen kant een gelijk bedrag Cd zich afzet, dat dan in eene onbegrensde hoeveelheid van het amalgaam in oplossing gaat. Daar nu $v_1 - v_2$ de volumeverandering voorstelt, die intreedt, wanneer er 96540 coulombs door de cel zijn gegaan, hebben wij de volumeverandering te bepalen, die plaats heeft, wanneer aan eene onbegrensd groote hoeveelheid Cd-amalgaam van 12.5 gew. procenten een gramaequivalent Cd wordt toegevoegd.

Fig. 9.



Twee experimenteel geheel verschillende methoden kunnen nu worden gevolgd ter bereiking van ons doel. De eerste zij hier toegelicht aan Fig. 9. [1])

Denkt men zich b.v. eene waterige oplossing van eenig zout, waarin 1—x moleculen oplosmiddel naast x moleculen zout aanwezig zijn, dan kunnen wij de moleculairvolumina der oplossingen, die ontstaan, wanneer men x van 0 tot 1 laat veranderen, als functie van x graphisch voorstellen. De ordinaten stellen in de figuur moleculairvolumina, de abscissen de bijbehoorende waarden van x voor. AC is dan het moleculairvolume van water, BD dat van het gesmolten zout. De raaklijn in b (bij de concentratie x) aan de kromme CD getrokken, snijdt de Y-as in het punt G'. Het stuk G'D stelt nu voor de differentiëele

[1]) Ontleend aan: Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von H. W. Bakhuis Roozeboom. Zweites Heft, pg. 401. Braunschweig, 1904.

volumeverandering, die een onbegrensd bedrag der oplossing van de samenstelling, door de ligging van b aangegeven, ondergaat, indien daarin eene moleculaire hoeveelheid zout wordt opgelost.

Passen wij deze constructie toe op ons geval, waar het geldt de bepaling van de volumeverandering, die intreedt, indien wij aan eene onbegrensde hoeveelheid Cd-amalgaam van 12.5 gew. proc. 1 gramatoom Cd toevoegen, dan stelt thans AC voor het atoomvolume van kwik, BØ dat van cadmium.

Nemen wij nu aan, dat het punt b correspondeert met de samenstelling van ons amalgaam (12.5 gew. proc. = 20.2 atoomproc. Cd), dan is, gelijk eene kleine omrekening leert, hier x = 0.2026. Trekt men nu de raaklijn aan de kromme CD in b, dan snijdt zij de Y-as in G'. G'Ø stelt nu de gevraagde volumeverandering voor.

Nu worden volgens de onderzoekingen van Bijl [1]) de evenwichten in het systeem Cadmium-Kwik voorgesteld door het schema van fig. 11. Het amalgaam van 20.2 atoompercent, dat ons hier interesseert, ligt bij 25°.0 in het heterogene gebied, dat in fig. 10 vergroot is voorgesteld.

Het specifiek volume der amalgamen, welker samenstelling tusschen 5.9 en 15.4 gew. % Cd ligt, en die blijkens fig. 10 en 11 bij 25° uit een tweephasen-systeem bestaan, verandert derhalve lineair met hunne samenstelling. Hieruit volgt, dat de lijn, die voor deze amalgamen het spec. volume als functie van de concentratie weergeeft, eene rechte is. De raaklijn in het punt b, (fig. 9) valt dus samen met de lijn, welke de specifieke volumina bij de gegeven temperatuur als functie van die samenstelling voorstelt.

Het geldt hier dus bij 25.° de specifieke volumina (resp. specifieke gewichten) te bepalen van eenige amalgamen, waarvan de samenstelling ligt tusschen 5.9 en 15.4 gew. % Cd.

De tweede methode is eene meer directe. Men bepaalt hierbij onmiddellijk de volumeverandering, die plaats grijpt,

---

[1]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. 41, 641 (1902).

indien aan eene begrensde hoeveelheid 12.5 gew. % Cd-amalgaam een bepaald bedrag Cd onttrokken wordt. Daar echter de volumeverandering onafhankelijk is van de concen-

FIG. 10.

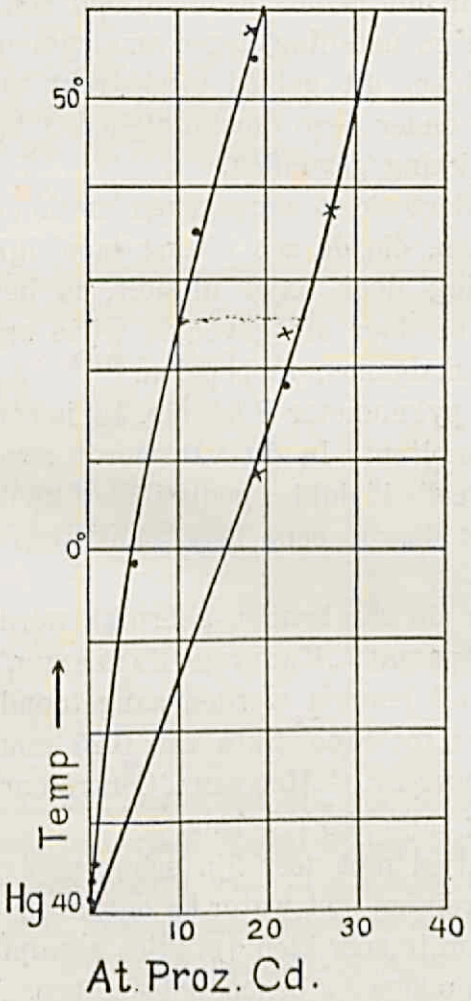
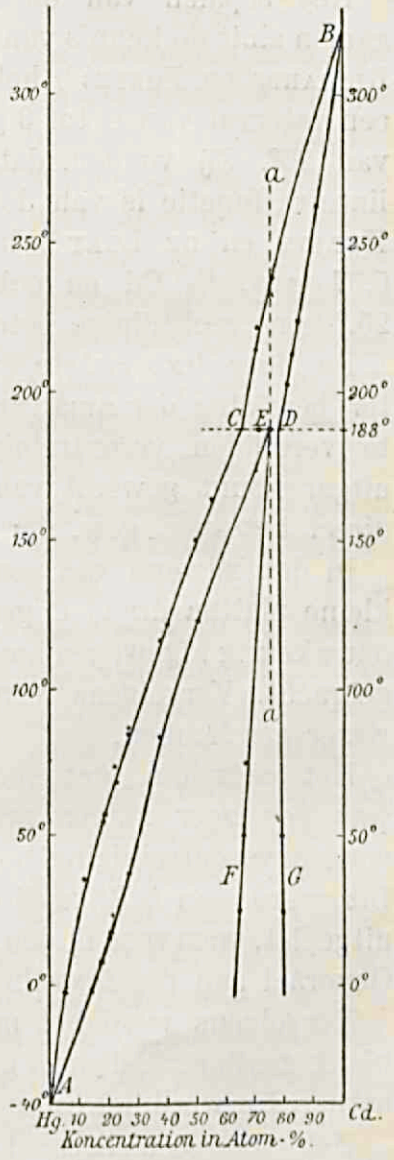


FIG. 11.



tratie van het amalgaam, zoolang dit in samenstelling wisselt tusschen 5.9 en 15.4 gew. % Cd, zoo zal de volumeverandering bij het onttrekken van een bepaald bedrag Cd aan eene begrensde hoeveelheid 12.5 gew. % Cd-amalgaam

volkomen dezelfde zijn, als in het geval, waarin de hoeveelheid 12.5 gew. % amalgaam onbegrensd groot ware.

Eerste methode.

Het bepalen van de moleculairvolumina der Cd-amalgamen sluit de kennis van de spec. gew. dezer amalgamen in. RICHARDS en FORBES [1]) hebben deze waarden bestudeerd in een interval van 0 tot 3 gew. % Cd en bij eene temperatuur van 20°. Zij vonden, dat in dit gebied de dichtheid eene lineaire functie is van de samenstelling dezer amalgamen. HULETT en DE LURY [2]) hebben dit gebied uitgestrekt tot 5.57 gew. % Cd en ook onder deze omstandigheden bij 25.° eene rechtlijnige betrekking gevonden.

De door deze laatste onderzoekers aangegeven methode ter bereiding der amalgamen, die de zoo uiterst moeielijk te vermijden verontreiniging door oxyd uitsluit, is het uitgangspunt geweest van de door mij gevolgde wijze om direct het spec. gew. der amalgamen te bepalen.

In den zijwand van een pyknometer P (zie fig. 12) is een kleine platina draad C gesmolten. In dit vat wordt eene nauwkeurig afgewogen hoeveelheid dubbel gedistilleerd kwik gebracht. Vervolgens wordt daarop eene laag gedistilleerd water geschonken.

Het cadmium, dat voor de amalgamen gebruikt werd, was een zeer zuiver praeparaat „KADMIUM KAHLBAUM," waarin verontreinigingen niet konden worden aangetoond. Dit werd aan 's Rijks Munt tot eene dikte van 0.25 mm. uitgeplet, waarvoor ik den heer Dr. C. HOITSEMA, Contrôleur-Generaal aan die Instelling mijn dank betuig.

Vervolgens werd het metaal met zeer fijn schuurpapier blank geschuurd, daarna gereinigd met water en ontvet met aether. Nu werd het cadmium in zeer kleine stukjes geknipt.

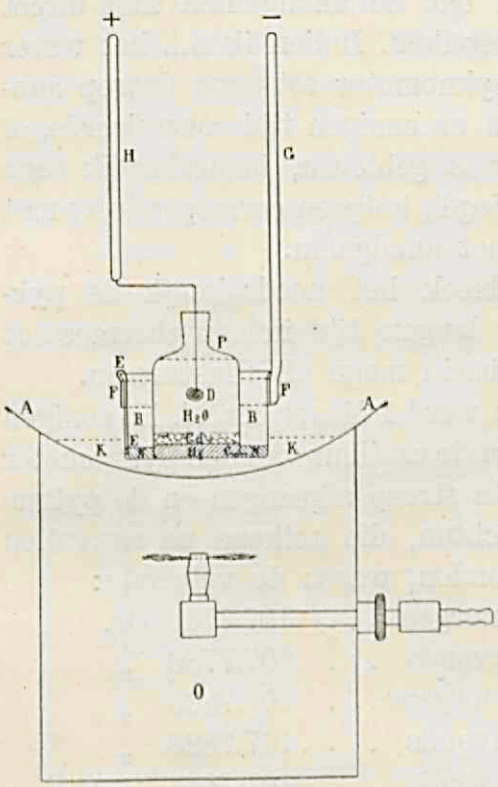
Het voor een bepaald amalgaam benoodigde materiaal werd zoo nauwkeurig mogelijk afgewogen en met behulp van een pincet met ivoren punten op de laag kwik in

[1]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. **58**, 693 (1907).
[2]) Journal of the American Chemical Society, **30**, 1805 (1908).

den pyknometer gebracht. Dezen plaatste ik in een porceleinen schaaltje B, waarin eene laag kwik NN gegoten was. Dit stond door middel van een platina draad E E in verbinding met een koperen ring F F, waaraan de porceleinen schaal was opgehangen. Aan F F was de koperen staaf G gesoldeerd.

Een tweede koperen staaf H was verbonden met eene platina draad D, die aan het einde spiraalvormig gewonden was. Deze bevond zich in het water van den pyknometer. Het porceleinen vat hing in eene met olie gevulde schaal A, die op een oventje volgens OSTWALD was geplaatst.

FIG. 12.



De koperen staven H en G werden vervolgens verbonden met de poolknoppen van de electrische lichtleiding (220 V.)

Reeds aanstonds treedt eene zwakke electrolyse van het water op. De waterstof, die zich aan het amalgaam ontwikkelt, sluit iedere oxydatie van het materiaal uit, zoodat na verloop van eenigen tijd een volkomen blank amalgaam wordt gevormd.

Tengevolge van de warmte, die door de electrolyse ontstaat, begint het water te koken. Was dit niet het geval, zoo werd het geheele apparaat een weinig verwarmd.

Het geheel vloeibare amalgaam wordt nog eenigen tijd in den toestel gelaten; daarna werd de stroom verbroken. Men plaatst nu den stop op den pyknometer en pompt hem aan de waterstraalluchtpomp volledig uit. Dientengevolge gaat het water weder koken en de dampbellen voeren alle

aanwezige waterstof weg. Daarna wordt de pyknometer van buiten zorgvuldig met verdund HNO_3 afgewasschen, teneinde eventueel daaraan hangende kwikdruppels (uit het schaaltje B afkomstig) te verwijderen. Vervolgens wordt hij bijgevuld met uitgekookt, gedistilleerd water en in een thermostaat op 25°.0 gebracht.

Op deze wijze werden amalgamen bereid van 10.0; 11.0 12.0 gew. % cadmium.

Reeds aanstonds bleek, dat de amalgamen niet direct hun evenwichtstoestand bereiken. Indien ik n.l. het water in de capillair van den pyknometer tot eene daarop aangebrachte streep afzoog en na eenigen tijd controleerde, of deze instelling dezelfde was gebleven, bemerkte ik eene daling van den vloeistofspiegel, hetgeen correspondeert met eene samentrekking van het amalgaam.

In verband hiermede bleek het noodzakelijk de pyknometers gedurende zeer langen tijd in den thermostaat te laten staan. Een voorbeeld moge dit illustreeren.

Het 11.0 % Cd-amalgaam werd 1 Maart bereid. Na eenigen tijd werd de vloeistofzuil in de capillair van den pyknometer tot de daarop aangebrachte streep afgezogen en de pyknometer gewogen. De gewichten, die telkens na aanvullen tot de streep werden gevonden, waren de volgende:

1 Maart	10 uur 's morgens	. .	107.7748 Gr.
	12 uur 's avonds	. .	107.7786 „
2 Maart	10 uur 's morgens	. .	107.7806 „
	11 uur 's avonds	. .	107.7828 „
3 Maart	9 uur 's avonds	. .	107.7834 „
4 Maart	10 uur 's morgens	. .	107.7836 „

Blijkbaar was thans de evenwichtsstand ingetreden.

Nadat aldus het gewicht van het amalgaam + pyknometer was bepaald, werden de amalgamen voorzichtig verwijderd, *zonder den pyknometer te verwarmen.* Vervolgens werd deze met verdund salpeterzuur gereinigd en met uitgekookt, gedistilleerd water gevuld, zoodat hieruit het volume van het leege vat kan worden berekend.

Deze methode heeft het groote voordeel, dat men onafhankelijk is van de uitzetting en nawerking van het

glas van het fleschje, die eventueel kunnen intreden tijdens de bereiding van het amalgaam in den pyknometer.

Ten slotte werden de pyknometers gedroogd met alcohol en aether en gewogen. De berekening van het soortelijk gewicht werd nu als volgt uitgevoerd.

10.0 gew. % Cd-amalgaam.

Gew. pykn. + kwik	76.6158 Gr.
Gew. pykn.	20.3892 „
Gew. kwik	56.2266 Gr.
Gew. Cd + horlogeglas . . .	11.5208 Gr.
Gew. horlogeglas	5.2734 „
Gew. Cd.	6.2474 Gr.
derhalve gew. amalgaam . . .	62.4740 Gr.
Gew. pykn. + amalgaam + water	100.4128 Gr.
Gew. pykn. + amalgaam . . .	82.8632 „
Gew. water.	17.5496 Gr.
Gew. pykn. + water	42.6836 Gr.
Gew. pykn	20.3882 „
Gew. water.	22.2954 Gr.

Het volume, ingenomen door 62.4740 Gr. amalgaam correspondeert dus met een volume, dat ingenomen wordt door 22.2954 — 17.5496 = 4.7458 Gr. water bij 25°.0, zoodat het spec. gew. van dit amalgaam bij $\frac{25°.0}{4.°}$ wordt:

$$\frac{62.4740}{4.7458}\,(0.997071 - 0.0012) + 0.0012 = \underline{13.1108.}$$

Tabel 3 geeft de spec. gew. der amalgamen van 10.0, 11.0 en 12.0 gew. % Cd, die allen op volkomen gelijke wijze waren bereid.

TABEL 3.

TEMPERATUUR 25°.0.

Gew. % Cd. in het amalgaam.	Spec. Gew. $\frac{25.°}{4.°}$	$\frac{dS}{dp}$
10.0	13.1108	
		0.0189
11.0	13.0919	
		0.0189
12.0	13.0730	

Uit dit tabelletje volgt onmiddellijk, dat *in dit heterogene gebied het spec. gew. eene lineaire functie is van de samenstelling der amalgamen.*

Deze lijn wordt nu voorgesteld door de vergelijking:

$$S_{25.°} = 13.2998 - 0.0189\ p \ldots . (1)$$

waarin $S_{25.°}$ voorstelt het spec. gew. bij 25°.0 en p het aantal gew. % Cd in het amalgaam. Deze vergelijking levert dus in het algemeen de spec. gew. (bij 25°.0) der amalgamen in het heterogene gebied, dat, gelijk gezegd, volgens het onderzoek van BIJL tusschen 5.9 en 15.4 gew. % Cd ligt.

Eene zeer gewenschte contrôle op de juistheid onzer bepalingen levert ons nu het reeds aangehaalde onderzoek van HULETT en DE LURY. Zij berekenden uit hunne bepalingen, dat de spec. gewichten van Cd-amalgamen, welker samenstelling ligt tusschen 0 en 5.57 gew. %, kunnen worden voorgesteld door de vergelijking:

$$S_{25.°} = 13.5340 - 0.0606\ p \ldots . (2).$$

Het snijpunt der lijnen, voorgesteld door (1) en (2) is nu: p = 5.61, terwijl HULETT en DE LURY daarvoor langs directen weg 5.573 hebben gevonden. Deze overeenstemming laat dus niets te wenschen over.

Uit de aldus gevonden waarden voor de specifieke gewichten der amalgamen moeten nu de moleculairvolumina worden berekend.

Daartoe moeten de gewichtsprocenten in atoomprocenten worden omgerekend.

Uit eene eenvoudige berekening volgt:

10.0 gew. % Cd = 16.49 at. % Cd.
11.0 gew. % Cd = 18.01 at. % Cd.
12.0 gew. % Cd = 19.52 at. % Cd.

Het moleculairvolume van het 16.49 at. % Cd-almagaam bij 25°.0 is derhalve:

$$\frac{0.1649 \times 112.4 + 0.8351 \times 200.^{\circ}}{13.1108} = 14.153$$

Aldus vindt men:

TABEL 4.

TEMPERATUUR 25°.0.

Atoomproc. cadmium (a)	Moleculair-Volume (M)	$\frac{dM}{da}$
16.49	14.153	
		0.054
18.01	14.071	
		0.053
19.52	13.991	

De lijn, die bij 25°.0 het moleculairvolume der Cd-amalgamen in het heterogene gebied als functie van hunne samenstelling voorstelt, wordt nu gegeven door de vergelijking:

$$M_{25°.0} = 15.0335 - 5.346\ a \ldots . (2)$$

waarin M voorstelt het moleculairvolume van het amalgaam bij 25°.0 en a het aantal atoomprocenten cadmium.

Het snijpunt van deze lijn met de Y-as levert ons nu het punt G′ (zie fig. 9). Dit punt verkrijgt men dus door in vgl. (2) te stellen a = 1. Dit geeft dus voor het stuk G′B de waarde 9.6875.

De ordinaat BE in die figuur stelt het atoomvolume van Cd voor. Nemen wij als spec. gew. van Cd. bij 25°.0 de waarde 8.643 [1]), zoo volgt daaruit voor het atoomvolume bij die temperatuur de waarde 13.005. G′E wordt derhalve in ons geval: 13.005 — 9.6875 = 3.3175. Dit getal

[1]) Zie de discussie hierover later.

stelt dus voor de volumevermindering in cc., die eene onbegrensde hoeveelheid 12.5 gew. % Cd-amalgaam ondergaat, wanneer daarin 1 gramatoom Cd wordt opgelost. Bij het in oplossing brengen van 1 gramaequivalent cadmium in dat amalgaam zal die volumevermindering dus bedragen **1.658** cc.

Tweede methode.

Onderzoek met het Dilatometer-Element.

Bij deze meer directe methode werd gebruik gemaakt van een apparaat, dat wij met den naam *dilatometer-element* (D. E.) zullen bestempelen. De constructie van dit element moge uit figuur 13 blijken.

De capillairen L zijn met lood-glas aan de beenen A van het element gesmolten en daarna met kwik gevuld. Platinadraden, welke spiraalvormig binnen de beenen van het element zijn opgerold, zijn door het loodglas gestoken, zoodat zij ook contact hebben met het kwik in de capillairen.

In A (links) bevindt zich het Cd-amalgaam (K) (12.5 gew. %), dat warm ingegoten wordt. Dit amalgaam werd gemaakt overeenkomstig de voorschriften voor het samenstellen der WESTON-normaalelementen, door 12.5 gew. dln. zuiver Cd samen te smelten met 87.5 gew. dln. dubbel gedistilleerd kwik. Op dit amalgaam werd een laagje fijn gepoederde kristallen van $CdSO_4.8/3aq.$ gebracht. Het andere been A (rechts), werd ter hoogte van 1.5 cm. opgevuld met electrolytisch afgescheiden cadmium (G).

Om dit te bereiden werd eene ammoniakale oplossing van cadmiumsulfaat geëlectrolyseerd tusschen platina-electroden [1]). Het kristallijn uitziende cadmium werd daarna in verdund zwavelzuur gebracht en vervolgens afgewasschen met gedistilleerd water, totdat congorood geen zure reactie meer vertoonde. Ten slotte werd het uitgewasschen met eene bij 25° verzadigde cadmiumsulfaatoplossing en in

---

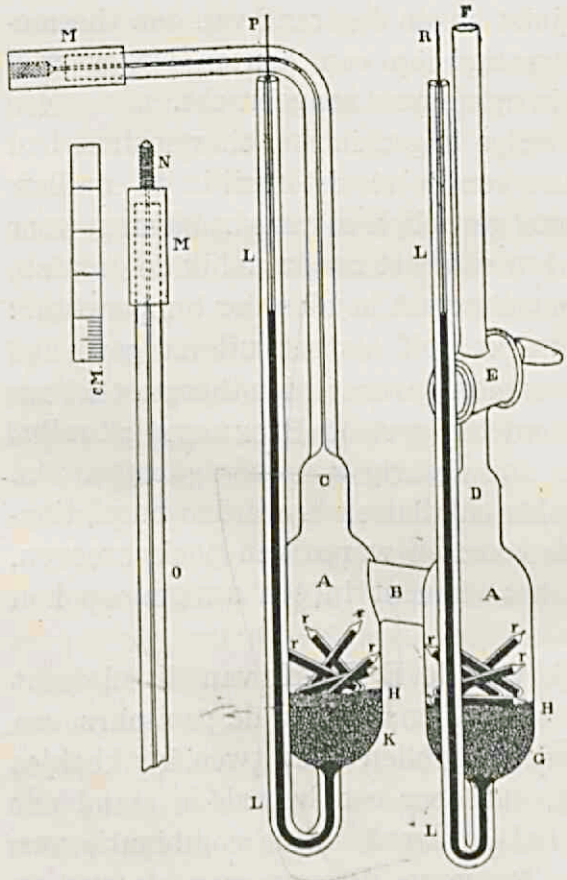
[1]) RICHARDS en LEWIS, Zeitschr. f. Physikal. Chem. **28**, 1 (1899).

deze vloeistof bewaard voor eventueel gebruik. Ook op deze metaalmassa werd een laagje fijn gepoederd $CdSO_4.8/3aq.$ gebracht.

Nu wordt aan het buisvormig uitgetrokken stuk D de buis F voorzichtig aangesmolten en op dezelfde wijze de omgebogen capillair aan het stuk C van het element.

Na het openen van de kraan E wordt thans eene bij 25° verzadigde oplossing van $CdSO_4.8/3aq.$ in het element gebracht en wel zooveel, dat de vloeistof in het element tot even boven het verbindingsstuk B staat. Nu wordt de kraan gesloten en het geheele element gebracht in een bekerglas, dat met water van ongeveer 60° is gevuld. Het einde van de capillair wordt daarna verbonden met een olieluchtpomp, zoodat op deze wijze alle lucht uit het toestel kan worden verwijderd. Bij de temperatuur van 60° begint, onder deze omstandigheden, de verzadigde oplossing te koken, zoodat, tengevolge van de ontstane dampbellen, alle lucht met groote zekerheid wordt uitgedreven. Na circa 10 minuten wordt nu voorzichtig de kraan E geopend, nadat men zich eerst heeft overtuigd, dat zich in de buis F geen luchtbellen in de vloeistof bevinden. Daarna wordt de oplossing voorzichtig verder in het element gebracht, totdat zoowel dit, als de capillair,

FIG. 13.



geheel gevuld is; eerst dan wordt de verbinding met de luchtpomp verbroken.

Door middel van een capillair doorboord koperen mofje M wordt nu een tweede capillairen buis aan de eerste geschroefd. Deze capillair heeft een diameter van 0.6 mm. en eene lengte van 75 cm. en is voorzien van een verticale streep, die als nulpunt bij de bepaling dienst doet.

Het geheele toestel wordt nu aan een koperen haak opgehangen in een thermostaat, welke met groote zorg op 25°.0 gehouden werd.

De capillair O komt juist boven den rand van den thermostaat uit en werd bevestigd op een houten lat, waarop eene schaalverdeeling in mm. was aangebracht.

Nadat het element eenige dagen in den thermostaat had gehangen, werd de stand van de vloeistofzuil in de capillair afgelezen. Door de groote gevoeligheid van dit element voor temperatuurveranderingen was het noodzakelijk de grootste zorg te besteden aan het constant houden der temperatuur: het element immers werkt zelf als een uiterst gevoelige thermometer. Met het oog hierop werd in den thermostaat een thermochemische thermometer (systeem BECKMANN) gebruikt, zoodat 0°.01 nog zeer nauwkeurig kon worden afgelezen.

In de met kwik gevulde capillairen L werden nu platinadraden gestoken, welke voorzien waren van poolschroeven, zoodat op deze wijze het element in een stroomloop kon worden geschakeld.

Daar het wenschelijk was de E. M. K. van dit element op verschillende tijden te bepalen, werden de poolschroeven met dikke geleiddraden verbonden met twee kwikbakjes van een wip, zoodanig, dat door een bepaalden stand der wip het element geschakeld werd in de combinatie van POGGENDORFF—DU BOIS REYMOND. Brengt men de wip in een anderen stand, dan wordt het element verbonden met de knoppen van eene accumulatorenbatterij, zoodat men eene bepaalde hoeveelheid electriciteit door het element kan zenden.

De bepaling van deze hoeveelheid geschiedde met behulp van twee coulometers, die in de leiding werden geschakeld.

Daar ik de stroomsterkte gedurende de bepaling zoo constant mogelijk wilde houden, werd ten slotte nog een milli-ampère-meter en een weerstandsbank in den stroomloop gebracht, zoodat de geheele opstelling geschiedde volgens dit schema:

accumulatorenbatterij — weerstandsbank — milli-ampèremeter — coulometer I — wip — dilatometerelement — coulometer II — accumulatorenbatterij.

Op deze wijze is het dus mogelijk een bepaald aantal coulombs door het D. E. te zenden en door het omschakelen van de wip te allen tijde de E. M. K. te meten.

De opgave is nu, de verandering van het volume te bepalen, wanneer men aan het amalgaam 1 gramaequivalent Cd toevoert. In onze, aanstonds te beschrijven proeven *onttrokken* wij het cadmium aan het amalgaam. De waargenomen volumeverandering is natuurlijk gelijk aan de gezochte met tegengesteld teeken.

Met behulp van den milli-ampère-meter en de weerstandsbank werd de stroomsterkte zoo constant mogelijk gehouden, zoodat in gelijke tijdsverloopen een even groot aantal coulombs door het element ging. Dit heeft wederom tengevolge, dat in gelijke tijdsintervallen ook eene zelfde volumeverandering geconstateerd zal moeten worden.

Indien nu de concentratie van het amalgaam gedurende de proef aanmerkelijk verandert (beneden 5.9 gew. % daalt, zie pg. 35), zal dit dadelijk te constateeren zijn.

Dit zal eveneens het geval zijn bij eene eventueele verschuiving in het evenwicht vast-vloeibaar van het amalgaam [1]) tijdens de electrolyse. Indien het cadmium voor een grooter bedrag onttrokken wordt aan de vloeibare phase, dan overeenkomt met de verhouding, waarin deze naast de mengkristallen voorkomt, zal zich ook dit evenwicht gedurende of na de proef moeten herstellen. In beide gevallen zal zich deze instelling demonstreeren, indien zij met eene volumeverandering gepaard gaat. Omgekeerd mag men uit de evenredigheid tusschen volume-

[1]) Zie H. C. Bijl, Zeitschr. f. Physikal. Chem. 41, 641 (1902).

verandering en tijdsduur de gevolgtrekking maken, dat het evenwicht in het amalgaam op elk oogenblik gehandhaafd blijft.

Nadat nu het element op de boven omschreven wijze gevuld en in den thermostaat was opgehangen, werd, na eenige dagen, de stand van de vloeistof in de capillair herhaaldelijk afgelezen, om te constateeren, of het evenwicht zich in het element had ingesteld. Met behulp van een persballon was, na het openen der kraan E, zooveel vloeistof ingelaten, totdat de meniscus juist op het nulpunt stond.

De aflezingen van den stand van den meniscus hadden dit resultaat:

16 September '08	Stand v. d. meniscus	Temp.
3.30 n.m.	0	25°.00
5.30 „	— 0.1 mm.	25°.00
17 September '08		
10.30	+ 0.2 mm.	25°.00

Hieruit blijkt, dat de toestel zich volkomen in evenwicht bevond, zoodat tot de definitieve proef werd overgegaan. Daartoe werden eerst de coulometers gewogen en gevuld. Zij bestonden uit gematteerde Pt-schalen, die als kathoden dienst deden, terwijl als anode gebruikt werd een schijf van het zuiverste muntzilver, die zorgvuldig in een hulsje van filtreerpapier was gewikkeld om te voorkomen, dat eenig zilver van deze electroden in de Pt-schalen viel. De oplossing bestond uit 25 gew. dln. zilvernitraat, opgelost in 100 gew. dln. water. De schalen waren tijdens de proef bedekt met glazen platen, die in het midden doorboord waren, teneinde de Pt-draden, waaraan de anoden hingen, door te laten. Tijdens de proef werden de glasplaten met zwart papier bedekt om te voorkomen, dat reductie der oplossing, onder invloed van het papier en het licht intrad.

Te 10.41 werd nu een stroom van 15 m. Amp. door het D. E. gezonden, terwijl deze stroomsterkte te 10.48 tot 20 m. Amp. werd verhoogd. Deze intensiteit werd gedurende de geheele bepaling gehandhaafd. Spoedig bleek,

dat er eene toename van het volume plaats had. Onderstaande tabel geeft behalve den tijd den daarbij behoorenden stand van den meniscus, benevens de waargenomen temperaturen. De waarden in de tweede kolom geven den afstand tusschen het nulpunt en den stand van den vloeistofspiegel in mm.

TABEL 5.

Tijd	Stand van den meniscus	Temperatuur
17 Sept. '08		
11.30	7.5	25.00
12.30	17.2	25.00
1.30	14.4	25.00
2.30	38.3	25.01
3.30	48.4	25.01
7.00	82.4	25.01
8.00	78.4	25.00
9.00	76.5	25.00

Dat het verloop der proef niet regelmatig is, blijkt reeds aanstonds uit het feit, dat er tusschen de waargenomen verschuivingen van den meniscus en de daarbij behoorende tijden evenredigheid niet bestaat.

Uit de aflezingen na 7 uur blijkt, dat de vloeistofkolom zich heeft teruggetrokken, in plaats van vooruit te gaan. Deze contractie wijst dus op een onregelmatig verloop in het element. De stroom werd derhalve afgebroken en het element gedurende den nacht in onveranderde positie gelaten.

De volgende aflezingen werden nu gedaan:

17 September '08	Stand v. d. meniscus	Temp.
10.00 n.m.	75.0	25°.00
18 September '08		
9.40 v.m.	63.4	25°.00

Zonder stroomdoorgang had dus eene belangrijke contractie plaats gevonden.

De verklaring van dit storende verschijnsel, dat eerst na 8 uren stroomdoorgang optrad, werd in de eerste plaats gezocht in eene verandering van de concentratie der

cadmiumsulfaatoplossing. Tengevolge van de electrolyse wordt deze immers ontleed en indien de snelheid van oplossen van het zout op den bodem niet gelijken tred houdt met de vermindering in concentratie door electrolyse, zal de oplossing niet verzadigd blijven.

Eene aanwijzing voor de juistheid van dit vermoeden werd gevonden in de waarde der E. M. K. van het D. E., vóór, gedurende en na de proef. Dit moge blijken uit de hier volgende waarden.

17 September '08.	
10 uur (vóór stroomdoorgang) .	0.05038 V.
1.45	0.05093 „
4.00	0.05106 „
10.35	0.00479 „
18 September '08	
9.10 v.m.	0.03644 „

De groote verandering, die de E. M. K. van het D. E. gedurende de proef ondergaat, werd, in verband hiermede, toegeschreven aan het optreden van diffusiepotentialen, tengevolge van de verandering der concentratie in de cel. De juistheid dezer onderstelling wordt bevestigd door het feit, dat het element den volgenden morgen zijne oorspronkelijke E. M. K. weer grootendeels had herkregen. De diffusie had blijkbaar de concentratieverschillen in de cel voor een belangrijk bedrag uitgewisseld.

Het is duidelijk, dat voor eene gelijke concentratie in de geheele cel, ook gedurende den stroomdoorgang, moest worden gezorgd. Om dit te bereiken, besloot ik in het element eene roerinrichting aan te brengen.

Daarenboven was er nog een factor, die het wenschelijk maakte het element inwendig te roeren. Er was n.l., tengevolge van de vorming van cadmium in het been A (rechts), een metaalaangroeiing ontstaan, die zich brugvormig naar het amalgaam voortbewoog. Bij langer doorgang van den stroom zou dit aanleiding kunnen geven tot kortsluiting, waardoor de bepaling te loor ware gegaan. Met het oog hierop is dan ook de verbinding B hoog aangesmolten.

In het D. E. werd nu eene electromagnetische roering aangebracht, daar het element natuurlijk geheel gesloten moet blijven.

Een vijftal, in glas gesmolten, ijzeren staafjes (r r) werden te dien einde in ieder been van het element gebracht boven de kristallaag H H. Daarna werd het element op de boven omschreven wijze weder gevuld en in den thermostaat opgehangen. Een, in parafine gesmolten electromagneet, die door een excentriek in verticale, op- en neergaande beweging kon worden gebracht, werd nu achter het D. E. opgesteld, zoodat de polen van den magneet zich langs de beenen A van het element op en neer bewogen.

De excentriek werd gedreven door een heeteluchtmotor, terwijl de electromagneet slechts door 1 accumulator gevoed werd, teneinde de warmteontwikkeling tot een minimum te reduceeren. De beweging van den electromagneet kon naar willekeur worden versneld of vertraagd door het regelen der snelheid van den motor. De ijzeren staafjes werden op zeer regelmatige wijze in de cadmiumsulfaatoplossing op en neer bewogen en wel 140 malen per minuut.

Op deze wijze werd nu met het aldus verbeterde apparaat eene nieuwe bepaling uitgevoerd. De opstelling was overigens geheel analoog met die, beschreven bij de voorgaande proef.

De warmte, die in den electromagneet ontstond, was oorzaak, dat de temperatuur in den thermostaat te hoog steeg, zoodat koeling moest worden aangebracht. Dit geschiedde door middel van een koperen spiraal, die aan de waterleiding was verbonden.

Voor dat ik tot de eigenlijke proef overging, werd ook nu weder eerst gewacht, totdat de stand van de vloeistofzuil in de capillair constant bleef.

Daar ik zoo weinig mogelijk aan de opstelling wilde veranderen, werd van de eerste waarneming af steeds electromagnetisch geroerd. Tabel 6 geeft den stand van den meniscus (in mm. van het nulpunt af) in de capillair met de daarbij behoorende temperaturen en tijden.

TABEL 6.

Tijd	Stand van den meniscus	Temperatuur
6 October '08		
9.45	15.7	25.00
11.45	16.4	24.98
2.40	15.2	24.98
5.05	13.2	24.98
11.30	9.7	25.00
7 October '08		
9.55	0.2	25.00
10.40	3.2	25.02
1.30	3.2	25.03
8.35	1.2	25.04
10.05	1.0	25.04
8 October '08		
7.00	0	25.06

Uit deze laatste waarnemingen blijkt, dat de evenwichtstoestand zich in het element had ingesteld, zoodat ik besloot met de bepaling een aanvang te maken.

De coulometers werden gewogen, met zilvernitraatoplossing gevuld en vervolgens werd de stroom gesloten.

De stroomsterkte hield ik gedurende de proef op ongeveer 20 mA. Tabel 7 geeft het verloop van deze bepaling weer.

TABEL 7.

Tijd	Stand van den meniscus	Temperatuur
7.12 a.m.	0	25.06
8.15	8.2	25.06
9.15	14.2	25.07
10.15	16.1	25.01
11.15	22.0	25.02
12.15 p.m.	27.3	25.01
2.15	37.8	25.00
6.15	73.2	25.01
9.15	84.7	25.03
12.12	97.4	25.04

Na 17 uur stroomdoorgang werden de apparaten uitgeschakeld en ging men over tot het wegen der coulometers.

Daartoe werd de oplossing in porceleinen schalen uitgegoten om zekerheid te hebben, dat geen zilverdeeltjes mee weggespoeld werden; vervolgens spoelde men de schalen voorzichtig uit met kokend, gedistilleerd water,

totdat de zilver-reactie verdwenen was. Ook dit waschwater werd in porceleinen schalen opgevangen om te kunnen constateeren, dat ook bij deze manipulatie geen zilver te loor was gegaan.

De coulometers werden nu met alcohol en aether behandeld en vervolgens gedurende 40 minuten in de droogstoof verwarmd op 160°. Na bekoeling in een exsiccator, werden zij gewogen.

Gew. Coulometer I + Ag . .	36.6886	gram
Gew. Coulometer I	35.3914	„
Gewicht zilver	1.2972	gram

Gew. Coulometer II + Ag. .	36.2470	gram
Gew. Coulometer II	34.9496	„
Gewicht zilver	1.2974	gram

De overeenstemming van deze bepalingen laat niets te wenschen over.

Teneinde mij nu te overtuigen, of de waargenomen stand van den meniscus inderdaad die is, welken de vloeistof in de capillair zou aannemen, wanneer het element volkomen in rust was, werd de electromagnetische roering nog gedurende 36 uur voortgezet.

De aflezing op 10 October te 9 uur gaf dit resultaat:

Stand van den meniscus	Temperatuur
95.6	25°.04

zoodat gedurende dezen langen tijd slechts eene kleine wijziging van den stand van den vloeistofspiegel had plaats gevonden.

In verband met de verandering der E. M. K. van het element gedurende de voorafgaande proef, werd ook nu herhaaldelijk tijdens de bepaling de E. M. K. gemeten. Dat deze practisch constant bleef, blijkt uit deze cijfers:

7 Oct. '08 vóór de proef . . .	0.05019	V.
8 „ „ te 11 uur v.m. . . .	0.05028	„
8 „ „ te 12 uur ('s nachts) .	0.05072	„

De bezwaren, die zich bij de eerste bepaling hadden voorgedaan, waren dus blijkbaar geheel weggenomen door de roer-

inrichting, met behulp waarvan de concentratie der oplossing gedurende de geheele proef constant bleef.

Een tweede proef werd met hetzelfde toestel uitgevoerd, dat echter geheel nieuw gevuld werd op dezelfde wijze, als bij de voorafgaande.

Het D. E. werd in elkaar gezet op 12 October '08 en dadelijk in den thermostaat opgehangen. De electromagnetische roering werd den volgenden morgen te 10 uur in werking gesteld. Ook nu werd wederom met de proef gewacht, totdat de evenwichtstoestand was bereikt. Deze instelling had zeer snel plaats, omdat zich nu de nawerking van het glas niet meer deed gevoelen. De volgende tabel geeft wederom den stand van den meniscus in de capillair.

TABEL 8.

Tijd	Stand van den meniscus	Temperatuur
13 October '08		
10.10	0.4	25.04
2.00	0.8	25.06
5.00	0.0	25.04
10.00	1.2	25.06
11.30	1.1	25.06
14 October '08		
7.00 a.m.	0.0	25.06

Nadat de coulometers gewogen en gevuld waren, werd de stroom gesloten en zoo nauwkeurig mogelijk op 20 mA. gehouden.

Het verloop van deze bepaling vindt men in tabel 9.

TABEL 9.

Tijd	Stand van den meniscus	Temp.
7.17 a.m.	0	25.06
8.15	8.9	25.06
9.15	17.0	25.06
10.30	25.0	25.06
12.30 p.m.	37.4	25.07
2.30	48.4	25.07
4.30	58.4	25.06
6.30	66.4	25.00
8.30	78.4	25.02
10.30	92.9	25.06
12.02 ('s nachts)	102.4	25.05

De stroom werd nu afgebroken en de hoeveelheid zilver in de coulometers bepaald op de reeds beschreven wijze.

Gew. Coulometer I + Ag . .	36.7378	gram
Gew. Coulometer I	25.3912	„
Gew. zilver	1.3466	gram

Gew. Coulometer II Ag. .	36.2950	gram
Gew. Coulometer II	34.9500	„
Gew. zilver	1.3450	gram

De gemiddelde waarde dezer beide bepalingen geeft voor het gewicht aan zilver het bedrag 1.3458 gram.

De verschillende bepalingen der E. M. K. vóór en gedurende de proef leverden de volgende waarden:

13 October 5 uur	0.05023	V.
14 „ 10 uur	0.05125	„
14 „ 2 uur	0.05090	„
14 „ 12 uur ('s nachts) . .	0.05056	„

Het constant blijven der E. M. K. leverde een waarborg, dat de toestand van het element geene verandering had ondergaan, wat natuurlijk van groot belang is, in verband met de opmerkingen, gemaakt bij de eerste proef.

Teneinde te controleeren, of de evenwichtstoestand bij het einde der proef volkomen bereikt was, werd wederom de electromagnetische roerstroom in werking gelaten, en vastgesteld, dat ook nu geen verandering van eenige beteekenis had plaats gevonden.

Door eene afzonderlijke proef werd vervolgens geconstateerd, dat eene temperatuurverhooging van 0°.02 in den thermostaat eene verschuiving van den meniscus over een afstand van 1.32 mm. in de capillair ten gevolge had.

De totale verschuiving bij 25°.0 van den vloeistofspiegel wordt nu bij de eerste proef, na deze correctie voor den temperatuurinvloed:

$$97.4 + 1.32 = 98.72 \text{ mm.}$$

en bij de tweede:

$$102.4 + 0.66 = 103.06 \text{ mm.}$$

Deze verschuivingen moeten evenredig zijn met de hoeveelheden electriciteit, die in beide gevallen door het D. E. zijn gezonden.

Daar deze hoeveelheden gemeten zijn door het bedrag aan afgescheiden zilver in de coulometers, moet dus de verhouding van die hoeveelheden zilver gelijk zijn aan die der volumeveranderingen.

Berekent men nu het bedrag aan zilver, dat in de 2e bepaling zich heeft afgezet, uit de verhouding der volumeveranderingen in verband met de hoeveelheid zilver uit de eerste bepaling, zoo vindt men daarvoor de waarde:

$$\frac{103.06}{98.72} \times 1.2973 = 1.3543 \text{ gram}$$

terwijl de bepaling 1.3458 gram leverde.

Bij eene vergelijking der beide proeven blijkt de tweede een regelmatiger verloop te hebben gehad, zoodat ik naar aanleiding hiervan meen aan deze bepaling meer waarde te moeten hechten en de daarbij gevonden cijfers als de meest waarschijnlijke aanneem.

Resteert dus nog de bepaling van het volume, dat met 103.06 mm. in de capillair overeenkomt.

De capillair werd nu bij het koperen mofje losgeschroefd en na reiniging met alcohol en aether gedroogd. De buis werd daarna in haar ouden stand teruggebracht, zoodat het nulpunt wederom op dezelfde plaats kwam, als bij de proef. Daar de grootste verschuiving, n.l. die in de 2e proef, 103.06 mm. bedroeg, werd uit de capillair juist dat stuk gesneden, waarover zich de vloeistofspiegel had verplaatst.

Met behulp van een persballon werd nu een kolom dubbel gedistilleerd kwik in de capillair gebracht. Daarna bepaalde ik door uitwegen met kwik het volume van dit gedeelte. Deze wijze van behandeling heeft een dubbel voordeel: in de eerste plaats is men nu onafhankelijk van de fouten in de verdeeling van de meetlat en in de tweede plaats heeft het niet-cylindrisch zijn van de capillair geen invloed. Men bepaalt op deze wijze direct het volume, dat men wil kennen.

De eerste bepaling werd verricht bij eene temperatuur van 20°.4 terwijl de lengte van de kwikkolom 101.2 mm. bedroeg.

Gewicht capillair + kwik. .	17.8574	gram
Gewicht capillair	17.5830	„
Gewicht kwik	0.2744	gram

De tweede bepaling geschiedde bij dezelfde temperatuur met een kwikkolom van 65.1 mm. lengte.

Gewicht capillair + kwik . .	17.7596	gram
Gewicht capillair	17.5830	„
Gewicht kwik	0.1766	gram

Berekent men uit deze laatste waarden het gewicht van een kwikkolom van 101.2 mm. lengte, dan vindt men

$$\frac{101.2}{65.1} \times 0.1766 = 0.2745 \text{ gram}$$

zoodat beide bepalingen zeer goed overeenstemmen.

Uit de waarden voor het spec. gewicht van kwik:[1])

$$13.5462\ ^{20}/_{4}$$

$$\text{en } 13.5217\ ^{30}/_{4}$$

vinden wij:

$$13.5452\ ^{20\cdot1}/_{4}.$$

Het volume der capillair over een lengte van 103.06 mm. bedraagt nu bij 20°.4

$$\frac{103.06}{101.2} \times \frac{0.2744}{13.5452} = 0.0206 \text{ cc.}$$

Het onttrekken van 1 gramaequivalent cadmium zal dus eene volumeverandering van

$$\frac{107.93}{1.3458} \times 0.0206 = \mathbf{1.654} \text{ cc.}$$

ten gevolge hebben.

De beschreven proeven met het D. E. hebben dus tot resultaat, dat het toevoegen van 1 gramaequivalent cadmium aan een 12.5 gew. % amalgaam bij 25°.0 gepaard gaat met eene volumeafname van **1.654** cc. Onze eerste methode leverde daarvoor **1.658** cc. De overeenstemming laat blijkbaar niets te wenschen over.

B. Bepaling van $\frac{dE.}{d\pi.}$

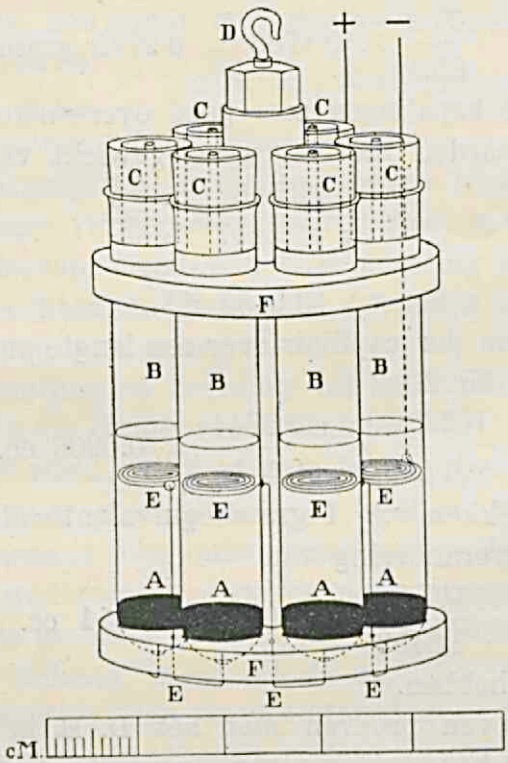
Om nu den invloed van den druk op de E. M. K. van

[1]) Landolt en Börnstein, Phys. Chem. Tabellen. 2 Auflage, pag. 41, Berlin, 1905.

het besproken element te leeren kennen, werd dit op de volgende wijze geconstrueerd.

Een aan de onderzijde gesloten buisje B (zie figuur 14, waarin het apparaatje in de natuurlijke grootte is voorgesteld) van 5 cm. lengte en 0.9 cm. diameter is aan het benedeneinde voorzien van een ingesmolten platinadraad. Twee centimeter daarboven bevindt zich een horizontaal opgerolde platina spiraal, waarvan een uiteinde door den zijwand van

FIG. 14.



het buisje is gesmolten. Een zestal dezer apparaatjes werden aldus gemaakt en daarna grondig gereinigd. Hiervoor werd gebruik gemaakt van koningswater, ten einde de platina spiraaltjes te etsen. Vervolgens werden deze langs den zijwand van het buisje opgebogen; door middel van een trechter met langen steel bracht men stukjes 12.5 gew. % Cd-amalgaam in elk der buisjes. De buisjes plaatste men daarna in een bekerglas met kokend water, ten einde het amalgaam te doen smelten; vervolgens werden zij langzaam gekoeld.

Het amalgaam (A) was nu eene vaste massa geworden. De spiraaltjes werden na deze operatie in hun oorspronkelijken, horizontalen stand teruggebracht en de buisjes aangevuld met eene oplossing van cadmiumsulfaat van willekeurige concentratie. Wij gebruikten eene oplossing, die ± dubbel moleculair-normaal was. De stopjes C bestaan uit glazen capillairen, die met behulp van gummibuisjes in de vaatjes B sluitend waren gemaakt.

De zes elementjes werden nu achter elkaar geschakeld, zoodat de platina spiraal van het eene verbonden werd met den platinadraad, welke met het amalgaam van het volgende element in verbinding stond. Een stroom van 1 mA. werd door deze rij gezonden, zoodanig, dat de richting van den stroom in de elementjes was van het amalgaam naar de platina spiraal. Dientengevolge werd op de spiraal een laagje cadmium gevormd, dat, afhankelijk van de stroomdichtheid, zich in fraai kristallijnen, dan wel in zwammigen vorm afzet.

Dat de E. M. K. van zulk een element geheel onafhankelijk is van dien vorm, blijkt voldoende uit Tabel 2 op pag. 32.

Gedurende 18 uur zond men dezen stroom door de rij elementen; vervolgens werden deze losgekoppeld en elk voor zich geplaatst in den oliethermostaat (Fig. 4), welke op 25°.0 gehouden werd.

Volkomen in overeenstemming met de opgaaf van HULETT bleek mij, dat de E. M. K. van de aldus gevormde elementen, zich eerst na eenige dagen constant instelt.

De elementjes waren geformeerd 10 Nov. '08 en daarna in den thermostaat op 25°.0 gebracht. Tabel 10 geeft nu de waarde der E. M. K. van elk der elementjes. Hieruit blijkt, dat na 8 dagen de E. M. K. constant geworden was en eene waarde heeft, welke in goede overeenstemming is met die, welke door HULETT voor deze cellen is gevonden. [1])

[1]) Zie tabel 2, pg. 32.

TABEL 10.

TEMPERATUUR 25°.0.

Nummer v. d. cel.	12 Nov.	13 Nov.	14 Nov.	15 Nov.	16 Nov.	17 Nov.	19 Nov.	20 Nov.
1	0.05156	0.05105	0.05084	0.05078	0.05070	0.05065	0.05052	0.05052
2	0.05143	0.05099	0.05082	0.05076	0.05068	0.05067	0.05054	0.05056
3	0.05154	0.05103	0.05084	0.05076	0.05070	0.05067	0.05056	0.05058
4	0.05151	0.05099	0.05082	0.05076	0.05070	0.05067	0.05056	0.05056
5	0.05162	0.05113	0.05090	0.05084	0.05074	0.05070	0.05058	0.05058
6 [1])	0.05078	0.05088	0.05071	0.05067	0.05060	0.05063	0.05052	0.05052

Deze zes cellen, die elk voor zich de juiste E. M. K. bezaten, werden nu achter elkaar tot eene batterij geformeerd. Daartoe werden zij uit den thermostaat genomen en geplaatst in een daarvoor vervaardigd ebonieten rekje (zie fig. 14). Dit rekje bestaat uit twee horizontale schijven F F, die elk van zes cirkelvormige gaten zijn voorzien. De beide horizontale platen zijn verbonden door een verticale ebonieten staaf, die van boven voorzien is van een koperen dopje, dat een haak D draagt.

Nadat de zes elementjes aldus in het rekje geplaatst waren, werden zij met elkaar verbonden en wel zoodanig, dat de platina spiraal van het eerste in contact kwam met het amalgaam van het tweede, en zoo vervolgens.

Dit geschiedde met behulp van dunne, zeer bewegelijke koperen draadjes E E, die aan de platinadraden gesoldeerd werden.

In de ebonieten plaat F waren zes fijne gaatjes geboord, zoodat de koperen draadjes zich daar doorheen lieten trekken. Op deze wijze werd kortsluiting tusschen de draden buitengesloten. Twee dikkere koperdraden gingen vervolgens van de twee eindpolen door het bovenstuk F en dienden als polen van de geheele batterij.

De E. M. K. van deze combinatie is nu de zesvoudige van ieder der cellen geworden en dientengevolge zal de verandering, die de E. M. K. tengevolge van den druk

[1]) Deze cel was later in elkaar gezet, dan de overige cellen.

ondergaat, ook zesmaal zoo groot zijn. Het behoeft geen betoog, dat op deze wijze de waarnemingsfouten aanmerkelijk geringer worden.

De batterij werd nu, door middel van den haak D opgehangen aan een zijden draadje, dat bevestigd was aan den knop D' van het sluitstuk van de compressiebom (zie fig. 6). Daarna werden de pooldraden verbonden met de knoppen C' en E' en de geheele batterij in de compressiebom nedergelaten. Gedurende geruimen tijd bevond deze zich reeds in den thermostaat, welke met groote zorg op 25°.0 werd gehouden.

Door voorzichtig pompen met de perspomp vulde ik nu de ruimte N geheel met olie, zonder dat de olie samengeperst werd. Vervolgens vulde men den thermostaat met olie van 25°.0 bij, totdat de geheele C. B. tot aan de poolknoppen ondergedompeld was. De poolknop C werd nu door een geisoleerden dikken geleiddraad verbonden met de stang R R_1 van den thermostaat, waarin de normaalelementen hangen (zie fig. 4), terwijl de andere poolknop E, die verbonden is met de negatieve pool van de batterij, door middel van een geleiddraad in verbinding werd gebracht met een der kwikbakjes ter zijde van de goot H H. Met behulp van het ijzeren haakje C kon dus ook het in de C. B. aanwezige element zeer gemakkelijk in de combinatie van Poggendorff-du Bois-Reymond worden geschakeld.

Nadat de batterij eenige uren in de C. B. geweest was, werd de E. M. K. bepaald. De daarvoor gevonden waarde en ook die, welke dien zelfden avond en den volgenden morgen bepaald werd, was:

20 Nov. '08 te 5 u. 30 . . .	0.30495	V.
te 11 u. 30 (av.). .	0.30319	„
21 Nov. '08 te 9 u. 10 . . .	0.30307	„

Deelen wij deze laatste waarde door zes, zoo vinden wij voor de E. M. K. van eene enkele cel de waarde: 0.05051 V., die in goede overeenstemming is met die, welke Hulett daarvoor geeft.

Te 12.45 werd de E. M. K. van de batterij nog voor het laatst bij 1 atm.druk opgemeten; de waarde was toen **0.30315** V.

Nu werd met behulp van de perspomp de olie in de C. B. tot 250 atmosfeeren opgeperst en daarna de kraan C (zie fig. 5) gesloten. Door middel van het rad hield men de drukking met groote nauwkeurigheid constant.

Reeds dadelijk bleek, dat de E. M. K. aanmerkelijk toegenomen was. Ten einde nu te constateeren, wanneer deze haar eindtoestand had bereikt, werd *telkens na vijf minuten de E. M. K. gemeten.* Dit was reeds daarom noodzakelijk, omdat ten gevolge der compressie warmteontwikkeling intreedt en de temperatuurcoëfficiënt van onze cel volgens de metingen van HULETT — 0.000244 $\frac{\text{volt}}{\text{graad}}$ bedraagt.

In verband hiermede was eene voorafgaande studie van den loop der temperatuur in de C. B. na de compressie niet noodzakelijk, daar wij in ieder geval den evenwichtstoestand moesten afwachten. Deze studie is dan ook eerst later ondernomen, gelijk zal blijken in het hoofdstuk, waarin de invloed van hoogen druk op oplosbaarheid zal worden behandeld.

De volgende tabel geeft aan het verloop der E. M. K. (in Volts), totdat de eindtoestand was bereikt.

TABEL 11.

250 ATM. TEMP. 25°.0.

12 u. 55	0.30461
1 u. 00	0.30518
1 u. 05	0.30537
1 u. 10	0.30554
1 u. 15	0.30565
1 u. 20	0.30580
1 u. 25	0.30584
1 u. 30	0.30593
1 u. 35	0 30593
1 u. 40	0.30597
1 u. 45	0.30599
1 u. 50	0.30599
1 u. 55	0.30599
2 u. 00	0.30599

Nadat gedurende 20 minuten de E. M. K. niet meer

veranderd was, werd deze waarde **0.30599** V. gearresteerd, als behoorende bij den druk 250 atmosfeeren.

Uit deze bepaling blijkt reeds aanstonds de noodzakelijkheid geruimen tijd te wachten, voor dat men de definitieve waarde der E. M. K. mag vaststellen.

Deze opmerking is van groot gewicht in verband met de waarden, door RAMSEY bepaald. [1]) Het is duidelijk, dat zijne waarden, die òf onmiddellijk, òf na „a few minutes" vastgesteld zijn, aanmerkelijk van de juiste moeten verschillen.

De batterij werd nu onder den druk van 500 atmosfeeren gebracht. Daartoe werd eerst de cylinder van de oliepers-pomp door middel van het rad teruggeschroefd, zoodat de drukking van 250 atmosfeeren langzaam werd weggenomen. Dit was noodzakelijk, omdat gedurende het verloop van de vorige bepaling de geheele cylinder successievelijk door het rad in de olie was geperst, om de drukking constant te houden. Vervolgens werd de kraan weer geopend en met behulp van den stalen zwengel de olie tot 250 atmosfeeren gecomprimeerd. Na het sluiten der kraan werd met het rad de olie tot 500 atmosfeeren samengeperst. Dit geschiedde te 2 u. 05. De E. M. K. werden nu weder bepaald en gaven de volgende waarden:

TABEL 12.

500 ATM. TEMP. 25°.0.

2 u. 20	0.30799 V.
2 u. 30	0.30853 „
2 u. 40	0.30864 „
2 u. 45	0.30877 „
2 u. 50	0.30885 „
2 u. 55	0.30887 „
3 u. 00	0.30886 „
3 u. 05	0.30886 „
3 u. 10	0.30887 „
3 u 15	0.30886 „

zoodat als eindwaarde gearresteerd werd **0.30886** V.

Op de zoo juist beschreven wijze werd nu de batterij onder den druk van 750 atmosfeeren gebracht. Dit geschiedde te 3.17. De hierhij behoorende waarden zijn:

[1]) Zie pag. 12.

TABEL 13.

750 Atm. Temp. 25°.0.

3 u. 30	0.31081 V.
3 u. 40	0.31131 „
3 u. 50	0.31156 „
3 u. 55	0.31166 „
4 u. 00	0.31167 „
4 u. 05	0.31171 „
4 u. 10	0.31175 „
4 u. 15	0.31175 „
4 u. 25	0.31175 „
4 u. 25	0.31175 „

Dit geeft dus als resultaat voor de E. M. K. der batterij onder 750 atmosfeeren druk de waarde: **0.31175** V.

Te 4.30 werd de drukking op 1000 atmosfeeren gebracht.

TABEL 14.

1000 Atm. Temp. 25°.0.

4 u. 40	0.31356 V.
4 u. 50	0.31408 „
5 u. 00	0.31440 „
5 u. 10	0.31454 „
5 u. 15	0.31458 „
5 u. 20	0.31457 „
5 u. 25	0.31465 „
5 u. 30	0.31467 „
5 u. 35	0.31469 „
5 u. 40	0.31469 „
5 u. 45	0.31469 „
5 u. 50	0.31469 „

Deze waarde werd dus wederom als eindwaarde beschouwd **0.31469** V.

Door terugschroeven van het rad van de perspomp werd de drukking nu langzaam verminderd en ten slotte geheel weggenomen door het openen der kraan B, waardoor de olie kan wegvloeien.

De batterij werd in de C. B. gelaten en bij gewone drukking wederom gemeten. Deze bepalingen gaven de volgende waarden:

21 Nov.	6 uur	0.30798 V.
	8 uur	0.30319 „
	12.30 nacht.	0.30314 „
22 Nov.	. . . . .	0.30311 „
24 Nov.	. . . . .	0.30319 „

Hieruit blijkt dus, dat de batterij zich spoedig weder herstelt en de normale waarde bij gewone drukking aanneemt.

Vatten wij de gevonden cijfers in een tabelletje samen:

TABEL 15.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atmosfeeren.	E. M. K. der Batterij in Volts.	$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ per cel.	$\frac{dE}{d\pi}$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ per cel.
0 [1]	0.30315		
250	0.30599	0.00000189	0.00000189
500	0.30886	0.00000190	0.00000191
750	0.31175	0.00000191	0.00000192
1000	0.31469	0.00000192	0.00000196

Bij de berekening van $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0$ is de E. M. K. bij den druk nul als grondslag aangenomen, terwijl $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)$ uit de verandering der E. M. K. in de achtereenvolgende drukintervallen van 250 atm. is berekend.

Ter contrôle van deze bepalingen werd eene nieuwe batterij op volkomen gelijke wijze als de vorige geformeerd. Nadat dus de elementjes gedurende eenigen tijd elk afzonderlijk opgemeten waren, werden zij in het beschreven ebonieten standaardje achter elkaar geschakeld. De waarde der E. M. K. van elk dier elementjes was toen:

Cel 1 0.05053 V.
„ 2 0.05059 „
„ 3 0.05053 „
„ 4 0.05057 „
„ 5 0.05059 „
„ 6 0.05052 „

De batterij werd nu in de C. B. gebracht, de olie bijgevuld en de poolknoppen verbonden met het meetapparaat.

Aldus werd voor de E. M. K. der batterij bij 1 atm. druk de volgende waarde bepaald:

[1] Streng genomen zou dit natuurlijk 1 atm. moeten luiden.

8 December '08 . . . . . 0.30334 V.
9 December 7 u. 15 n.m. . . . 0.30336

Te 7 u. 25 werd de batterij geperst op 250 atmosfeeren, terwijl men daarna iedere vijf minuten de E. M. K. bepaalde, totdat het evenwicht was ingetreden.

Daar de uitvoerige beschrijving van deze bepalingen reeds bij de vorige proef heeft plaats gehad, meen ik te kunnen volstaan met hier de eindresultaten in eene tabel te vereenigen. Deze geeft dus aan de waarden der E. M. K. bij de daarbij vermelde drukkingen, nadat het evenwicht volkomen was ingetreden.

TABEL 16.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atmosfeeren	E. M. K. der Batterij in Volts	$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ per cel	$\frac{dE}{d\pi}$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ per cel
0	0.30336		
		0.00000189	0.00000189
250	0.30620	0.00000190	0.00000191
500	0.30906	0 00000192	0.00000196
750	0.31200	0.00000195	0.00000205
1000	0.31508		

Daar de gemeten E. M. K. onafhankelijk moet zijn van de concentratie van den electrolyt in onze cel [1]), werd eene derde bepaling uitgevoerd met eene bij 25°.0 verzadigde $CdSO_4.8/3aq$-oplossing als geleidende vloeistof.

Het resultaat dezer bepalingen wordt gegeven in Tabel 17.

TABEL 17.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atmosfeeren.	E. M. K. der Batterij in Volts.	$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ per cel.	$\frac{dE}{d\pi}$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ per cel.
0	0.30258		
		0.00000198	0.00000198
250	0.30556	0.00000196	0.00000193
500	0.30846	0.00000196	0.00000195
750	0.31139	0.00000196	0.00000197
1000	0.31435		

[1]) RICHARDS en LEWIS, Zeitschr. f. physikal. Chem. **28**, 1 (1899).

Tabel 18 bevat nu een overzicht van de waarden van $\frac{dE}{d\pi}$, die in de drie beschreven proeven waren gevonden.

Daar $\left(\frac{dv}{de}\right)_{T.\ p.}$ (zie pg. 2) bij 1 atm. druk werd bepaald, ligt het voor de hand als waarden voor $\frac{dE}{d\pi}$ in onze vergelijking $-\left(\frac{dE}{dp}\right)_{T.\ e.} = \left(\frac{dv}{de}\right)_{T.\ p.}$ die te nemen, welke uit de gemeten waarden $\frac{dE}{d\pi}$ [niet uit $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_0$] worden afgeleid.

TABEL 18.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atmosfeeren	$\frac{dE}{d\pi}$ eerste bep.	$\frac{dE}{d\pi}$ tweede bep.	$\frac{dE}{d\pi}$ derde bep.
250	1.89×10^{-6}	1.89×10^{-6}	1.98×10^{-6}
500	1.91×10^{-6}	1.91×10^{-6}	1.93×10^{-6}
750	1.92×10^{-6}	1.96×10^{-6}	1.95×10^{-6}
1000	1.96×10^{-6}	2.05×10^{-6}	1.97×10^{-6}

Als gemiddelde van al deze bepalingen volgt hieruit:

$$\frac{dE}{d\pi} = \mathbf{1.94} \times 10^{-6} \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$$

Uit de gegevens dezer tabel mogen wij dus deze conclusie trekken:

De verandering der E. M. K. van de onderzochte cel is evenredig met de verandering van den daarop uitgeoefenden druk.

C. Toetsing der uitdrukking $E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$

Ten einde de juistheid dezer uitdrukking aan de boven verkregen gegevens der proef te kunnen toetsen, moeten wij hare beide leden in dezelfde maat uitdrukken. Wordt $E_\pi - E_0$ in volts uitgedrukt, en overwegen [1]) wij, dat

[1]) NERNST, Zeitschr. f. Electrochem. **10**, 629 en 882 (1904).

1 Literatmosfeer = 101.34 volt coulomb, zoo gaat deze vergel. over in:

$$E_{\pi} - E_{0} = 1.05 \times 10^{-3}\ \pi\ (v_1 - v_2)\ 10^{-3}\ \text{Volt.}$$

waarin π in atmosfeeren en $v_1 - v_2$ in cc. is uitgedrukt.

Voeren wij nu voor $v_1 - v_2$ de waarden in, welke verkregen zijn in de boven beschreven proeven.

Bij de eerste methode verkregen wij als volumeverandering bij de onttrekking van 1 gramaequivalent Cd aan het 12.5 gew. % Cd-amalgaam de waarde 1.658 cc. en bij de tweede methode met het D. E. de waarde 1.654 c.c. Het gemiddelde van deze waarden is 1.656 cc.

Voor de verandering van de E. M. K. bij drukverandering van 1 atmosfeer volgt dus uit bovenstaande vergel.

$$E_{\pi} - E_{0} = 1.05 \times 10^{-3} \times 1.656 \times 10^{-3} = \mathbf{1.74} \times 10^{-6}\ \text{V.}$$

terwijl uit de directe waarneming de waarde $\mathbf{1.94} \times 10^{-6}$ V. gevonden werd.

Overweegt men, dat bij de berekening van de waarde 1.74×10^{-6} V. niet in aanmerking is genomen het verschil in samendrukbaarheid tusschen het cadmiumamalgaam en het metallisch cadmium zelf, welke laatste grootheid volgens de onderzoekingen van KAHLBAUM, ROTH en SIEDLER [1]) in het onderzochte drukinterval gelijk nul mag worden gesteld, dan is de overeenstemming tusschen de berekende en de experimenteel gevonden waarde van $E_{\pi} - E_{0}$ inderdaad als zeer bevredigend te beschouwen.

---

[1]) Zie noot 1 pg. 10.

HOOFDSTUK IV.

Mechanisme van het WESTON-Normaal-Element.

Berekening van $v_1 - v_2$.

Indien de bovengenoemde cel zelf stroom levert en 96540 coulombs door het element gaan, spelen zich de volgende reacties af:

1. Een gramaequivalent Cd wordt onttrokken aan het 12.5 gew. % Cd-amalgaam.
2. Dit gramaequivalent Cd gaat in oplossing en verbindt zich met de benoodigde hoeveelheid SO_4-ionen tot $CdSO_4$.
3. Dit gramaequivalent $CdSO_4$ hydrateert zich tot $CdSO_4.8/3aq$. ten koste van eene correspondeerende hoeveelheid water, die het aan de verzadigde cadmiumsulfaatoplossing onttrekt, terwijl eene nauwkeurig berekenbare (zie pg. 91) hoeveelheid $CdSO_4.8/3aq$ uitkristalliseert.
4. Een gramaequivalent mercurosulfaat wordt ontleed.
5. Een gramaequivalent kwik wordt gevormd.

De totale volumeverandering, die bij stroomdoorgang van 96540 Coulombs optreedt, zal dus gelijk zijn aan de som der volumeveranderingen, die tengevolge van de bovenstaande reacties plaats grijpen.

Beschouwen wij thans deze verschillende volumeveranderingen eens van naderbij.

Ad 1. Wat deze reactie betreft, zoo is de hierop betrekking hebbende grootheid uitvoerig bestudeerd in het voorafgaande Hoofdstuk. Immers, de volumeverandering tengevolge van stroomdoorgang van 96540 Coulombs in de cel: Cd-cadmiumsulfaatoplossing-Cadmiumamalgaam (12.5 gew. %) representeert de verandering, die het volume van

het systeem ondergaat, wanneer er 1 gramaequivalent metallisch cadmium oplost in een 12.5 gew. % cadmium-amalgaam, eene grootheid dus, die, op het teeken na, juist de door ons gezochte voorstelt.

Ad. 2. Het verdwijnen van 1 gramaequivalent Cd heeft eene volumeverandering tengevolge, die gegeven wordt door het quotiënt van aequivalentgewicht en specifiek gewicht. Daar dit laatste zoowel eene functie is van de temperatuur als van den druk, zou men bij de verschillende drukkingen ook het spec. gew. van Cd moeten bepalen. Uit de onderzoekingen van KAHLBAUM, ROTH en SIEDLER [1]) is echter gebleken, dat zelfs bij drukkingen van ± 10.000 atmosfeeren deze grootheid bij het cadmium niet verandert, gelijk het volgende tabelletje doet zien.

TABEL 19.

SPEC. GEW. $S\,\frac{20°}{4°}$

Niet geperst metaal.	Geperst metaal.
8.64884	8.64771
8.64754	8.64761

Wij hebben daarom slechts onder gewone drukking en bij 25°.0 het spec. gew. bepaald (zie pg. 87).

Ad. 3. Indien in een element, dat als „Bodenkörper" een hydraat bevat, tengevolge van stroomdoorgang een aequivalent anhydrid wordt gevormd, zoo kan dit niet als zoodanig blijven bestaan, maar zal zich in het corresponderende hydraat omzetten. Dientengevolge zal het aan de oplossing een bepaald bedrag water onttrekken.

Deze wateronttrekking heeft nu in het geval van $CdSO_4$. 8/3aq plaats, volgens deze vgl.:

$$CdSO_4 + \frac{8/3}{A - 8/3}\,(CdSO_4.AH_2O) = \frac{A}{A - 8/3}\,CdSO_4 8/3H_2O.$$ [2])

[1]) Zie noot 1 pg. 10.

[2]) ERNST COHEN, Zeitschr. f. Physikal. Chem. 34, 62 (1900).

Hierin is A het aantal molen water, dat zich, bij de gegeven temperatuur en den gegeven druk in de verzadigde oplossing van $CdSO_4.8/3H_2O$, naast 1 mol $CdSO_4$ bevindt.

Daar de oplossing echter verzadigd is, zal deze waterontrekking tengevolge hebben, dat de hoeveelheid $\frac{A}{A - 8/3}$ $CdSO_4.8/3H_2O$ zich als zout op den bodem afzet.

Om nu de daarmede gepaard gaande volumeveranderingen te leeren kennen, moet men dus in bovenstaande vergelijking de waarde voor A substitueeren. Deze grootheid vindt men uit eene eenvoudige oplosbaarheidsbepaling bij de betreffende temperatuur, indien het element bij gewonen druk arbeidt. In ons geval moet echter rekening worden gehouden met het feit, dat *de oplosbaarheid van stoffen eene drukfunctie is.* Wij moeten dus van het $CdSO_4.8/3aq$ de oplosbaarheid bepalen bij 25°.0 en bij de verschillende drukkingen, bij welke $v_1 - v_2$ moet worden berekend.

Het volgende Hoofdstuk is nu gewijd aan deze quaestie, die ook met betrekking tot de studie der P. T. X. diagrammen voor stoffen in 't algemeen van gewicht is.

Ad 4 en 5. De berekening van deze volumeveranderingen geschiedt op analoge wijze, als sub 2 besproken. (Zie pg. 68).

HOOFDSTUK V.

De nauwkeurige bepaling van oplosbaarheden onder hoogen druk.

Het bepalen der verandering, die de oplosbaarheid van stoffen door hoogen druk ondergaat, is een probleem, dat nog slechts zeer weinig bestudeerd is, wegens het ontbreken van eene bruikbare methode.

De onderzoekingen van FAVRE,[1]) MOELLER,[2]) SORBY,[3]) BRAUN,[4]) zijn eensdeels slechts van qualitatieven aard of hebben, in zooverre zij quantitatief zijn verricht, slechts historische waarde, wegens het onvoldoende kennen van de temperatuur en den druk, waarbij werd gewerkt.

Daarenboven geven deze bepalingen geen enkele garantie, dat de verzadigingstoestand was bereikt.

ED. VON STACKELBERG[5]) heeft belangrijke verbeteringen in de methode aangebracht, maar ook zijne resultaten verdienen weinig vertrouwen. Dit blijkt duidelijk, waar hij zelf zegt:[6])

„Es bleiben bei diesem Verfahren immerhin noch wesentliche Mängel bestehen. Die fühlbarste Unbequemlichkeit ist das Fehlen eines Einblicks in den Verlauf des Versuches, eines Kriteriums für seine Beendigung. Nicht nur, dass eine Verletzung des Steigrohrs und Eintreten von Wasser aus der Pumpe, sowie andere grobe Störungen erst bei

---

[1]) C. R. **51**, 287 (1860).
[2]) Pogg. Ann. **117**, 386 (1862).
[3]) Proc. Roy. Soc. **12**, 538 (1863); Phil. Mag. [4] **27**, 145 (1864).
[4]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. **1**, 259 (1887); Wied. Ann. **30**, 250 (1887).
[5]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. **20**, 337 (1896).
[6]) l.c.: pg. 351.

der Berechnung der Analysen entdeckt wurden, sondern es konnte überhaupt weder die Einstellung in das Sättigungsgleichgewicht, noch das vollständige Absetzen der suspendierten Krystalle met Sicherheit als beendet angenommen werden. Ferner verstrich beim Entnehmen der Probe mehr oder weniger an Zeit, während welcher sich Verschiebungen zum neuen, dem normalen Druck entsprechenden Gleichgewichtszustande vollzogen. Wenn auch die in diesem Moment entstehenden Krystallflocken nicht so schnell sich absetzen konnten, so verhinderten doch derartige Trübungen, ebenso wie das Perlen absorbierter Luft, die noch vom Durchrühren aufgeschlemmten oder von den Wänden herabgefallenen Krystalle in der Probe wahrzunehmen.

Es gelang auch nicht die Zeit zwischen dem Sinken des Druckes und der Abtrennung einer Probe dadurch abzukürzen, dass man mit einem Rest des Ueberdruckes einige Kubikcentimeter der Lösung durch die seitlich austretende Öffnung herausschleudern liess, da gleichzeitig immer ungelöste Krystalle mitgerissen wurden. Dabei geriet auch das Quecksilber unvermeidlicher Weise in den unteren Teil des verlöteten Druckcylinders."

Andere bepalingen zijn op dit gebied niet uitgevoerd, zoodat in de allereerste plaats eene methode moest worden uitgewerkt, die de boven beschreven fouten niet bezat.

De eischen, die men hierbij moet stellen, zijn deze:

1°. eene juiste kennis van de temperatuur en den druk, bij welke de bepaling geschiedt;

2°. de mogelijkheid eene roerinrichting te gebruiken, zoodat de verzadigingstoestand spoedig kon worden bereikt;

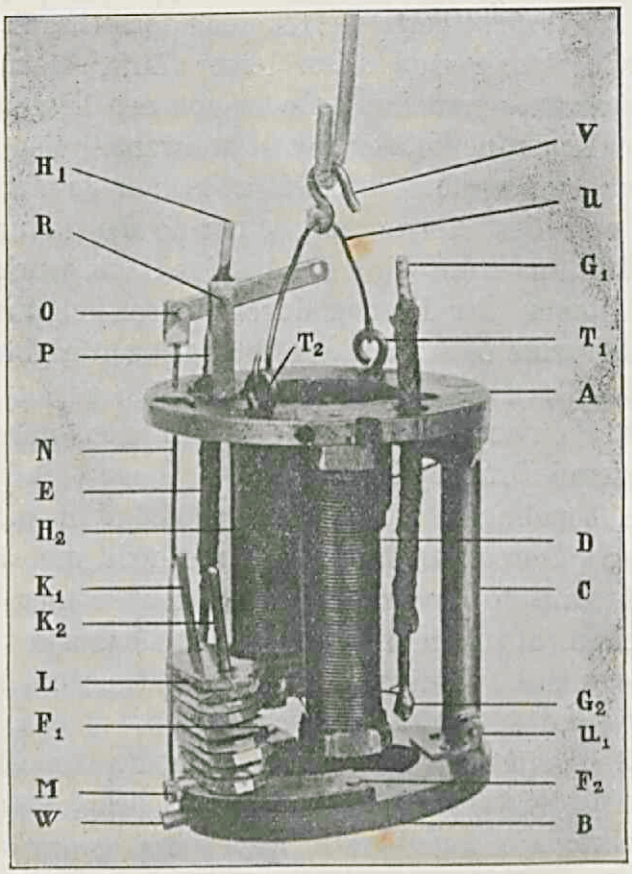
3°. het beschikken over eene inrichting, waardoor het mogelijk wordt, de verkregen verzadigde vloeistof uit het drukapparaat te verwijderen, zonder dat de onder druk bereikte verzadigingstoestand verandert.

Ik meen aan deze eischen te hebben voldaan door gebruik te maken van het volgende apparaat, dat in ware grootte in fig. 15 is afgebeeld. Bij de constructie had ik veel te danken aan de intelligente hulp van den Heer J. W. DE GROOT.

a. Het electromagnetisch Schudapparaat.

Op een ijzeren ring A zijn twee koperen staven D en E geklonken. Een geïsoleerde koperdraad is in 6 windingen om de staaf D gespoeld en vervolgens in een gelijk aantal lagen om de staaf E. De uiteinden van dezen draad, die 12 M. lang is, waren verbonden met twee geïsoleerde koperen

Fig. 15.



geleiddraden G_1 G_2 en H_1 H_2, die door den ijzeren ring A gebracht waren. Op deze wijze vormden de staven D en E met den ijzeren ring A een electromagneet. Deze werkte op een ijzeren anker F_1 F_2, dat zich bevindt op een ebonieten ring B.

De ring B is met een scharnier U_1 verbonden aan een koperen staaf C, die ook aan den ring A is bevestigd.

Wordt het anker nu door den electromagneet aangetrokken, zoo zal de ring B in horizontalen stand komen, terwijl deze weer naar beneden valt, zoodra de stroom in den electromagneet wordt afgebroken. Wordt deze stroom nu afwisselend gesloten en afgebroken, dan zal het punt M eene op- en neergaande beweging uitvoeren. Deze beweging wordt door een systeem van hefboomen en scharnieren overgebracht naar het einde van een koperen staaf O R, die om het punt R draaibaar is.

Om te voorkomen, dat de ring B door zijne zwaarte te ver zou doorvallen, bevindt zich op de stang N een blokje, dat tegen den ring A stuit en zoo belet, dat de ring B verder doorzakt. Aan het oogje op het einde van O R wordt een vlechtwerk van platinadraad bevestigd, dat in ware grootte in fig. 16 is afgebeeld. Dit vlechtwerk, dat bekleed kan worden met een zeer dun linnen omhulsel en zoodoende daarmede een soort korfje vormt, is dus door de werking van den electromagneet in voortdurende op- en neergaande beweging en kan dienst doen als roerapparaat tijdens de oplosbaarheidsbepaling. Het korfje bevindt zich in een glazen vat, dat juist past tusschen de ringen A en B van het beschreven apparaat. In dit vat brengt men de vloeistof, die in onderzoek is. Het geheele apparaat kan door middel van een ijzeren beugeltje U en een koperen haak V opgehangen worden aan de onderzijde van het sluitstuk van de compressiebom.

Fig. 16.



Voor het bepalen van de oplosbaarheid van eene stof bij bepaalde temperatuur (b.v. 25°.0) en bepaalden druk (b.v. bij 1000 atm.) gaat men nu aldus te werk:

Het platina lichaampje wordt omkleed met een goed sluitend linnen omhulsel, dat daarop met behulp van dun, stevig garen wordt bevestigd. Men vult het korfje met het fijn gepoederde zout en bevochtigt dit met eene bij 25° verzadigde oplossing daarvan, zoodat het korfje geheel daarmede gedrenkt is. Vervolgens wordt het omhulsel dichtgebonden.

Het korfje wordt opgehangen aan het oogje van den hefboom OR en het glazen vat gevuld met eene bij 25° ongeveer verzadigde oplossing van het zout. Men brengt het korfje nu in evenwicht door het plaatsen van tegenwichtjes op den ebonieten ring B. Daartoe bevinden zich op het anker F_1 F_2 twee koperen stiften K_1 K_2, die een aantal looden plaatjes L kunnen dragen. Zijn deze plaatjes ongeveer even zwaar als het gewicht van het korfje, gevuld met stof, zoo behoeft de electromagneet slechts weinig arbeid te verrichten om de gewenschte op- en neergaande bewegingen te volvoeren.

Thans wordt het geheele apparaat door middel van den haak V opgehangen aan een zijden koordje, dat bevestigd is aan de onderzijde van het sluitstuk van de C. B. De pooldraden H_1 H_2 en G_1 G_2 worden met dunne, bewegelijke koperdraadjes gesoldeerd aan de poolknoppen P' en D' van de C. B. en vervolgens wordt het apparaatje op de bekende wijze in de bom opgesloten.

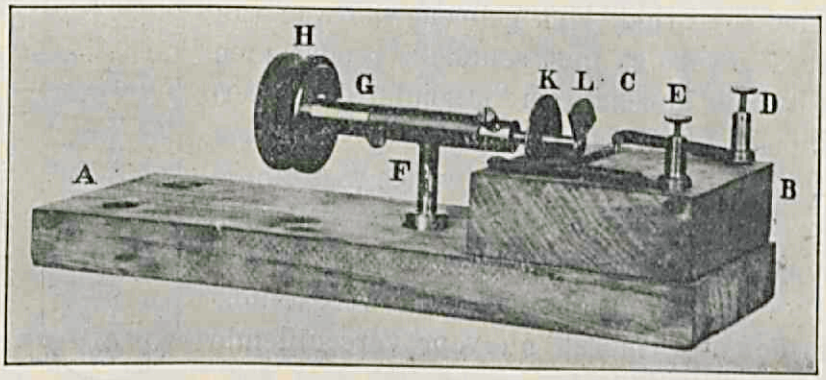
De electromagnetische roerstroom, die door de knoppen D en P toegevoerd kan worden, werd geleverd door eene batterij van 4 groote accumulatoren. De stroomsterkte kon worden geregeld met behulp van een weerstand, die zich, evenals een ampèremeter, in den stroomloop bevond. Om de benoodigde, intermitteerende stroomverbrekingen te verkrijgen, werd gebruik gemaakt van het volgende, voor dit doel speciaal vervaardigde apparaat.

Op een houten blok A (zie fig. 17) is een statiefje F gemonteerd, dat eene horizontaal geplaatste as G draagt. Aan het eene uiteinde hiervan bevindt zich een schijfje H, dat door een drijfriem verbonden kan worden met de as van een kleinen heeteluchtmotor. Aan het andere einde der as G bevindt zich een koperen schijf K, die voor een gedeelte gedompeld is in een kwikgootje in het blok B. De koperen schijf K is door een koperen asje met een koperen plaat L verbonden, die sectorvormig uitgesneden is.

Deze sector L heeft ongeveer $^1/_3$ van het oppervlak van de schijf K. Wordt de schijf H gedraaid, zoo strijkt L ook door een kwikgootje C, dat zich naast het eerste

bevindt. Deze twee, van elkaar gescheiden kwikgootjes zijn nu verbonden met de twee poolknoppen D en E. Het apparaat wordt door deze twee knoppen in den stroom geschakeld, die de electromagnetische roering te weeg zal brengen. Bevindt de sector L zich nu in zoodanigen stand, dat hij met de kwikgoot C in verbinding is, zoo zal de stroom van de knop D via de goot C en den sector L naar de tweede kwikgoot en vervolgens naar den knop E gaan en dus gesloten zijn. Draait de sector L verder, dan treedt hij uit de kwikgoot en verbreekt dientengevolge het contact. Het aantal onderbrekingen werd nauwkeurig geregeld door de snelheid van den motor constant te houden.

Fig. 17.



Al onze bepalingen werden uitgevoerd met eene zoodanige snelheid, dat er 50 onderbrekingen per minuut plaats hadden.

Op deze wijze werd het platinakorfje 3000 maal per uur door de vloeistof op en neer bewogen, zoodat de roering voortreffelijk mag worden genoemd.

b. De Weerstandsthermometer.

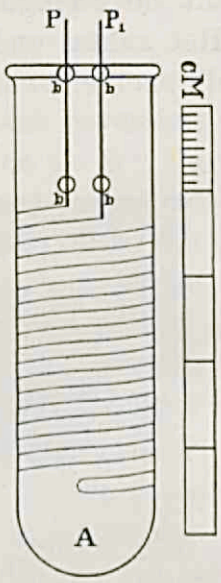
Tengevolge van de warmteontwikkeling in den draad van den electromagneet wordt de temperatuur in het inwendige van de bom verhoogd, zoodat het allereerst noodzakelijk was deze temperatuur te leeren kennen, ten einde in verband daarmede maatregelen te kunnen nemen ter

verkrijging eener vooraf bepaalde, constante temperatuur in de C. B. zelf. Hiervoor werd gebruik gemaakt van een weerstandsthermometer.

Om het glazen vat, dat de vloeistof bevat, was voor dit doel een platina draad gewikkeld, die als weerstandsthermometer dienst deed. Daartoe was op dit vat (zie fig. 18) een dubbele schroefgang geëtst, zoodat de weerstandsdraad juist in de daardoor ontstane gleuven paste.

De weerstandsdraad bestond uit zuiver platina en was 108 cm. lang, terwijl de diameter 0.03 mm. bedroeg. De beide uiteinden waren gesoldeerd aan twee dikkere platinadraden P P_1, die met behulp van loodglas op den bovenkant van het vat A waren bevestigd. Het geheele vat was van buiten gevernist met schellak, zoodat men het vaatje kon hanteeren, zonder den weerstandsdraad te beschadigen.

FIG. 18.



De platina draden P P_1 waren met dunne koperen draden gesoldeerd aan de poolknoppen C^1 en E^1 van de C. B.

De aldus geconstrueerde weerstandsthermometer moest nu voor verschillende temperaturen worden geijkt.

Daartoe werd het sluitstuk van de C. B. opgehangen in een oliethermostaat, waarvan de temperatuur zorgvuldig constant werd gehouden en de weerstandsthermometer met behulp van de poolknoppen C en E gebracht in de brug van WHEATSTONE.

Als bekende weerstanden werd gebruik gemaakt van twee weerstandsrollen van 100 Ω elk. Deze waren gecontroleerd door de Phys.-Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg.

Een eveneens gecontroleerde weerstandsbank van HARTMANN en BRAUN diende als compensatieweerstand, terwijl een galvanometer, die tot 0.01 mA. nauwkeurig was, als nulinstrument werd gebruikt.

Nadat ik mij overtuigd had, dat de opstelling in orde was, door het meten van een bekenden weerstand, dien

ik tusschen de knoppen C_1 en E_1 van de C. B. geschakeld had, ging ik over tot het bepalen van den weerstand van den thermometer bij de temperatuur van den thermostaat. Eene bepaling bij 25°.0 verricht, gaf eene waarde voor den weerstand van 143.5 Ω. Deze weerstand werd herhaaldelijk gemeten, daar gedurende 20 uur de compensatie gehandhaafd bleef.

Daarna werd de temperatuur van den thermostaat veranderd en nadat deze zich constant had ingesteld, bepaalde ik wederom den weerstand. Deze meting, bij 23°.1 verricht, gaf een weerstand van 142.6 Ω. Ook thans waren de zooeven beschreven voorzorgen genomen.

Uit deze beide bepalingen volgt, dat een temperatuursverschil van 1°.9 in dit interval overeenkomt met eene verandering van den weerstand van 0.9 Ω. Eene derde bepaling bij 18°.8 verricht, gaf een weerstand 140.5 Ω. Vergelijken wij deze uitkomst met die van 23°.1 zoo geeft dit voor 4°.3 eene verhooging van den weerstand van 2.1 Ω en derhalve voor 1°.9: 0.93 Ω. Daar eene verandering van den weerstand van 0.1 Ω met zekerheid kon worden geconstateerd, was de temperatuurbepaling in de C. B. met den weerstandsthermometer tot op 0°.2 nauwkeurig.

Nu dient echter te worden opgemerkt, dat de weerstand van een draad ook met den druk verandert, [1]) zoodat die invloed op den weerstandsthermometer diende te worden bepaald. Daartoe werd de thermometer in de bom gebracht en vervolgens de druk tot 1000 atmosfeeren opgevoerd. De weerstand van den draad werd nu herhaaldelijk bepaald, zoodat kon worden geconstateerd, dat het temperatuur- en drukevenwicht was ingetreden.

De weerstand, die vóór de compressie bepaald was op 140.9 Ω, daalde na 40 minuten, tot 140.3 Ω en bleef gedurende 2½ uur constant, zoodat uit deze bepaling volgt,

---

[1]) O. Chwolson, Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg, **27**, 187 (1881); Erik Lisell, Om tryckets inflytande på det elektriska Ledningsmotståndet hos metaller samt en ny metod att mäta höga Tryck. Upsala 1902, waar ook uitvoerige literatuuropgaven te vinden zijn.

dat de weerstand van onzen thermometer voor 1000 atmosfeeren drukverschil eene vermindering ondergaat van 0.6 Ω.

Eene dergelijke bepaling, uitgevoerd bij 500 atmosfeeren, leverde de waarde 140.6 Ω, eene waarde die ook ruim een uur constant was, voordat de proef werd afgebroken. Deze bepaling geeft een verschil in weerstand van 0.3 Ω voor 500 atmosfeeren drukverschil.

Een gelukkig verschijnsel bij deze proeven was, dat de weerstand bijna onmiddellijk op de oude waarde terugkomt, wanneer de druk wordt opgeheven: eene bepaling, een uur na de zooeven genoemde verricht, leverde steeds weder de oude waarde 140.9 Ω.

Nu moest ten slotte nog worden nagegaan de invloed van de warmteontwikkeling van den electromagnetischen roerstroom op de temperatuur binnen de C. B.

Daartoe werd op de boven omschreven wijze (zie pag. 73), het platinakorfje gevuld met een willekeurig zout, en het glazen vaatje met eene waterige oplossing daarvan, ten einde de condities der definitieve proeven zoo nauwkeurig mogelijk na te bootsen. Nadat het apparaat in de C. B. was geplaatst, werd de druk op 1000 atmosfeeren gebracht en vervolgens de roerstroom aangezet.

Deze werd zoo nauwkeurig mogelijk geregeld op 1.9 Ampère, terwijl het aantal onderbrekingen 52 per minuut bedroeg. Het tikken van het anker tegen de polen van den electromagneet kon zeer duidelijk door de C. B. en de olie in den thermostaat heen gehoord worden, zoodat men steeds zekerheid had, dat de inrichting goed functioneerde.

Uit deze voorloopige proeven bleek, dat de temperatuurverhooging in de C. B. ongeveer zes graden bedroeg. Daar ik de oplosbaarheidsbepaling bij ongeveer 25° wilde uitvoeren, besloot ik de temperatuur van den oliethermostaat, die de C. B. omgaf, op 19° te brengen, zoodat de temperatuur binnen de C. B. aldus de gewenschte waarde zou krijgen. [1]).

Eerst nu werd tot de definitieve oplosbaarheidsbepalingen overgegaan.

---

[1]) Over de reductie op 25°.0 zie pg. 82.

De definitieve oplosbaarheidsbepalingen.

a. Bepaling der oplosbaarheid van $CdSO_4.8/3aq$ bij 1000 atmosfeeren.

Nadat op de bovenomschreven wijze het zakje, dat als roerlichaampje dienst doet, gevuld was met fijn gepoederd $CdSO_4.8/3aq$. en het vaatje met eene bij 25° ongeveer verzadigde waterige oplossing van dat zout, werden de geleiddraden aan de poolschroeven gesoldeerd en het schudapparaatje in de C. B. gebracht. Vervolgens werd de olie in de bom geperst op 1000 atmosfeeren en daarna de electromagnetische roerstroom aangezet. De stroomsterkte werd gehouden op 1.9 Ampère en het aantal onderbrekingen op 50 per minuut. Gelijk boven (pg. 78) reeds werd vermeld, liet zich in verband met het aanslaan van het anker tegen de polen van den electromagneet voortdurend controleeren, of de roerinrichting in gang bleef.

Gedurende 4½ uur werd het schudapparaat in werking gelaten. De aflezing van den weerstandsthermometer gaf deze waarden:

TABEL 20.

2 u. 45 (begin)	141.5 Ω.
3 u. 15	143.1 „
3 u. 45	143.3 „
4 u 45	143.4 „
5 u. 45	143.4 „
6 u. 45	143.4 „

zoodat als gemiddelde waarde werd aangenomen 143.4 Ω.

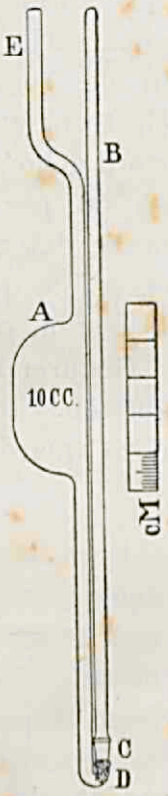
Na afloop der proef werd de roerstroom afgezet en de druk snel afgelaten, daarna het sluitstuk uit de C. B. genomen en de vier verbindingsdraadjes van het schudapparaat los gesoldeerd.

Het glazen vaatje werd nu er uit genomen en de vloeistof met een pipet uitgezogen. Daar echter het geheele apparaatje in olie had gehangen, ligt er op de vloeistof in het vaatje eene laag olie. Om te vermijden, dat deze mee in het pipetje gezogen zou worden, werd bij het afzuigen der

verzadigde oplossing een toestelletje gebruikt, dat als volgt was geconstrueerd:

De steel van een pipetje A (zie fig. 19) van ± 10 cc. inhoud is van onder omgebogen en voorzien van een slijpstukje D. Hierin past een glazen staaf BC. Een wattenpropje wordt met behulp van een pincet in het omgebogen gedeelte gebracht. Voor het opzuigen der vloeistof wordt nu het uiteinde der glazen staaf BC in het slijpstuk gebracht en het pipetje aldus in de vloeistof gedompeld. Vervolgens wordt de staaf BC een weinig opgelicht en aan het einde E der pipet gezogen. De vloeistof wordt nu door het wattenpropje gefiltreerd en zoover opgezogen, totdat het pipetje ongeveer voor ¾ gevuld is. De staaf BC wordt daarna weer op haar plaats gebracht en zoo het pipetje door de olielaag heen opgehaald. Met een weinig aether wordt nu het pipetje schoon geveegd en daarna omgedraaid, zoodat de vloeistof door E verwijderd werd; door aan het einde D een weinig te blazen met behulp van een lange caoutchouc slang liet zich het uitloopen der vloeistof nog versnellen. Zij werd opgevangen in een te voren gewogen porceleinen kroes, die met een horlogeglas werd bedekt.

FIG. 19.



Daar deze operaties natuurlijk met de grootst mogelijke snelheid moesten worden uitgevoerd, ten einde eene verschuiving van den evenwichtstoestand te voorkomen, werd zooveel mogelijk alles te voren geregeld. *Het overbrengen der vloeistof uit de C. B. naar de balans nam dan ook slechts vijf minuten in beslag.*

Daarenboven kon natuurlijk altijd worden geconstateerd, dat de verzadigingstoestand in de vloeistof niet veranderde, daar geen uitkristallisatie plaats vond.

De analyse van de vloeistof werd aldus uitgevoerd:

Nadat de vloeistof in de porceleinen kroes met het horlogeglas gewogen was, werd de kroes op een waterbad

verwarmd. Na eenige uren werd zij van het waterbad verwijderd en voorzichtig, terwijl het horlogeglas er op bleef, met een klein vlammetje verwarmd tot constant gewicht. Daar het gewicht van het kroesje + het glas bekend is, kon dus het gewicht van het $CdSO_4$ worden bepaald.

De eerste bepaling bij 1000 atmosfeeren gaf nu:

Gewicht kroes + horlogeglas + + oplossing	30.5968	gram.
Gewicht kroes + horlogeglas	23.6516	„
Gewicht oplossing	6.9452	gram.

Na verhitting tot constant gewicht:

Gewicht kroes + horlogeglas + + $CdSO_4$	26.7160	gram.
Gewicht kroes + horlogeglas	23.6516	„
Gewicht $CdSO_4$	3.0644	gram.

Hieruit volgt:

Gewicht oplossing	6.9452	gram.
Gewicht $CdSO_4$	3.0644	„
Gewicht water.	3.8808	gram,

zoodat, onder deze omstandigheden, de oplosbaarheid (gr. $CdSO_4$ in 100 gram water) bedraagt **78.96** %.

De temperatuur van deze bepaling is gegeven door den weerstand van 143.4 Ω. Verhoogen wij deze waarde met 0.6 Ω, in verband met de vermindering van den weerstand onder den druk van 1000 atmosfeeren (zie pg. 78), zoo wordt dus deze weerstand 144.0 Ω. Deze waarde correspondeert nu, ingevolge de boven beschreven (zie pg. 78) waarnemingen met eene temperatuur van **26°.0.**

Eene tweede bepaling, op volkomen analoge wijze verricht met een schudtijd van 3½ uur, gaf als resultaat eene oplosbaarheid van **78.79** % bij **25°.6.**

b. Bepaling der oplosbaarheid van $CdSO_4.8/3aq$ bij 500 atmosfeeren.

Bij de eerste bepaling werd gedurende 4 uur geschud. De temperatuur in de C. B. correspondeerde met een weerstand van 143.2 Ω; voor de vermindering van den weerstand bij den druk van 500 atmosfeeren moet deze waarde volgens pg. 78 met 0.3 Ω worden verhoogd, zoodat de temperatuur **25°.0** bedroeg. Het resultaat der analyse was, dat er in 3.8476 gr. H_2O oplosten 2.9952 gr. $CdSO_4$. De oplosbaarheid is dus **77.85** %.

De tweede bepaling **(24°.6)** werd vijf uur voortgezet. In 3.8612 gr. H_2O bleken op te lossen 3.0148 gr. $CdSO_4$, zoodat de oplosbaarheid is **78.08** %.

De volgende tabel geeft een overzicht der verkregen waarden.

TABEL 21.

OPLOSBAARHEID VAN $CdSO_4.8/3AQ$.

Druk in atm.	t	Gr. $CdSO_4$ in 100 gr. H_2O	Oplosbaarheid bij 25°.0
0	25°.0	76.80	76.80
500	25°.0	77.85	77.85
500	24°.6	78.08	78.15
1000	26°.0	78.96	78.77
1000	25°.6	78.79	78.68

Bij de berekening der cijfers van de 4e kolom uit die der 2e en 3e is aangenomen, dat $\frac{dL}{dt}$ bij 1000 atm. gelijk is aan $\frac{dL}{dt}$ bij 1 atm., terwijl voor de oplosbaarheid van $CdSO_4.8/3aq$ (bij 1 atm.) bij 25°.0 en 30°.0 de waarden 76.80 en 77.78 zijn aangenomen, gelijk deze door MYLIUS en FUNK,[1] KOHNSTAMM en COHEN[2] en VON STEINWEHR[3] zijn gevonden.

Dat eene dergelijke wijze van handelen hier zonder bezwaar mag worden toegepast, zal later (zie pg. 92) nader worden toegelicht.

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. **30**, 824 (1897).
[2] Wied. Ann. **65**, 344 (1898).
[3] Drudes Ann. **9**, 1046 (1902).

c. Bepaling der oplosbaarheid van $ZnSO_4.7aq$ bij 1000 atmosfeeren.

Daar ik de oplosbaarheid van $ZnSO_4.7aq$ onder hoogen druk moest kennen in verband met de studie van het CLARK-element, die later volgt, heb ik deze op volkomen dezelfde wijze bepaald, als dit met het $CdSO_4.8/3aq$ het geval is.

De analyse der verzadigde oplossingen geschiedde aldus:

Nadat de vloeistof in een porceleinen kroes met het horlogeglas gewogen was, werd de kroes op een waterbad verwarmd. Na verloop van eenige uren werd het geheel voorzichtig afgedroogd en in een exsiccator boven P_2O_5 afgekoeld. Nadat het gewicht bepaald was, werd de kroes wederom op het waterbad gedurende eenigen tijd verhit, totdat het gewicht constant was.

Uit de onderzoekingen van CALLENDAR en BARNES [1]) blijkt, dat door verwarming op een waterbad bij ± 100° van $ZnSO_4.7aq$ het monohydraat ontstaat en dat dit ook bij langdurige verhitting op die temperatuur zijne samenstelling onveranderd behoudt.

Aldus is het resultaat van eene oplosbaarheidsbepaling, verricht bij den druk van 1000 atmosfeeren en een schudduur van 4 uur, dat **57.95** gr. $ZnSO_4$ zich naast 100 gram water in de verzadigde oplossing bevinden bij **25°.8.** Deze temperatuur is op de bekende wijze gecorrigeerd voor den invloed van den druk op den weerstand van den thermometer.

Een tweede bepaling, verricht met een schudtijd van 5 uur, gaf **57.95** % bij **25°.8,** alzoo volkomen gelijk aan die van de eerste bepaling.

d. Bepaling der oplosbaarheid van $ZnSO_4.7aq$ bij 500 atmosfeeren.

Bij de eerste bepaling werd gedurende 5 uur geschud, terwijl de temperatuur in de C. B. **25°.8** bedroeg. De

---

[1]) Proceedings Roy. Society **62,** 147 (1897).

oplosbaarheid was **58.32** %. De tweede bepaling duurde 6 uur. Het resultaat was, dat bij **26°.0** de oplosbaarheid **58.43** % bedraagt,

Na afloop dezer bepalingen werd de weerstandsthermometer met den normaalthermometer vergeleken en geconstateerd dat 25°.0 correspondeert met 143.5 Ω, waaruit blijkt, dat de weerstand constant gebleven is.

De verkregen waarden der oplosbaarheid zijn nu in tabel 22 vereenigd.

TABEL 22.

OPLOSBAARHEID VAN $ZnSO_4.7Aq$.

Druk in atm.	t	Gr. $ZnSO_4$ in 100 gr. water.	Oplosbaarheid bij 25°.0.
0	25°.0	57.95	57.95
500	26°.0	58.43	57.92
500	25°.8	58.32	57.91
1000	25°.8	57.95	57.55
1000	25°.8	57.95	57.55

Bij de berekening der cijfers van de 4e kolom is weder aangenomen, dat $\frac{dL}{dt}$ bij 1000 atm. gelijk is aan die waarde bij 1 atm.

$\frac{dL}{dt}$ werd dan ook berekend uit de vergelijking:

$$L = 41.80 + 0.522\ t + 0.00496\ t^2$$

die de bepalingen van CALLENDAR en BARNES [1]) en ERNST COHEN [2]) goed weergeeft.

[1]) Zie noot 1 pg. 83.

[2]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. **34**, 179 (1900).

HOOFDSTUK VI.

Berekening van $v_1 - v_2$ bij stroomdoorgang in het WESTON-element.

In hoofdstuk IV is het mechanisme van het WESTON-element uitvoerig besproken; thans gaan we over tot het bepalen der waarde van elk der veranderingen, waarin wij de totale volumeverandering, die bij stroomdoorgang van 96540 coulombs intreedt, hebben gesplitst.

1. Het onttrekken van 1 gramaequivalent Cd aan een 12.5 gew. % Cd-amalgaam, zonder dat daardoor de concentratie verandert, heeft bij 25°.0 eene volumevermeerdering tengevolge van **1.85** cc. volgens onze op pag. 55—65 beschreven metingen. [1])

2. Het verdwijnen van 1 gramaequivalent cadmium, dat zich tot $CdSO_4$ omzet, gaat gepaard met eene volumevermindering, die bepaald wordt door het quotient:

$$\frac{\text{aequivalentgewicht}}{\text{spec. gew. (25°.0)}}.$$

Daar in het algemeen de bepalingen der spec. gew. van de stoffen, die in dit onderzoek een rol spelen, voorzoover zij in de litteratuur worden genoemd, aan niet scherp gedefinieerd materiaal zijn uitgevoerd en buitendien bij willekeurige temperaturen, heb ik alle bepalingen zelf herhaald, daarbij steeds lettend op de juiste samenstelling der

[1]) Bij de keus eener waarde voor deze volumeverandering, die zoowel aan de proeven met de batterij van HULETT, als aan de amalgaammethode of die met het dilatometer-element kan worden ontleend, ligt het voor de hand die waarde te nemen, die verkregen werd onder omstandigheden, welke het meest overeenkomen met die in het WESTON-element zelf, wanneer dit onder druk wordt gemeten. Wij nemen daarvoor dus de waarde 1.85, ontleend aan de vergelijking op pg. 65.

stoffen en op het constant houden der temperatuur op 25°.0.

Daar in het element „electrolytisch" cadmium een rol speelt, zou het voor de hand hebben gelegen het spec. gew. van dit materiaal te bepalen. Ik heb dat niet gedaan, omdat een dergelijk praeparaat steeds insluitsels bevat van het medium, waarin het is ontstaan, die slechts door smelten van het metaal daaruit kunnen worden verwijderd. [1])

De bepaling van het spec. gew. van cadmium geschiedde aldus:

Eene staaf cadmium (zie over dit praeparaat pg. 36) werd op een aanbeeld uitgeslagen [2]) en vervolgens met schuurpapier blank gepoetst; daarna met water gereinigd en met aether ontvet. Met behulp van eene schaar werd het metaal vervolgens in kleine stukjes geknipt.

In een zorgvuldig gereinigden pyknometer werd eene hoeveelheid van dit aldus gepraepareerde Cd afgewogen en het apparaat vervolgens gevuld met zuivere toluol. Het slijpstuk wordt nu verbonden met de waterstraalluchtpomp en aldus alle lucht volledig verdreven. Het koken van de toluol bevordert dit in hooge mate.

De pyknometer wordt daarna geheel met toluol gevuld en nadat het slijpstuk er op geplaatst is, in een thermostaat gebracht, die op 25°.0 gehouden wordt. Na circa 15 minuten wordt de toluol in de capillair van den pyknometer afgezogen, tot eene daarop aangebrachte streep en de pyknometer gewogen, nadat deze eerst volkomen droog geveegd was.

Het cadmium en de toluol worden nu uit den pyknometer verwijderd en deze, na gedroogd te zijn, gewogen en vervolgens gevuld met toluol uit denzelfden voorraad, waarmede de vorige bepaling ook was uitgevoerd.

Nadat de pyknometer wederom gedurende 15 minuten in den thermostaat had gehangen en de vloeistof in de capillair tot de streep was afgezogen, werd het gewicht van den aldus gevulden pyknometer bepaald.

---

[1]) Zie litteratuur in noot 3 pag. 106.

[2]) Dat hierdoor het spec. gew. geene verandering ondergaat, volgt uit tabel 19 pg. 68.

Op dezelfde wijze werd nu de pyknometer gevuld met uitgekookt, gedistilleerd water en het gewicht bepaald.

Uit deze drie bepalingen werd nu het spec. gew. van het cadmium aldus berekend:

Gew. pykn. + cadmium . .	49.1360 Gram.
Gew. pykn.	17.3944 „
Gew. cadmium	31.7416 Gram.
Gew. pykn. + cadmium + + toluol	65.3870 Gram.
Gew. pykn. + cadmium . .	49.1360 „
Gew. toluol.	16.2510 Gram.
Gew. pykn. + toluol . . .	36.7996 Gram.
Gew. pykn.	17.3944 „
Gew. toluol.	19.4052 Gram.
Gew. pykn. + water . . .	39.8912 Gram.
Gew. pykn.	17.3950 „
Gew. water.	22.4962 Gram.

Hieruit volgt voor het spec. gew. van de gebruikte toluol $S^{25°.0}/_{4°.0} = 0.8600$. Eene tweede bepaling leverde het cijfer 0.8599.

Het spec. gew. van cadmium $\frac{25°.0}{4°.0}$ bedraagt nu:

$$\frac{31.7416}{19.4052 - 16.2510}(0.8600 - 0.0012) + 0.0012 = 8.6434.$$

Een tweede bepaling met een nieuwen voorraad van hetzelfde praeparaat Cd gaf de waarde 8.6420, terwijl eene derde bepaling als uitkomst gaf 8.6448.

Het gemiddelde dezer bepalingen geeft dus:

$$\text{Spec. gew. cadmium } \frac{25°.0}{4°.0} : \mathbf{8.643.}$$

De volumeverandering, die intreedt door het verdwijnen van 1 gramaequivalent Cd is derhalve bij deze temperatuur:

$$\frac{56.2}{8.643} = \mathbf{6.502} \text{ cc.}$$

3. De vorming van 1 grammolecule $CdSO_4$ heeft tengevolge, dat aan de bij 25°.0 verzadigde $CdSO_4.8/3aq$-oplossing eene hoeveelheid $\frac{8/3}{A-8/3}$ molen $CdSO_4.AH_2O$ wordt onttrokken en zich $\frac{A}{A-8/3}$ molen $CdSO_4.8/3H_2O$ uit de verzadigde oplossing afzetten.

Voor de berekening der hiermede gepaard gaande volumeveranderingen dienen wij in de eerste plaats de spec. gew. te bepalen van het $CdSO_4.8/3aq$. en van het $CdSO_4.AH_2O$. Waar nu A hierin voorstelt het aantal molen water, die in de *onder druk staande* verzadigde oplossing bij 25°.0 naast 1 mol. $CdSO_4$ aanwezig zijn, moet die waarde van A uit de oplosbaarheid bij den heerschenden druk worden berekend.

Het $CdSO_4.8/3aq$, waarvan het spec. gew. bepaald werd, was een praeparaat van MERCK, dat zeer fraai gekristalliseerd was. Een gedeelte hiervan werd in een agaten mortier fijn gepoederd en van dezelfde hoeveelheid bepaalde ik zoowel het spec. gew., als het watergehalte, teneinde mij te overtuigen, of het gebruikte praeparaat inderdaad het juiste gehalte aan kristalwater bezat.

Deze waterbepaling werd aldus uitgevoerd:

Eene nauwkeurig afgewogen hoeveelheid van het waterhoudende zout werd in een platina schaaltje, dat met een horlogeglas bedekt was, op een waterbad gedurende den nacht verwarmd. Vervolgens wordt het schaaltje voorzichtig verhit, waarbij zorg wordt gedragen, dat de temperatuur zoo laag blijft, dat er geen ontleding plaats vindt. Het schaaltje wordt daarna in een exsiccator boven P_2O_5 afgekoeld en vervolgens gewogen. Deze operatie wordt zoo lang herhaald, totdat er geen afname van het gewicht te constateeren valt.

Het aldus onderzochte praeparaat bleek een watergehalte te bezitten van 18.67 %; eene tweede bepaling leverde het cijfer 18.61, dus gemiddeld 18.64 %, terwijl theoretisch 18.73 % vereischt wordt.

Het spec. gew. werd bepaald met behulp van toluol. Om te onderzoeken, of deze vloeistof eenige werking op het

zout uitoefende, schudde ik fijn gepoederd $CdSO_4.8/3aq$ met toluol in een thermostaat, die op 25°.0 gehouden werd. Na twee uur werd het zout afgefiltreerd en de vloeistof (50 cc) op een waterbad afgedampt, waarbij geen residu achterbleef.

De bepalingen van het spec. gew. leverden nu de waarden 3.0854 en 3.0879 zoodat als gemiddelde werd aangenomen spec. gew. $CdSO_4.8/3aq \frac{25°.0}{4°.0} = \mathbf{3.087.}$

Om het spec. gew. te bepalen van de waterige oplossing van $CdSO_4.8/3aq$, welke bij 25°.0 en den druk van 1 atm. verzadigd is, werd in een thermostaat op 25°.0 gedurende minstens drie uur een overmaat fijn gepoederd zout geschud met gedistilleerd water. Daarna werd het fleschje in den thermostaat opgehangen, zoodat het zout kon bezinken. Na eenigen tijd werd nu voorzichtig met een pipet, die van een wattenpropje voorzien was, eene hoeveelheid vloeistof uit het fleschje gezogen. De pipet werd nu van buiten snel afgedroogd, nadat het glazen buisje met het wattenpropje verwijderd was, en de vloeistof in een tevoren gereed staanden pyknometer gegoten. Nadat het slijpstuk op den pyknometer is geplaatst, wordt deze onmiddellijk in den thermostaat gebracht. Daar de oplossingen van cadmiumsulfaat zich gemakkelijk sterk laten oververzadigen, trad nooit kristallisatie in, maar bleef de vloeistof steeds volkomen helder.

Het spec. gew. der bij 25°.0 verzadigde $CdSO_4.8/3aq$-oplossing werd nu gevonden:

1e Bepaling: 1.6169
2e „ : 1.6170

zoodat hieruit als gemiddelde waarde volgt: **1.617.**

Ten einde nu de volumeverandering, die de omzetting

$$CdSO_4 + \frac{8/3}{A - 8/3}(CdSO_4.AH_2O) = \frac{A}{A - 8/3} CdSO_4.8/3\ H_2O$$

begeleidt, ook bij hooge drukken te kunnen berekenen, moeten wij ook de spec. gew. der bij die drukken en bij 25°.0 verzadigde oplossingen kennen. Nu neemt volgens onze oplosbaarheidsbepalingen tusschen 0 en 1000 atm. de

oplosbaarheid toe van 76.80 tot 78.73; het zou dus het meest voor de hand hebben gelegen het spec. gew. bij 25°.0 te bepalen van eene oplossing, die 78.73 gr. $CdSO_4$ op 100 gr. H_2O bevatte en uit de verkregen cijfers de spec. gew. voor de tusschengelegen oplossingen te interpoleeren, hetgeen over een zóo klein concentratie-interval zonder bezwaar kan geschieden.

Het bleek intusschen onmogelijk bij 25° eene oplossing, die zóo geconcentreerd was, in oververzadigden toestand in den pyknometer te houden. Daarom stelden wij ons tevreden met het bepalen van het spec. gew. eener oplossing, die 77.78 gr. $CdSO_4$ in 100 gr. H_2O bevatte.

Op de boven omschreven wijze werd daarvoor gevonden:

$S\frac{25°.0}{4°.0} = 1.6200.$

Eene tweede bepaling leverde het cijfer 1.6201, gemiddeld dus: **1.6201.**

Het volgende tabelletje geeft de spec. gew. der onder de bijbehoorende drukkingen bij 25°.0 verzadigde cadmiumsulfaatoplossingen, berekend met behulp der waarden:

$$S\frac{25°.0}{4°.0}\ (76.80) = 1.6169.$$

$$S\frac{25°.0}{4°.0}\ (77.78) = 1.6201.$$

Hierbij dient nog in het oog te worden gehouden, dat de concentratie der verzadigde oplossingen bij 250 en 750 atm. uit de door directe waarneming gevonden waarden bij 500 en 1000 atm. in de correspondeerende intervallen door rechtlijnige interpolatie zijn gevonden.

TABEL 23.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	Concentratie der verz. oplossing.	Spec. gew. der verz. oplossing.
0	76.80	1.6169
250	77.40	1.6189
500	78.00	1.6209
750	78.36	1.6220
1000	78.73	1.6233

Met behulp van de gegevens dezer tabel kunnen wij nu

het volume der verzadigde oplossingen, voorgesteld door de uitdrukking ($CdSO_4 . AH_2O$), bij de verschillende drukkingen berekenen.

Als voorbeeld worde dit voor den druk van 1000 atm. hier uitgevoerd.

Bij dezen druk is er naast 100 gr. H_2O, 78.73 gr. $CdSO_4$ aanwezig, dus

$$\frac{78.73}{208.46} \text{ molen } CdSO_4 \text{ naast } \frac{100}{18.02} \text{ molen } H_2O.$$

Eene kleine omrekening levert als samenstelling der verzadigde oplossing ($CdSO_4 . 14.694\ H_2O$).

Het volume van een mol dezer oplossing is dus:

$$\frac{208.46 + 14.694 \times 18.02}{1.6233} = 291.53 \text{ cc.}$$

In tabel 24 vindt men de aldus berekende waarden van A benevens de volumina der verzadigde oplossingen bij de correspondeerende drukkingen.

TABEL 24.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	A in molen	Vol. van 1 mol der verz. oplossing in cc.
0	15.063	296.79
250	14.946	295.13
500	14.832	293.49
750	14.763	292.53
1000	14.694	291.53

De berekening der volumeverandering bij het intreden der omzetting in de verg. op pg. 89 voorgesteld, wordt nu b.v. bij 1000 atm., als volgt:

Het volume van $\frac{8/3}{A - 8/3}$ ($CdSO_4 . AH_2O$) is, daar A = 14.694 is

$$\frac{8/3}{14.694 - 8/3} \times 291.53 = 64.43 \text{ cc.}$$

Het volume van $\frac{A}{A - 8/3}$ $CdSO_4.8/3H_2O$ bedraagt

$$\frac{14.694}{14.694 - 8/3} \times \frac{256.51}{3.087} = 101.45 \text{ cc.}$$

De gezochte volumevermeerdering bij 1000 atm. is dus 101.45—64.43 = 37.02 cc.

Het resultaat van de berekening dezer volumevermeerderingen bij de verschillende drukkingen vindt men in tabel 25.

TABEL 25.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	Volumevermeerdering in cc.	Volumevermeerdering per gramaequivalent in cc.
0	37.14	18.57
250	37.08	18.54
500	37.01	18.50
750	37.00	18.50
1000	37.02	18.51

Daar wij de volumeveranderingen in onze cel steeds (zie 1 en 2) betrekken op 1 gramaequivalent omgezette stof, zijn deze waarden in kolom 3 opgenomen. Gelijk in verband met den geringen druk-coëfficiënt der oplosbaarheid te verwachten was, zijn de waarden der laatste kolom practisch constant, zoodat wij daarvoor aannemen (onafhankelijk van den druk) **18.54** cc.

De geringe verandering in de cijfers in de derde kolom rechtvaardigt nu tevens de handelwijze, die op blz. 82 ten opzichte van $\frac{dL}{dt}$ werd gevolgd.

4. Om de volumeverandering, die optreedt bij het verdwijnen van 1 gramaequivalent Hg_2SO_4, te leeren kennen, moet men het spec. gew. van Hg_2SO_4 bepalen.

Deze bepaling leverde groote moeielijkheden, daar eene eventueele geringe verontreiniging met kwik grooten invloed op het te bepalen spec. gew. uitoefent.

Praeparaten van MERCK en KAHLBAUM gaven dan ook verschillende waarden en zelfs bleek mij, dat twee bepalingen uit eenzelfden voorraad niet dezelfde waarden opleverden. Ik heb daarom getracht het praeparaat zelf te bereiden en sloeg daartoe verschillende wegen in.

Zoowel het langs electrolytischen weg bereide (zie pg. 18) praeparaat, als dat, hetwelk verkregen werd door praeci-

pitatie van mercuronitraat bleek voor deze bepaling ongeschikt, daar het spec. gew. bij hernieuwde omkristallisatie telkens veranderde.

Ten slotte heb ik een nieuw praeparaat van KAHLBAUM voor de bepalingen van het spec. gew. gebruikt, daar mij bleek, dat het volkomen homogeen was.

Uit de analyse, die ik aan de welwillendheid van den Heer J. D. JANSEN, chem. cand., te danken heb, blijkt, dat dit praeparaat zeer fraai is.

De analyse geschiedde als volgt:

Het mercurosulfaat wordt na droging boven P_2O_5 tot constant gewicht, in verdund salpeterzuur opgelost. Na indampen wordt het weder herhaaldelijk met zoutzuur afgerookt en ten slotte verdund tot ± 200 cc. In deze kokende oplossing wordt nu druppelsgewijze eene eveneens kokende oplossing van $BaCl_2$ gegoten, totdat geen neerslag meer ontstaat. Na filtratie wordt het gevormde $BaSO_4$ uitgewasschen, totdat de chloorreactie verdwijnt en vervolgens gloeit men en weegt.

Ten einde het geoccludeerde $BaCl_2$ te bepalen, wordt dit $BaSO_4$ gebracht in een daarvoor speciaal vervaardigd [1]) apparaatje en in sterk zwavelzuur, dat op 100° is verhit, opgelost. Dit zwavelzuur was van te voren bevrijd van eventueel aanwezige sporen chloor, door er gedurende geruimen tijd bij 100° droge lucht doorheen te zuigen, die vooraf door een oplossing van zilvernitraat was gestreken.

Nadat het $BaSO_4$ aldus in het sterke zwavelzuur was opgelost, werd er door deze op 100° verwarmde vloeistof een luchtstroom gezogen, die tevoren door eene zilvernitraatoplossing was gewasschen. De doorgezogen lucht, die het zoutzuur, afkomstig van het geoccludeerde chloorbarium, meevoert, streek door twee fleschjes, waarin zich eene nauwkeurig afgewogen hoeveelheid $AgNO_3$ bevond. Deze fleschjes waren van boven zwart geschilderd en geplaatst in zwarte bussen om ontleding van het gevormde chloorzilver door licht te vermijden.

---

[1]) HULETT en DUSCHAK, Zeitschr. f. Anorg. Chem. **40**, 196 (1904).

Het terugtriteeren van het zilver had plaats volgens de methode van MULDER—STAS—GAY-LUSSAC.

Dr. W. J. VAN HETEREN, eerste chemicus aan 's Rijks Munt te Utrecht, verplichtte mij door deze titratie wel te willen uitvoeren.

Het resultaat van twee analyses van het mercurosulfaat moge hier volgen:

1e bepaling:

Gew. mercurosulfaat	1.1997 Gram.
Gew. $BaSO_4$	0.5692 „
Gew. geoccludeerd $BaCl_2$ . .	0.0035 „

Het SO_4-gehalte is derhalve:

$$\frac{96.06}{233.46} \times \frac{5657}{11997} = 19.40\,\%$$

2e bepaling:

Gew. mercurosulfaat	1.1959 Gram.
Gew. $BaSO_4$	0.5661 „
Gew. geoccludeerd $BaCl_2$ . .	0.0027 „

Het SO_4-gehalte is derhalve:

$$\frac{96.06}{233.46} \times \frac{5634}{11959} = 19.38\,\%$$

De theoretische waarde voor het SO_4-gehalte is 19.37%, zoodat deze analyse aantoont, dat het praeparaat volkomen zuiver is.

Het spec. gew. van dit praeparaat werd nu bepaald door gebruik te maken van toluol als aanvullingsvloeistof, nadat ik mij overtuigd had, dat daardoor bij de temperatuur der bepaling (25°.0) geene ontleding of oplossing van het mercurosulfaat plaats had.

De aldus gevonden cijfers zijn nu: 7.0643 en 7.0636 zoodat hieruit volgt:

$$\text{spec. gew. mercurosulfaat } \frac{25°.0}{4°.0} = \mathbf{7.064.}$$

De volumeverandering, ontstaan door het verdwijnen van 1 gramaequivalent mercurosulfaat bij 25°.0 is derhalve:

$$\frac{496.06}{2 \times 7.064} = \mathbf{35.11}\text{ cc.}$$

5. De vorming van 1 gramaequivalent kwik heeft bij 25°.0 eene volumevermeerdering tengevolge van:

$$\frac{400}{2 \times 13.534} = \mathbf{14.778} \text{ cc.}$$

indien wij voor het spec. gew. $\frac{25°.0}{4°.0}$ van kwik de waarde 13.534 [1]) aannemen.

Nemen wij thans de algebraïsche som der volumeveranderingen, die onder 1—5 zijn berekend, dan vindt men voor $v_1 - v_2$ van het WESTON-element bij stroomdoorgang van 96540 coulombs bij 25°.0.:

$+ 1.85 - 6.502 + 18.54 - 35.11 + 14.778 = - \mathbf{6.44}$ cc.

Het is dus deze waarde met tegengesteld teeken, welke in de vgl.

$$E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$$

voor $v_1 - v_2$ moet worden gesubstitueerd.

---

[1]) Zie pg. 55.

HOOFDSTUK VII.

Bepaling van $\frac{dE}{d\pi}$ van het WESTON-element en toetsing der vergelijking $E_\pi - E_o = \pi\,(v_1 - v_2)$.

Om de E. M. K. der WESTON-cel onder hoogen druk te bepalen, wordt dit element in de compressie bom opgehangen. In verband met de beperkte ruimte wordt het element in klein formaat uitgevoerd, zoodat de hoogte der beenen slechts 8 cm. bedraagt.

Daar ik het element aan hooge drukkingen moest blootstellen, kon het niet geheel gesloten zijn en voorzag ik derhalve een der caoutchouc stoppen van een open glazen capillair I (zie fig. 6). De grondstoffen, waarmede ik de elementen samenstelde, waren dezelfde, als die bij het samenstellen der normaal-elementen hadden dienst gedaan.

Er is echter één zeer belangrijk punt van verschil tusschen de normaal-elementen en die, welke ik onder druk bestudeerde. Immers, zoo aanstonds zal blijken, dat de invloed van den druk op de oplosbaarheid van $CdSO_4.8/3aq.$ zich zeer uitgesproken electromotorisch doet gevoelen. Wordt nl. een *normaalelement* onder druk gebracht, zoo zal de concentratie van de cadmiumsulfaatoplossing dientengevolge eene verandering ondergaan, daar er eene overmaat $CdSO_4.8/3aq.$ als „Bodenkörper" aanwezig is.

De verandering der E. M. K., die nu gemeten wordt onder deze omstandigheid, zal dus niet alleen het gevolg zijn van het feit, dat er in het element bij stroomdoorgang bepaalde volumeveranderingen plaats grijpen, maar bovendien van de concentratieverandering van den electrolyt in de cel.

Stellen wij de gevonden waarde voor de verandering van de E. M. K. van het element (met vaste phase) met den druk voor door $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ en de waarde, welke daarvoor berekend is [uit de formule $E_\pi - E_0 = \pi\,(v_1 - v_2)$] door $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$, dan bestaat tusschen deze waarden de volgende betrekking:

$$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha = \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta + \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$$

in welke uitdrukking C de concentratie van den electrolyt in onze cel bij de temperatuur T voorstelt. Met behulp van deze vgl. kan dus de waarde van $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$ worden afgeleid, indien behalve de experimenteel bepaalde waarde van $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ ook de waarden $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ en $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$ bekend zijn.

Maar ook kan de waarde $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$ langs anderen weg worden gevonden. Immers, men kan een WESTON-element zoodanig construeeren, dat de concentratie van den electrolyt bij drukverandering niet kan veranderen.

Deze overweging is voor mij het uitgangspunt geweest van eene afwijkende constructie van het element, dat onder druk moest worden gebracht. *Ik gebruikte als electrolyt eene bij 25°.0 verzadigde oplossing en bracht geen kristallen $CdSO_4.8/3aq.$ in het element.* De aldus direct gemeten $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$ stelt dan de verandering der E. M. K. met den druk voor, die wij ook uit de vergelijking $E_\pi - E_0 = \pi\,(v_1 - v_2)$ kunnen berekenen.

De metingen werden steeds aan vier cellen uitgevoerd, ten einde individueele verschillen zooveel mogelijk te elimineeren.

Daar de concentratie der oplossing onveranderd moet blijven, werd bij de vulling van het element *volkomen droog* mercurosulfaat gebruikt, dat op de wijze, op blz. 18 beschreven, was bereid.

Alvorens de elementen onder druk te brengen, werden zij in een oliethermostaat, die nauwkeurig op 25°.0 gehouden werd, gedurende eenigen tijd bestudeerd. Het voordeel van het gebruik van olie als vloeistof om den thermostaat te vullen, springt hier in het oog. Bij een waterthermostaat zou op den langen duur water door de capillair in het element vloeien en dientengevolge zou de concentratie van den electrolyt eene andere worden. Thans drong wel een laagje olie naar binnen, maar dit is zonder invloed op de E. M. K. van het element, en heeft bovendien het voordeel het verdampen van het water uit de verzadigde oplossing tegen te gaan, zoodat geen uitkristallisatie plaats vond.

Nadat het te onderzoeken element zich in den oliethermostaat in evenwicht bevond en derhalve eene constante waarde voor zijne E. M. K. gaf, werd het door middel van de platinapooldraden aan de knoppen C^1 en E^1 van het sluitstuk van de C. B. (zie fig. 6) opgehangen. Nadat dit sluitstuk op zijne plaats was gebracht, werd de holte N met olie volgepompt, zonder dat daardoor drukking ontstond; de knoppen C en E bracht men met behulp van dikke geleiddraden in de combinatie van Poggendorff-du Bois Reymond.

Het element wordt nu zoolang onder deze omstandigheden in de C. B. gelaten, totdat het zijne oorspronkelijke E. M. K. weer heeft aangenomen.

In de meeste gevallen bracht ik het element 's avonds in de C. B.; het vertoonde dan den volgenden morgen weer de E. M. K., die bij de temperatuur 25°.0 behoorde.

Vervolgens voerde ik den druk tot 250 atm. op.

De instelling van den evenwichtstoestand had hier op dezelfde wijze plaats, als reeds is vermeld bij het onderzoek

met de cel volgens HULETT (zie pg. 60). De E. M. K. bepaalde ik steeds in intervallen van vijf minuten en eerst dan werd de waarde als definitief gearresteerd, wanneer zij gedurende 20 minuten constant was gebleven.

Tabel 26 geeft den gang van eene bepaling aan bij den druk van 250 atmosfeeren, nadat de waarde der E. M. K. bij gewonen druk was vastgesteld op **1.01847** V. Te 9 u. 35 werd de druk op 250 atm. gebracht.

TABEL 26.

250 ATM. TEMP. 25°.0.

9 u. 40	1.02050 V.
9 u. 45	1.02050 „
9 u. 50	1.02052 „
9 u. 55	1.02052 „
10 u. 00	1.02054 „
10 u. 05	1.02054 „
10 u. 10	1.02054 „
10 u. 15	1.02050 „
10 u. 20	1.02052 „

De waarde **1.02052** V. werd nu vastgesteld, als behoorende bij den druk 250 atm.

Te 10 u. 25 werd de drukking verhoogd tot 500 atm. De E. M. K. op de daarbij vermelde tijden bedroeg:

TABEL 27.

500 ATM. TEMP. 25°.0.

10 u. 30	1.02248 V.
10 u. 35	1.02248 „
10 u. 40	1.02248 „
10 u. 45	1.02250 „
10 u. 50	1.02250 „
10 u. 55	1.02250 „
11 u. 00	1.02250 „

Voor de gezochte E. M. K. werd dus aangenomen de waarde **1.02250** V.

De druk werd te 11 u. verhoogd tot 750 atmosfeeren. Tabel 28 geeft het verloop der bepaling.

TABEL 28.

750 ATM. TEMP. 25°.0.

11 u. 05	1 02436 V.
11 u. 10	1.02438 „
11 u. 15	1.02440 „
11 u. 20	1.02438 „
11 u. 25	1.02438 „

Dit levert ons dus het cijfer **1.02438** V.

Te 11 u. 40 werd de druk gebracht op 1000 atm. met dit resultaat:

TABEL 29.

1000 ATM. TEMP. 25°.0.

11 u. 40	1.02626
11 u. 50	1.02626
11 u. 55	1.02624
12 u. 00	1.02626
12 u. 05	1.02624

zoodat de waarde, die hier in rekening moet worden gebracht **1.02624** V. is.

Het resultaat der vier bepalingen wordt in Tabel 30 gegeven.

TABEL 30.

TEMPERATUUR 25°.0.

ELECTROMOTORISCHE KRACHT IN VOLTS.

Nummer der cel	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
9*c*	1.01847	1.02052	1.02250	1.02438	1.02624
10*c*	1.01866	1.02076	1.02273	1.02462	1.02658
11*s*	1.01814	1.02016	1.02209	1.02400	1.02584
12*s*	1.01811	1.02018	1.02211	1.02395	1.02582
Gemiddeld	**1.01835**	**1.02041**	**1.02236**	**1.02424**	**1.02612**

Deze waarden zijn allen verkregen uit bepalingen, waarbij het element eerst bij lagere en vervolgens bij hoogere drukkingen was onderzocht. Wij volgden dezen weg, daar het element sneller zijn evenwichtstoestand bereikt, indien het van een lageren op een hoogeren druk geperst wordt, dan in het omgekeerde geval.

De beide methoden moeten echter tot hetzelfde resultaat

leiden, daar dit natuurlijk de eerste eisch is, dien men aan een bewegelijk evenwicht moet stellen.

Uit de volgende bepaling blijkt dan ook, dat de waarde der E. M. K. van het onderzochte element (b.v. bij 750 atm.) onafhankelijk is van den weg, waarlangs men tot dien druk gekomen is.

Een der cellen werd geperst tot een druk van 750 atm. en de E. M. K. bepaald. Deze waarde, 1.02464 V., was na 75 minuten bereikt en bleef gedurende de volgende 30 minuten constant. De druk werd nu op 1000 atmosfeeren gebracht en nadat het element eene constante E. M. K. had aangenomen, bracht ik den druk terug op 750 atm. Na 2 uur 10 minuten was de waarde der E. M. K. 1.02462 V. en bleef gedurende de volgende 20 minuten constant.

Hieruit blijkt dus, dat in beide gevallen dezelfde eindtoestand wordt bereikt. In verband met den langeren duur der tweede methode werd, gelijk gezegd, steeds de E. M. K. van het element gemeten bij stijgenden druk.

Gaan wij nu uit de gegevens van Tabel 30 de waarde van $\frac{dE}{d\pi}$ voor de onderzochte cellen vaststellen, zoo ligt het voor de hand die waarde te berekenen telkens uit twee bepalingen, die met een drukverschil van 250 atm. correspondeeren. Op deze wijze wordt de invloed van de samendrukbaarheid tot een zoo klein mogelijk bedrag gereduceerd.

Aldus ontstaan de waarden van $\frac{dE}{d\pi}$ in de derde kolom van Tabel 31.

TABEL 31.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atmosfeeren.	E. M. K. in Volts.	$\frac{dE}{d\pi}$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$
0	1.01835	
		0.00000824
250	1.02041	
		0.00000780
500	1.02236	
		0.00000752
750	1.02424	
		0.00000752
1000	1.02612	

Het gemiddelde van deze waarden voor $\frac{dE}{d\pi}$ levert nu als eindresultaat:

$$\frac{dE}{d\pi} = \mathbf{0.00000777}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$$

Toetsing der uitdrukking $E_\pi - E_0 = \pi\ (v_1 - v_2)$.

Voeren wij nu de gevonden waarde voor $v_1 - v_2$ in deze vergelijking in, dan vinden wij in verband met hetgeen op blz. 65 omtrent het te kiezen maatsysteem werd gezegd:

$$\frac{dE}{d\pi} = 1.05 \times 10^{-3} \times 6.44 \times 10^{-3} = \mathbf{6.76} \times 10^{-6}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}},$$

terwijl wij langs electromotorischen weg $\mathbf{7.77} \times 10^{-6}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$ hebben gevonden.[1])

[1]) Vergelijk ook pag. 114.

HOOFDSTUK VIII.

A. Mechanisme van het CLARK-Normaal-element.

In verband met de uitvoerige bespreking van het mechanisme der WESTON-cel meen ik te kunnen volstaan met eene beknopte behandeling van het CLARK-element, daar de reacties, die zich in deze beide cellen afspelen, eene groote overeenkomst vertoonen.

Wanneer een CLARK-element stroom levert en er bij 25°.0 96540 coulombs door de cel stroomen, vinden de volgende reacties plaats:

1. Onttrekking van 1 gramaequivalent zink aan een 10 gew. % zink-amalgaam.
2. Deze hoeveelheid zink verbindt zich met een aequivalent bedrag aan SO_4-ionen tot $ZnSO_4$.
3. Dit $ZnSO_4$ verbindt zich met het water van de verzadigde $ZnSO_4$.7aq-oplossing tot $ZnSO_4$.7aq. terwijl eene nauwkeurig berekenbare hoeveelheid $ZnSO_4$.7aq zich als zout op den bodem afzet.
4. Een gramaequivalent Hg_2SO_4 wordt ontleed.
5. Een gramaequivalent kwik wordt gevormd.

B. Berekening van $v_1 - v_2$ bij stroomdoorgang in het CLARK-element.

De totale volumeverandering, ontstaan tengevolge van stroomdoorgang van 96540 coulombs, zullen we wederom splitsen in de veranderingen, die optreden tengevolge van elk der vijf reacties, waarin wij het mechanisme der CLARK-cel hebben ontleed.

1. Het onttrekken van 1 gramaequivalent zink aan een 10 gew. % Zn-amalgaam, zonder dat daardoor de concen-

tratie van het amalgaam verandert, heeft eene volumeverandering tengevolge, welke wij kunnen bepalen, door gebruik te maken van de methode der moleculairvolumina (zie pg. 33).

Dit sluit wederom in zich het bepalen der spec. gew. van eenige zinkamalgamen, welke eene zoodanige concentratie aan zink hebben, dat zij behooren tot het heterogene gebied van mengkristallen en dus uit twee phasen bestaan.

Voor het bereiden der zinkamalgamen werd gebruik gemaakt van een zeer zuiver praeparaat „ZINK KAHLBAUM", waarin vreemde metalen niet konden worden aangetoond, en van dubbel gedistilleerd kwik.

De amalgamen werden gemaakt in de pyknometers volgens de op pg. 36 beschreven methode.

Daar de amalgamen van 8.0, 9.0 en 10.0 gew. % zink, van welke ik het spec. gew. bepaalde, bij 25°.0 niet dezelfde nawerking vertoonden, als de onderzochte cadmiumamalgamen, behoefde ik niet zoo lang te wachten, voordat de pyknometers definitief konden worden gewogen.

Tabel 32 geeft de spec. gew. der amalgamen van 8.0, 9.0 en 10.0 gew. % zink, die allen op volkomen gelijke wijze waren bereid.

TABEL 32.

TEMPERATUUR 25°.0.

Gew. % Zn. in het amalgaam.	Spec. Gew. $\frac{25°.0}{4°.0}$	$\frac{dS}{dp}$
8.0	12.711	
		0.109
9.0	12.602	
		0.114
10.0	12.488	

Rekenen wij nu de samenstelling der onderzochte amalgamen om in atoomprocenten, zoo is het resultaat:

8.0 gew. % Zn. = 21.0 at. % Zn.
9.0 gew. % Zn. = 23.2 at. % Zn.
10.0 gew. % Zn. = 25.4 at. % Zn.

Uit deze getallen laat zich nu het moleculairvolume der amalgamen berekenen.

Tabel 33 geeft de aldus gevonden waarden:

TABEL 33.

TEMPERATUUR 25°.0.

Atoomproc. zink (a)	Moleculair-Volume (M)	$\frac{dM}{da}$
21.0	13.511	
23.2	13.392	0.054
25.4	13.277	0.052

De lijn, die het moleculairvolume der zinkamalgamen voorstelt als functie van hunne samenstelling, wordt nu gegeven door de vergelijking:

$$M_{25°.0} = 14.628 - 5.318\ a.$$

waarin $M_{25°.0}$ voorstelt het moleculairvolume van het amalgaam bij 25°.0 en a het aantal atoompercenten zink.

Het snijpunt van deze lijn met de Y-as levert ons nu het punt G′ (zie fig. 9 pag 33). Dit punt verkrijgt men dus door in bovenstaande vgl. te stellen a = 1.

De waarde voor het stuk G′B wordt in dit geval: 9.310.

Het moleculairvolume van zink wordt in de figuur voorgesteld door den ordinaat BE. Nemen wij nu voor het spec. gew. van Zn $\frac{25°.0}{4°.0}$ de waarde 7.15 [1]), zoo volgt hieruit voor de waarde van BE: 9.147.

Het stuk G′E is nu gelijk:

$$9.147 - 9.310 = - 0.163.$$

Hieruit blijkt dus, dat de toevoeging van 1 gramatoom zink aan een zinkamalgaam van 10 gew. %, zoodanig dat de concentratie niet verandert, eene volumevermeerdering tengevolge heeft van 0.163 cc.

Waar het in ons geval geldt het onttrekken van 1 gramaequivalent zink onder dezelfde omstandigheden, wordt dus

[1]) Zie de discussie hierover pag. 107.

de waarde van de daardoor ontstane volumevermindering: **0.08** cc.

De methoden, die bij de cadmium-amalgamen gebezigd werden om deze waarden te contrôleeren, kunnen hier niet worden toegepast. Zoowel in het dilatometer-element, als in een cel naar het schema: Zn-zinksulfaatoplossing-Zn-amalgaam, die ter bepaling van $v_1 - v_2$ zouden moeten dienen, zou als ééne electrode metallisch zink moeten worden gebruikt. Nu bleek het mij echter niet mogelijk het zink in een vorm te verkrijgen, die een scherp gedefinieerde potentiaal bezat. Wel is waar geven RICHARDS en LEWIS [1]) en ERNST COHEN [2]) op, dat zulk een pool op analoge wijze, als bij het cadmium kan worden verkregen (verg. pg. 42), maar de potentiaal van het zink in den aldaar beschreven vorm is toch niet constant genoeg, om in metingen als deze betrouwbaar te kunnen worden geacht.

Uit de resultaten, bij de WESTON-cel verkregen, blijkt echter, dat de nauwkeurigheid der drie methoden van dezelfde orde is, zoodat hier alleen met de amalgaammethode kan worden volstaan, te meer, waar de volumeverandering, die wij hier moesten bepalen, practisch geheel blijkt te verdwijnen ten opzichte der totale.

2. Het verdwijnen van 1 gramaequivalent zink (dat overgaat in een gramaequivalent $ZnSO_4$) heeft eene volumevermindering tengevolge, die gegeven wordt door het quotiënt $\frac{\text{aequivalentgewicht}}{\text{Spec. gew.} \frac{25°.0}{4°.0}}$

Daar het electrolytisch afgescheiden zink zich niet leent tot nauwkeurige bepaling van het spec. gew. (verg. pg. 86), daar ook hier insluitsels aanwezig zijn, die zich alleen door smelten van het materiaal laten verwijderen [3]), voerde ik

---

[1]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. **28**, 1 (1899).

[2]) Zeitschr. f. Physikal. Chem. **34**, 618 (1900).

[3]) Vgl. ERNST COHEN en E. GOLDSCHMIDT Zeitschr. f. Physikal. Chem. **50**, 225 (1904); HULETT en DE LURY, Journal of the American Chemical Society, **30**, 1805 (1908).

de bepalingen uit aan een zeer zuiver praeparaat „Zink Kahlbaum," waarin verontreinigingen niet konden worden aangetoond.

Dit werd tot eene dikte van 0.25 mm. uitgeplet en daarna gereinigd en met aether ontvet.

De bepaling van het spec. gew. geschiedde met toluol als pyknometervloeistof.

Een tweetal bepalingen met zink uit dezelfde massa gaven $S\frac{25°.0}{4°.0}$ 7,158 en 7.162.

Maar ook thans doet zich nog een bezwaar voor:

Wordt hetzelfde zink op een andere wijze uitgeplet of gehamerd, zoo verandert daardoor het spec. gew. aanmerkelijk, zooals reeds door Kahlbaum, Roth en Siedler [1]) is aangegeven en ook door mij werd geconstateerd.

Twee bepalingen toch van hetzelfde praeparaat, dat echter niet geplet, maar gehamerd was, gaven voor het spec. gew. $\frac{25°.0}{4°.0}$ de waarden 7.136, 7.135 en 7.139.

Uit het voorafgaande blijkt voldoende, dat eene keuze uit dergelijke waarden eene geheel willekeurige is. Ik heb gemeend hiervoor de waarde 7.15 te moeten aannemen, daar deze het gemiddelde van eene grootere serie bepalingen is, die hier niet verder in bizonderheden worden besproken.

Het volume, dat ingenomen wordt door 1 gramaequivalent zink bij 25°.0 is derhalve $\frac{65.4}{2 \times 7.15} = \mathbf{4.57}$ cc.

3. Tengevolge van de vorming van 1 mol $ZnSO_4$ in den electrolyt, die bestaat uit een verzadigde oplossing van $ZnSO_4.7aq.$, zullen zich reacties afspelen, geheel analoog met die, welke op pg. 65 zijn beschreven.

Het geheele proces wordt voorgesteld door de vgl.:

$$ZnSO_4 + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4.AH_2O) = \frac{A}{A-7} ZnSO_4.7H_2O$$

waarin A voorstelt het aantal molen water, dat zich naast 1 mol anhydrid in de verzadigde oplossing bevindt. De

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 177 (1902).

waarde van A is derhalve eene functie van de temperatuur en den druk.

De volumeverandering, die het in de bovenstaande vergelijking voorgestelde proces begeleidt, worde hier voor een bepaalden druk, b.v. 1000 atmosfeeren, berekend. De waarden voor de andere drukkingen vindt men in tabel 34.

Blijkens de oplosbaarheidsbepalingen van $ZnSO_4.7aq.$ onder hoogen druk (zie pg. 83) is de samenstelling der verzadigde oplossing van dit zout bij 1000 atm. 57.55 gr. $ZnSO_4$ en 100 gr. water. Rekenen wij dit om tot molen $ZnSO_4$ en water, zoo blijkt, dat in die oplossing naast 1 mol anhydrid zich bevinden 15.57 molen water, zoodat in dit geval $A = 15.57$.

Met 1 mol $ZnSO_4$ zetten zich volgens de bovenstaande vergel. $\frac{7}{A-7}$ molen verzadigde oplossing om, wat overeenkomt met:

$$\frac{7}{8.57}\ (161.46 + 15.57 \times 18.02) = 361.052 \text{ gram.}$$

Het spec. gew. der bij 1000 atm. verzadigde oplossing laat zich gemakkelijk vinden uit de volgende waarden:

spec. gew. $\frac{25°.0}{4°.0}$ der oplossing van 57.95 % = 1.4930

spec. gew. $\frac{25°.0}{4°.0}$ der oplossing van 56.93 % = 1.4864

zoodat:

spec. gew. $\frac{25°.0}{4°.0}$ der oplossing van 57.55 % = 1.4904

indien wij deze waarde in dit kleine gebied door interpolatie berekenen en den invloed der compressibiliteit verwaarloozen.

Het volume van de boven berekende hoeveelheid verzadigde oplossing is dan:

$$\frac{361.052}{1.4904} = 242.25 \text{ cc.}$$

De hoeveelheid $ZnSO_4.7aq$ (kristallen), die zich uit de

verzadigde vloeistof afzet, bedraagt

$$\frac{15.57 \times 287.60}{8.57} = 522.512 \text{ gram.}$$

Voor de berekening van het volume, dat door deze hoeveelheid kristallen wordt ingenomen, moet het spec. gew. van $ZnSO_4.7aq$ bekend zijn. Dit werd op de volgende wijze bepaald:

Een zeer zuiver handelsproduct $ZnSO_4.7aq$ werd eenige malen gestoord gekristalliseerd en vervolgens scherp afgezogen op een trechter volgens BÜCHNER. Daarna werd het praeparaat gewasschen met aether, totdat de moederloog verwijderd was en nu snel gedroogd door het te wrijven in een linnen doek.

Nadat het praeparaat niet meer naar aether rook, werd eene waterbepaling uitgevoerd en tevens het spec. gew. bepaald.

De waterbepalingen gaven als resultaat voor de samenstelling $ZnSO_4.7.07H_2O$ en $ZnSO_4.7.06H_2O$, terwijl het spec. gew. werd bepaald met behulp van toluol [1]) en de waarden 1.9495 en 1.9473 opleverde, waarvan het gemiddelde is 1.9484.

Van een tweede praeparaat, dat volgens de analyse $6.95H_2O$ bevatte, (een tweede bepaling gaf $6.94\ H_2O$,) werd eveneens het spec. gew. bepaald en hiervoor gevonden: 1.9593.

Ik heb daarom het gemiddelde dezer waarden genomen en vond aldus:

$$\text{Spec. gew. } ZnSO_4.7aq \frac{25°.0}{4°.0} = \mathbf{1.954.}$$

Voeren wij deze waarde in bij de berekening van het volume, dat ingenomen wordt door 522,512 gram der kristallen $ZnSO_4.7aq$ en verwaarloozen wij wederom den invloed van de compressibiliteit, zoo wordt dit volume

$$\frac{522.512}{1.954} = 267.41 \text{ cc.}$$

Het resultaat van deze berekening is dus, dat tengevolge

[1]) Door een voorafgaande proef had ik mij overtuigd, dat $ZnSO_4.7aq$ practisch niet in toluol oplosbaar is.

van het feit, dat 1 grammolecule $ZnSO_4$ zich met de benoodigde hoeveelheid verzadigde oplossing van $ZnSO_4.7aq$ verbindt en dientengevolge eene daarmee correspondeerende hoeveelheid $ZnSO_4.7aq$ zich als kristallen op den bodem afzet, bij 1000 atm. eene volumevermeerdering ontstaat van:

$$267.41 - 242.25 = 25.16 \text{ cc.}$$

Voor een gramaequivalent $ZnSO_4$ correspondeert dit dus met eene volumetoename van 12.58 cc.

Eene dergelijke berekening heb ik nu ook uitgevoerd voor de drukkingen 500 en 0 atmosfeeren. Tabel 34 geeft de gevonden waarden:

TABEL 34.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	Vol.-verandering bij reactie 3 (pg. 107) in cc.
0	12.54
500	12.55
1000	12.58

Daar deze volumeveranderingen dus zeer weinig met den druk varieeren, heb ik als gemiddelde voor deze waarde aangenomen **12.55** cc.

4. Het gramaequivalent mercurosulfaat, dat ontleed wordt, neemt een volume in van **35.11** cc., volgens de op pg. 94 beschreven bepaling.

5. Het volume van het gramaequivalent kwik, dat gevormd wordt, is reeds op pg. 95 berekend en bedraagt **14.78** cc.

Berekenen wij de totale volumeverandering, die bij 25°.0 in het CLARK-element optreedt, wanneer er 96540 coulombs doorstroomen, zoo is deze gelijk aan de algebraische som der vijf veranderingen, waarin wij deze totale verandering hebben gesplitst. Dit geeft ons dus de waarde:

$$- 0.08 - 4.57 + 12.55 - 35.11 + 14.78 = - \mathbf{12.43} \text{ cc.}$$

Deze waarde moet nu (met tegengesteld teeken) in de vergelijking $E_\pi - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$ worden gesubstitueerd.

HOOFDSTUK IX.

Bepaling van $\frac{dE}{d\pi}$ van het CLARK-element en toetsing der vergelijking $E_\pi - E_o = \pi\,(v_1 - v_2)$.

De E. M. K. der CLARK-cel onder hoogen druk bepaalde ik op de wijze, zooals dit bij het WESTON-element is beschreven.

De overweging, die mij aldaar deed besluiten eene bij 25°.0 verzadigde cadmiumsulfaatoplossing *zonder* „Bodenkörper" als electrolyt te gebruiken, is ook hier de reden, dat eene bij 25°.0 verzadigde $ZnSO_4.7aq$-oplossing *zonder vaste phase* als geleidende vloeistof in de elementen werd gebracht. De verandering der E. M. K. bij drukverhooging is dus alleen te danken aan het feit, dat er in het element bij stroomdoorgang eene volumeverandering plaats grijpt, terwijl de rol der verandering van de oplosbaarheid van het zout is uitgeschakeld.

De metingen werden uitgevoerd met een viertal cellen, die geconstrueerd waren uit de grondstoffen, die voor het vervaardigen der normaal-elementen hadden dienst gedaan.

De elementen werden eenigen tijd in de oliethermostaat bestudeerd, voor dat men ze in de compressiebom bracht. Ook daar wachtte ik steeds het evenwicht af, eer ik de cellen comprimeerde.

Tabel 35 geeft den gang van eene bepaling bij den druk van 250 atmosfeeren, nadat de waarde der E. M. K. bij 25°.0 en gewonen druk was vastgesteld op **1.41958** V.

Te 12 u. 55 was de druk op 250 atm. gebracht.

TABEL 35.

250 ATM. TEMP. 25°.0.

1 u. 00	1.42214 V.
1 u. 10	1.42238 „
1 u. 20	1.42254 „
1 u. 25	1.42262 „
1 u. 30	1.42262 „
1 u. 35	1.42264 „
1 u. 40	1.42266 „
1 u. 45	1.42266 „
1 u. 50	1.42266 „
1 u. 55	1.42266 „

De bij dezen druk behoorende waarde der E. M. K. is derhalve **1.42266** V.

Te 1 u. 57 werd de druk gebracht op 500 atm.

TABEL 36.

500 ATM. TEMP. 25°.0.

2 u 10	1.42522 V.
2 u. 20	1.42550 „
2 u. 30	1.42558 „
2 u. 40	1.42564 „
2 u. 45	1.42564 „
2 u. 50	1.42566 „
2 u. 55	1.42566 „
3 u. 00	1.42566 „
3 u. 05	1.42568 „
3 u. 10	1.42568 „
3 u. 15	1.42568 „
3 u. 20	1.42568 „

Als eindwaarde wordt hier **1.42568** V. gearresteerd.

Te 3 u. 22 bracht ik den druk op 750 atm.

TABEL 37.

750 ATM. TEMP. 25°.0.

3 u. 30	1.42784 V.
3 u. 45	1.42834 „
3 u. 55	1.42844 „
4 u. 00	1.42848 „
4 u. 05	1.42848 „
4 u. 10	1.42850 „
4 u. 15	1.42852 „
4 u. 20	1.42850 „
4 u. 25	1.42850 „
4 u. 30	1.42850 „

De waarde **1.42850** V. behoort dus bij den druk 750 atm.
Te 4 u. 33 werd de druk tot 1000 atm. verhoogd.

TABEL 38.

1000 ATM. TEMP. 25°.0.

4 u. 50	1.43109 V.
5 u. 00	1.43121 „
5 u. 10	1.43129 „
5 u. 15	1.43145 „
5 u. 20	1.43137 „
5 u. 25	1.43137 „
5 u. 30	1.43137 „
5 u. 35	1.43137 „

De waarde der E. M. K. bij 1000 atm. is derhalve **1.43137** V.
De resultaten der bepalingen met de 4 cellen worden in Tabel 39 samengevat:

TABEL 39.

TEMPERATUUR 25°.0.

ELECTROMOTORISCHE KRACHT IN VOLTS.

Nummer der cel.	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
31*c*	1.41972	1.42279	1.42579	1.42865	1.43148
33*c*	1.41958	1.42266	1.42568	1.42850	1.43137
40*s*	1.41976	1.42287	1.42588	1.42870	1.43153
41*c*	1.41978	1.42289	1.42585	1.42872	1.43154
Gemiddeld	**1.41971**	**1.42280**	**1.42580**	**1.42864**	**1.43148**

Gaan wij nu voor deze cellen de waarde van $\frac{dE}{d\pi}$ opmaken, zoo ontstaan de cijfers, gegeven in Tabel 40.

De waarden $\frac{dE}{d\pi}$ zijn wederom berekend uit intervallen van 250 atm., ten einde den compressibiliteitsinvloed zooveel mogelijk buiten te sluiten.

TABEL 40.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	E. M. K. in Volts	$\frac{dE}{d\pi}$ $\frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$
0	1.41971	
250	1.42280	0.0000124
500	1.42580	0.0000120
750	1.42864	0.0000114
1000	1.43148	0.0000114

Het gemiddelde van deze vier waarden levert dus als eindresultaat:

$$\frac{dE}{d\pi} = \mathbf{0.0000118}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$$

Berekenen wij nu de waarde voor $\frac{dE}{d\pi}$ uit de vergelijking

$$E_\pi - E_0 = \pi\ (v_1 - v_2)$$

en substitueeren wij voor $v_1 - v_2$ de in het vorige hoofdstuk gevonden waarde 12.43 cc., zoo is de langs dezen weg gevonden

$$\frac{dE}{d\pi} = \mathbf{0.0000130}\ \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$$

Overlegt men, dat bij de berekening dezer waarde niet minder dan 15 natuurconstanten moesten worden gebruikt, dan mag de overeenstemming inderdaad als zeer bevredigend worden beschouwd.

HOOFDSTUK X.

Bepaling van de oplosbaarheid onder hoogen druk langs electromotorischen weg.

In Hoofdstuk V heb ik eene algemeene methode aangegeven ter bepaling van de oplosbaarheid onder hoogen druk; thans zal eene tweede methode worden besproken, die op de meting van electromotorische krachten berust. Deze methode is niet zoo algemeen, daar zij alleen toepassing kan vinden bij de bepaling der oplosbaarheid van stoffen, die dienst kunnen doen als electrolyt in eene reversibel galvanisch element. In die gevallen is de methode echter van groote nauwkeurigheid en kan dus eene zeer gewenschte contrôle op de resultaten der eerste methode leveren.

Bij het bepalen der waarde $\frac{dE}{d\pi}$ van de WESTON- en CLARK-cellen is er reeds op gewezen, dat men in deze cellen gebruik moet maken van eene bij 25°.0 verzadigde oplossing van den electrolyt zonder „Bodenkörper".

Immers, alleen in dat geval wordt de juiste verandering der E. M. K. gemeten, terwijl bij cellen met „Bodenkörper" de experimenteel bepaalde verandering der E. M. K. eene superpositie is van de gevraagde grootheid en de verandering der E. M. K. tengevolge van concentratieverandering.

Construeert men de volgende galvanische combinatie:

Electrode, omkeerbaar op het Kation K.	Bij T° en 1 atm. verzadigde oplossing van een zout KA met „Bodenkörper".	Electrode, omkeerbaar op het Anion A.

welke ik systeem α wil noemen, en een tweede:

Electrode, omkeerbaar op het Kation K.	Bij T° en 1 atm. verzadigde oplossing van het zout KA zonder „Bodenkörper".	Electrode, omkeerbaar op het Anion A.

waaraan wij den naam systeem β zullen geven, dan zal, indien men nu deze systemen bij T° en onder den druk van 1 atm. tegen elkaar schakelt, de E. M. K. dezer combinatie natuurlijk nul zijn.

Wordt het geheel evenwel onder druk gebracht, zoo zal in het algemeen de concentratie van den electrolyt in het systeem α veranderen, terwijl die van het systeem β onveranderd zal blijven in het geval, dat de concentratie van den electrolyt verhoogd wordt tengevolge van den druk.

Bepaalt men nu de waarde van $\frac{dE}{d\pi}$ voor het systeem α en eveneens die voor het systeem β, zoo geldt de volgende betrekking:

$$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha = \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta + \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$$

indien wij de oplosbaarheid van den „Bodenkörper" bij de temperatuur T door C voorstellen, waaruit volgt:

$$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T = \frac{\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha - \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}} \quad \ldots\ldots (A)$$

De waarde van $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ en $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$ kan worden bepaald op de wijze, die in hoofdstuk VII en VIII is besproken, terwijl $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ gevonden kan worden door het meten der E. M. K. van de combinatie β met verschillende concentraties van den electrolyt bij den druk π atmosfeeren.

De bepaling van den drukinvloed op de oplosbaarheid is

dus geheel teruggebracht tot het meten van electromotorische krachten.

Het groote voordeel dezer methode boven de directe ligt wel hierin, dat de verzadigde oplossing steeds onder druk gemeten wordt en dus de evenwichtstoestand niet kan verschuiven, gelijk het geval kan zijn bij toepassing der eerste methode, waar die oplossing ter uitvoering der analyse aan den hoogen druk wordt onttrokken.

Dit is vooral van belang bij die stoffen, welker oplosbaarheid met den druk toeneemt, daar hare onder druk verzadigde oplossing bij gewonen druk oververzadigd wordt en er steeds spontane uitkristallisatie kan intreden.

In het geval, waarin de oplosbaarheid onder druk vermindert, zal juist deze uitkristallisatie in het element onder druk plaats vinden en derhalve de concentratie van het element zonder „Bodenkörper" toch veranderen, tenzij de oplossing oververzadigd blijft. In dit geval nu is de directe methode meer betrouwbaar, daar dan de oplossing bij gewonen druk onverzadigd is en dus niet snel haar verzadigingstoestand (bij 1 atm.) kan bereiken.

De beide methoden vullen elkaar dus volkomen aan.

Toetsen wij nu deze overwegingen aan het experiment.

A. Oplosbaarheidsbepaling van $CdSO_4.8/3aq$ (25°.0).

1. *Bepaling van* $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ *en* $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$

Ter bepaling van de verandering der E. M. K. tengevolge van druk van een systeem α, gebruikte ik als element de gewone WESTON-normaalcel met „Bodenkörper," die in klein formaat, geheel volgens de voorschriften geconstrueerd was. Voor het systeem β diende mij het type, dat in Hoofdstuk VII uitvoerig werd bestudeerd.

Tabel 41 geeft nu de waarden der E. M. K. van het systeem α, terwijl tabel 42 de waarden geeft voor systeem β, zooals die reeds op pg. 100 werden meegedeeld.

TABEL 41.

SYSTEEM MET „BODENKÖRPER" (TYPE α).

E. M. K. IN VOLTS. TEMP. 25°.0.

Nummer der cel.	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
13*s*	1.01851	1.02020	1.02175	1.02335	1.02496
14*c*	1.01819	1.01975	1.02134	1.02286	1.02439
15*c*	1.01811	1.01976	1.02134	1.02291	1.02442
16*s*	1.01827	1.01992	1.02157	1.02295	1.02458
Gemiddeld	**1.01827**	**1.01991**	**1.02150**	**1.02302**	**1.02459**

TABEL 42.

SYSTEEM ZONDER „BODENKÖRPER" (TYPE β).

E. M. K. IN VOLTS. TEMP. 25°.0.

Nummer der cel.	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
9*c*	1.01847	1.02052	1.02250	1.02438	1.02624
10*c*	1.01866	1.02076	1.02273	1.02462	1.02658
11*s*	1.01814	1.02016	1.02209	1.02400	1.02584
12*s*	1.01811	1.02018	1.02211	1.02395	1.02582
Gemiddeld	**1.01834**	**1.02040**	**1.02236**	**1.02424**	**1.02612**

2. *Bepaling van* $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\ \pi}$

Deze waarde werd bestudeerd aan een tweetal cellen, die eene verschillende concentratie van den electrolyt bezaten. Deze oplossingen bevatten resp. 76.80 en 75.33 gr. $CdSO_4$ op 100 gr. water.

Voor de cellen met de concentratie 76.80 maakten wij gebruik van WESTON-normaalelementen (type β), welker E. M. K. men in tabel 42 terug vindt; voor de anderen van dergelijke elementen, welker oplossing bereid was, door een bepaald bedrag der bij 25°.0 aan $CdSO_4.8/3H_2O$ verzadigde oplossing met een afgewogen hoeveelheid water te verdunnen. Ter contrôle werd de samenstelling der aldus ontstane oplossing ook langs analytischen weg bepaald.

De elementen werden verder geconstrueerd, zooals op bldz. 98 uitvoerig is beschreven.

Twee analyses van deze oplossing gaven de waarde 75.34 en 75.32 % anhydrisch zout (op 100 gram water), zoodat als gemiddelde aangenomen werd de waarde 75.33 %.

Tabel 43 geeft de E. M. K. van deze cellen bij de daarbij behoorende drukkingen.

TABEL 43.

CELLEN MET VERDUNDE OPLOSSING.

(75.33 GR. $CdSO_4$ + 100 GR. WATER).

E. M. K. IN VOLTS. TEMPERATUUR 25°.0.

Nummer der cel	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
25*c*	1.01909	1.02128	1.02326	1.02513	1.02696
26*s*	1.01905	1.02122	1.02324	1.02510	1.02696
Gemiddeld	**1.01907**	**1.02125**	**1.02325**	**1.02512**	**1.02696**

3. *Berekening van* $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$

Uit de tabellen 41, 42, 43 kunnen nu de waarden voor

$$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha, \quad \left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta \text{ en } \left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$$

worden berekend. Tabel 44 geeft een overzicht van de aldus gevonden grootheden.

TABEL 44.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$	$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$
250	0.00000656	0.00000824	—0.000578
500	0.00000636	0.00000784	—0.000605
750	0.00000608	0.00000752	—0.000598
1000	0.00000628	0.00000752	—0.000571

Bij de berekening van $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ uit de waarden van de E. M. K. der cellen 25*c* en 26*s* en die der cellen met bij 25°.0 verzadigde oplossing (type β), is voor de concentratie dezer laatste oplossing aangenomen de waarde 76.80%. [1])

Plaatst men nu de aldus verkregen waarden in de formule A (pg. 116) en berekent men de oplosbaarheid bij de verschillende drukken uit die bij 1 atmosfeer druk, zoo krijgt men eene reeks waarden, die in Tabel 45 zijn vereenigd.

De 5e kolom stelt voor de oplosbaarheid die langs *directen* weg door mij werd gevonden.

TABEL 45.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$	dC	C (electromotorisch)	C (direct)
250	0.00292	0.73	77.53	77.40
500	0.00244	1.22	78.02	78.00
750	0.00240	1.80	78.60	78.36
1000	0.00216	2.16	78.96	78.73

De overeenstemming der waarden in de 4e en 5e kolom laat niets te wenschen over, zoodat hiermede experimenteel is aangetoond, dat deze electromotorische methode met succes kan worden toegepast, indien de te onderzoeken stof voldoet aan de boven omschreven eischen.

B. Oplosbaarheid van $ZnSO_4.7aq$ (25°.0).

1. *Bepaling van* $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$ *en* $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$

Uit de oplosbaarheidsbepalingen langs directen weg is gebleken, dat de oplosbaarheid van $ZnSO_4.7aq$ bij verhooging van druk afneemt.

In dit geval blijven dus de cellen van type α en β volkomen identiek, daar ook uit de heldere, verzadigde op-

[1]) Zie noot 1, 2 en 3 pg. 82.

lossing zich zooveel kristallen zullen afzetten, als overeenkomt met de vermindering der oplosbaarheid.

Slechts in het geval, dat het zout in oplossing blijft en *de oplossing derhalve oververzadigd* wordt, kan de electromotorische methode met goed gevolg worden toegepast.

In het geval van $ZnSO_4.7aq$ bleek, dat deze oververzadiging zich gemakkelijk handhaafde, hetgeen uit de metingen der E. M. K. voldoende te zien is, en bovendien gecontroleerd kan worden door de bepaling der oplosbaarheid langs directen weg.

De waarden voor de E. M. K. bij de verschillende cellen van type α en β worden in de Tabellen 46 en 47 gegeven.

TABEL 46.

SYSTEEM MET „BODENKÖRPER" (TYPE α).

E. M. K. IN VOLTS. TEMP. 25°.0.

Nummer der cel.	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
17*s*	1.41994	1.42306	1.42622	1.42915	1.43209
18*s*	1.41996	1.42323	1.42627	1.42934	1.43229
32*c*	1.42000	1.42333	1.42642	1.42942	1.43235
34*c*	1.42005	1.42336	1.42644	1.42941	1.43230
Gemiddeld	**1.41999**	**1.42325**	**1.42634**	**1.42933**	**1.43226**

TABEL 47.

SYSTEEM ZONDER „BODENKÖRPER" (TYPE β).

E. M. K. IN VOLTS. TEMP. 25°.0.

Nummer der cel	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
31*c*	1.41972	1.42279	1.42579	1.42865	1.43148
33*c*	1.41958	1.42266	1.42568	1.42850	1.43137
40*s*	1.41976	1.42287	1.42588	1.42870	1.43153
41*c*	1.41978	1.42289	1.42585	1.42872	1.43154
Gemiddeld	**1.41971**	**1.42280**	**1.42580**	**1.42864**	**1.43148**

2. *Bepaling van* $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$

Een tweetal cellen, die eene oplossing bevatten, welker concentratie ruim 1 % geringer was, dan die der bij 25°.0

aan $ZnSO_4.7aq$ verzadigde oplossing, werd ter bepaling van $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ in onderzoek genomen.

De samenstelling der oplossing, die verkregen was door verdunning met water van eene bij 25°.0 verzadigde oplossing, werd langs analytischen weg vastgesteld. Deze analyse gaf 56.52 en 56.55 gr. $ZnSO_4$ op 100 gr. H_2O., gemiddeld 56.54.

Tabel 48 geeft de waarden der E. M. K. van deze beide cellen bij de daarbij behoorende drukkingen.

TABEL 48.

CELLEN MET VERDUNDE OPLOSSING.

(56.54 GR. $ZnSO_4$ + 100 GR. WATER).

E.M.K. IN VOLTS. TEMPERATUUR 25°.0.

Nummer der cel.	0 atm.	250 atm.	500 atm.	750 atm.	1000 atm.
36*s*	1.42189	1.42505	1.42803	1.43090	1.43382
38*c*	1.42184	1.42497	1.42800	1.43094	1.43385
Gemiddeld	**1.42187**	**1.42501**	**1.42802**	**1.43092**	**1.43384**

3. *Berekening van* $\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$

Tabel 49 geeft nu een overzicht der waarden $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$, $\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$ en $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$, welke uit de drie bovenstaande tabellen zijn berekend.

TABEL 49.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\alpha$	$\left[\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T\right]_\beta$	$\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$
250	0.00001304	0.00001236	—0.001567
500	0.00001236	0.00001200	—0.001574
750	0.00001196	0.00001136	—0.001617
1000	0.00001172	0.00001136	—0.001674

De berekening van $\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T.\pi}$ geschiedde uit de waarden der E. M. K. van de cellen 36*s* en 38*c* en die der cellen, welke als electrolyt eene bij 25°.0 verzadigde oplossing bevatten en waarvan de waarden in Tabel 47 zijn gegeven. Als samenstelling der verzadigde oplossing werd aangenomen: 57.95 gr. $ZnSO_4$ op 100 gr. water [1]).

Plaatst men de aldus verkregen waarden in de formule A (pg. 116) en berekent men de oplosbaarheid bij de verschillende drukken uit die bij 1 atm., zoo ontstaat Tabel 50. De waarden der oplosbaarheid langs *directen* weg gevonden, (verg. pg. 84) bevinden zich in de 5e kolom.

TABEL 50.

TEMPERATUUR 25°.0.

Druk in atm.	$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T$	dC	C (electromotorisch)	C (direct)
250	—0.000434	—0.108	57.84	57.93
500	—0.000228	—0.114	57.84	57.91
750	—0.000371	—0.278	57.67	57.73
1000	—0.000215	—0.215	57.74	57.55

Door vergelijking der cijfers in de 4e en 5e kolom blijkt, dat ook in het geval van $ZnSO_4.7aq$ de electromotorische methode kan worden aangewend, hoewel echter in het algemeen bij eene stof, waarvan de oplosbaarheid met toename van den druk vermindert, de directe methode de voorkeur verdient.

[1]) Vergel. noot 1 en 2 pg. 84.

SAMENVATTING.

Nadat er in de inleiding van dit proefschrift de aandacht op was gevestigd, dat een onderzoek over den invloed van den druk op de E. M. K. van reversibele galvanische elementen van gewicht is in verband met den invloed, dien de druk op de affiniteit van reversibele omzettingen uitoefent, werd in Hoofdstuk I (pg. 5 tot 16) een critisch overzicht gegeven over de oudere bepalingen op dit gebied.

Daaraan werden de eischen ontleend, die aan een dergelijk onderzoek behooren te worden gesteld.

Terwijl in Hoofdstuk II (pg. 16—30) de gebruikte toestellen en praeparaten werden beschreven, gingen wij in Hoofdstuk III, IV, VI, VII en VIII er toe over, de juistheid der formule $E_{\pi} - E_{0} = \pi\ (v_1 - v_2)$, die uit de algemeene formule van GIBBS (pg. 2) was afgeleid, aan een drietal omkeerbare galvanische cellen te toetsen. De resultaten der metingen bleeken in overeenstemming met de waarden, uit die vergelijking berekend.

In Hoofdstuk V (pg. 70—95) werd eene directe methode ter bepaling van oplosbaarheid onder hoogen druk uitgewerkt, terwijl in het laatste Hoofdstuk (pg. 115—123) eene tweede, electromotorische methode werd beschreven, welker resultaten met die der directe in goede overeenstemming bleken te zijn.