Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Studies over normaalelementen

https://hdl.handle.net/1874/256065

Phys fac A^vo 192 23 June 1910

STUDIES OVER NORMAALELEMENTEN

P. J. H. VAN GINNEKEN.

s.
cht
0

STUDIES OVER NORMAALELEMENTEN

Diss. Utrecht 1910

STUDIES OVER NORMAALELEMENTEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. H. ZWAARDEMAKER CZN HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 23 JUNI 1910 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR DOOR

PIETER JOSEPHUS HIERONYMUS VAN GINNEKEN

GEBOREN TE OUDENBOSCH

J. VAN BOEKHOVEN
— UTRECHT —



AAN MIJNE MOEDER.

AAN MIJNE TOEKOMSTIGE VROUW.

Den hoogleeraren en docenten in de faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de Amsterdamsche Universiteit, wier onderwijs ik heb genoten, betuig ik mijn oprechten dank.

Ik breng hulde aan de nagedachtenis van H. W. Bakhuis Roozeboom.

Grooten dank ben ik verplicht aan mijn promotor, Professor E. Cohen. *In den tijd, gedurende welken ik deze dissertatie onder zijne leiding bewerkte, heb ik zijne groote eigenschappen als mensch en als geleerde leeren hoogschatten. De bereidwilligheid, waarmede hij steeds zijne leerlingen bijstaat en welke ik op bijzondere wijze in kleine en groote moeilijkheden heb mogen ondervinden, getuigt van de hooge opvatting, die* Professor Cohen *van zijne taak als hoogleeraar heeft.*

Eene aangename herinnering behoud ik aan de wijze, waarop Professor van Romburgh *mij steeds heeft bejegend en bij voorkomende gelegenheden ter wille is geweest.*

Den privaat-docent in de physische chemie, Dr. H. R. Kruyt, *aan wiens vriendschappelijken steun ik zeer veel te danken heb, spreek ik daarvoor op deze plaats mijne erkentelijkheid uit.*

INHOUD

Bldz.

INLEIDING 1

EERSTE GEDEELTE.

HOOFDSTUK I. Het normaalelement uit phasentheoretisch oogpunt beschouwd 4

HOOFDSTUK II. Het mercurosulfaat als depolarisator in het WESTON- en CLARK-element 16

HOOFDSTUK III. Eenige opmerkingen naar aanleiding der laatste onderzoekingen over de cadmiumamalgamen . . . 41

TWEEDE GEDEELTE.

DE ZINKAMALGAMEN.

HOOFDSTUK I. Oudere onderzoekingen 47

HOOFDSTUK II. *A.* De grondstoffen 56
B. De apparaten 56
C. Onderzoek naar methoden tot bereiding der verschillende amalgamen 58
D. De amalgaamelementen 68

HOOFDSTUK III. Het overgangspunt bij 42°,9 74

HOOFDSTUK IV. Het overgangspunt bij 20° 86

HOOFDSTUK V. Het smeltdiagram der zinkamalgamen 97

HOOFDSTUK VI. Het zinkamalgaam in het CLARK-element 104

SAMENVATTING 111

INLEIDING.

Een normaalelement dient als standaard-maat van electromotorische kracht. Wanneer wij het als zoodanig willen gebruiken, zullen wij dus moeten kennen de E. K. (in de vastgestelde eenheid uitgedrukt), die het element op dat tijdstip onder de heerschende condities heeft. Hiervoor is noodig, dat de E. K. slechts afhankelijk zij van bekende invloeden en wel op bekende wijze, of anders uitgedrukt, dat zij 1° geen functie is van grootheden, welker veranderingen ons niet bekend zijn; 2° dat, indien de verandering wel bekend en de E. K. een functie der variabele is, het verband op eenvoudige en „eindeutige" wijze kan worden weergegeven.

Volgens 1° mag dus de E. K. niet afhankelijk zijn van den voortgang van processen, die zich met den tijd vanzelf in het element afspelen, m. a. w. het element moet „konstant" zijn. Immers, voor de bedoelde processen kennen wij de verandering der variabelen niet. Het is ons b.v. onbekend, hoe groot de hoeveelheid is der door diffusie in het element verplaatste stof. Het proces der diffusie zal dus zóó moeten worden geleid, dat deze op de E. K. geen invloed hebbe. Dat dit mogelijk is, zal uit het vervolg blijken.

Er zijn echter processen, welker storende invloed op de E. K. niet door de inrichting van het element kan worden voorkomen. Deze zullen natuurlijk geheel moeten worden uitgesloten. De, volgens HULETT, in het WESTON-element [1]) steeds plaats hebbende

---

[1]) Wanneer hier en in 't vervolg gesproken wordt van een „WESTON-element", bedoelen wij daarmede in 't algemeen een „cadmium-element" *met* vast $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$ als „Bodenkörper". Waar noodig, zal de onderscheiding tusschen elementen mèt en zonder „Bodenkörper" uitdrukkelijk worden gemaakt.

hydrolyse van het mercurosulfaat behoort hiertoe en verdient daarom dan ook onze aandacht.

Hetzelfde, als voor de diffusie is gezegd, geldt, zooals bekend is, voor den stroomdoorgang bij de metingen; óók, wanneer de compensatiemethode volgens POGGENDORFF-DU BOIS REYMOND wordt aangewend.

Onder 1° vallen natuurlijk eveneens de zoo talrijke kleine factoren, die op de E. K. van invloed zijn, zonder dat wij hiervan een andere, dan eene zeer oppervlakkige kennis bezitten. De invloed, dien de toestand van een vaste pool op de potentiaal heeft, is als een voorbeeld te noemen.

De konstantheid van een element hangt nauw samen met een geheel bijzondere eigenschap: de zoogenaamde reproduceerbaarheid. Naarmate deze grooter is, zal de konstantheid meer een relatieve kunnen zijn. De reproduceerbaarheid is, hoewel formeel van secondaire, feitelijk van essentiëele beteekenis voor de plaats, die het normaalelement in de meettechniek inneemt. Immers, wanneer b.v. reeds voorstellen worden gedaan om de eenheid van E. K. in plaats van die van stroomsterkte als primaire internationale eenheid in te voeren, en daarbij het normaalelement als standaard te gebruiken, dan denkt daarbij niemand aan één of eenige exemplaren, maar stelt men zich voor, dat de juiste eenheid is gewaarborgd door vele elementen, door verschillende personen, op verschillende tijden gemaakt. De fout, die door de niet-konstantheid van sommige individuen zou kunnen worden veroorzaakt, wordt op deze wijze geheel vermeden. Indien het normaalelement niet zoo gemakkelijk reproduceerbaar ware, zou zijne beteekenis voor wetenschap en techniek zeer veel geringer zijn, daar dan de konstantheid als onvoldoende en te weinig zeker zou moeten worden beschouwd. Men zal bij de studie der normaalelementen er dus ook naar moeten streven, vertrouwbare en niet te moeilijk uitvoerbare recepten voor het samenstellen ervan te geven.

Tot de grootheden, welker veranderingen wij in 't algemeen wel kennen en ten opzichte waarvan de E. K. niet konstant behoeft te zijn, behooren de temperatuur en de druk.

De invloed van den druk kan in gewone gevallen steeds worden verwaarloosd.

Kunnen wij, zooals wel voorkomt, de temperatuur niet nauwkeurig bepalen, dan zal het gewenscht zijn, dat de E. K. zoo weinig mogelijk van deze afhankelijk zij; in 't algemeen zal trouwens een geringe temperatuurcoëfficiënt gewenscht zijn. Het bestaande verband tusschen E. K. en temperatuur zal echter volgens 2° eenvoudig en „eindeutig" moeten wezen. Het zijn de verschijnselen van discontinuïteit en hysteresis der E. K. bij temperatuursveranderingen, die in dit opzicht storend werken.

Het gedrag van het zinksulfaat in het CLARK-element is door de vroegere onderzoekingen zeer voldoende bekend. Het is vooral het gedrag der amalgamen, dat in dit verband nog moest worden onderzocht; dit punt is dan ook in den laatsten tijd aan de orde.

Ik heb hierboven een zeer beknopte schets gegeven van een aantal problemen op het gebied der normaalelementen. Hoofddoel blijft het samenstellen van een element, dat voldoet aan de theoretische en practische eischen van konstantheid; dat een zoo groot mogelijke reproduceerbaarheid bezit, een niet te grooten temperatuurcoëfficiënt heeft, en dat bij temperatuursveranderingen geen discontinuïteit of hysteresis der E. K. vertoont.

Toen ik een onderzoek over de zinkamalgamen aanving, ondernam ik tevens een studie van enkele der bovenaangeduide vraagpunten. Het resultaat daarvan is in het eerste gedeelte van dit proefschrift neergelegd; de uitkomsten van het experimenteele werk over de zinkamalgamen vindt men in het tweede gedeelte weergegeven.

EERSTE GEDEELTE.

HOOFDSTUK I.

Het Normaalelement uit phasentheoretisch oogpunt beschouwd.

Een galvanisch element bestaat niet uit een stelsel van stoffen, die zich in chemisch evenwicht bevinden, evenmin als dit in 't algemeen het geval is met stelsels, die geschikt zijn om in den een of anderen vorm energie te leveren uit chemische omzetting.

Om deze reden is het niet mogelijk, den uit evenwichtscondities afgeleiden phasenregel op het galvanisch element als stelsel zonder meer toe te passen. De vergeefsche pogingen van NERNST [1]) en BANCROFT [2]) zijn daar, om het boven gezegde op sprekende wijze te illustreeren.

Het galvanisch element is niet een stelsel in evenwicht, maar een zoodanig, dat op een zeer bepaalde, scherp aan te geven wijze van den evenwichtstoestand afwijkt. En wanneer we den indruk krijgen, dat er toch in een galvanisch element met een

---

[1]) Theoretische Chemie, 4te Auflage, Stuttgart 1903, pag. 697. In de 5de en 6de uitgave heeft NERNST dit gedeelte gesupprimeerd. Zie b.v. ook W. JAEGER, Die Normal-elemente, Halle a. S. 1902, pag. 9, waar men dezelfde opvatting vindt weergegeven.

[2]) Journ. phys. Chem. **2**, 427 (1898).

konstante E. K. een zeker regelmatig verband moet bestaan tusschen het aantal aanwezige komponenten en het aantal phasen (bij bepaalde temperatuur en bepaalden druk) en wij dus trachten, door dit verband op te sporen, uit phasentheoretisch oogpunt de conditie, waaraan het normaalelement behoort te voldoen, vast te stellen, dan zullen we juist moeten nagaan, in hoeverre er in het element al dan niet evenwicht heerscht.

Men moge het nut van zulke beschouwingen illusoir noemen, daar de electrochemie reeds lang op hare wijze de eischen, waaraan een normaalelement behoort te voldoen, heeft vastgesteld; de theorie gaat nu eenmaal niet altijd het experiment vooraf, maar blijft, ook indien zij achteraan komt, onmisbaar.

Reeds lang is op de boven gestelde vraag een antwoord gegeven door REINDERS [1]). NERNST en BANCROFT weerleggende, geeft hij als conditie: dat het normaalelement moet bestaan uit twee deelen, die elk invariante(p, t) stelsels [2]) zijn. Dit nu is volkomen juist, doch zonder meer onvoldoende en onbevredigend.

Volgens REINDERS' opvatting zou bijvoorbeeld het CLARK-element in zijn oorspronkelijken vorm n.l. volgens het schema:

$$Zn \text{ — vast } ZnSO_4 . 7\,aq \text{ — opl. verz. t.o.v. } ZnSO_4 . 7\,aq \;|\; \text{opl. verz. t.o.v. } Hg_2SO_4 \text{ — vast } Hg_2SO_4 \text{ — } Hg$$

uit theoretisch oogpunt evenzeer een normaalelement zijn als in zijn tegenwoordige gedaante.

Ik meen de oorzaak van zulk eene m. i. onjuiste opvatting hierin te zien, dat REINDERS niet, of liever niet op de juiste wijze, rekening houdt met de diffusie in het element. De evenwichtsinstelling van het niet in evenwicht zijnde stelsel, waaruit het galvanisch element bestaat, kan door de inrichting ervan bij voorkeur geschieden op een bepaalde wijze, namelijk door en met electriciteits-transport. Hiermede zijn echter de andere wijzen van evenwichtsinstelling niet uitgesloten en bij hydroketens is het het sterkst op den voorgrond tredende dezer storende processen de steeds plaats hebbende diffusie.

---

[1]) Verslag Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam **11**, (I) 115 (1902); Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 225 (1903).

[2]) Zie omtrent deze nomenclatuur SCHREINEMAKERS, Chem. Weekbl. **7**, 197 (1910).

REINDERS nu constateert het bestaan der diffusie, doch sluit haar verder buiten zijne beschouwingen. Hij schrijft [1]: „(Er is) tusschen de twee electrolyten in een element geen evenwicht, zij trachten zich door diffusie homogeen te mengen. Nu is echter de potentiaalsprong aan de grens van twee electrolyten gewoonlijk zeer gering en zij zal, wanneer de diffusie weinig is, maar zeer geringe wijzigingen ondergaan. Daar verder de electromotorische kracht van een element de som is van de potentiaalverschillen, die aan de grens der beide electrolyten en aan de grenzen van electrolyt en electrode optreden, kan men, *door die diffusie zoo gering mogelijk te maken* [2]) een schijnbaar evenwicht bereiken en daarmee een konstante E. K.

Daarvoor is noodig, dat er evenwicht heerscht tusschen de electroden en hun electrolyt. Maar verder mag in een konstant element dat evenwicht niet gewijzigd worden, wanneer de stroom gesloten wordt en tengevolge daarvan een omzetting tusschen de phasen plaats heeft. Het systeem moet bij konstante t en p invariant zijn."

Nu meen ik, dat het niet juist is, aan te nemen, dat de diffusie voor een konstante E. K. „zoo gering mogelijk" moet zijn. Zij zal in een theoretisch goed geconstrueerd element tot zeker bedrag kunnen plaats hebben, zonder in 't minst de E. K. te influenceeren. Aan welke eischen zulk een element moet voldoen, zal blijken, indien wij nagaan, wat er noodig is, opdat niet alleen de stroomdoorgang, doch eveneens de diffusie het evenwicht in de electrodensystemen niet wijzige.

De volgende beschouwingen hebben ten doel dit vraagstuk nader uit te werken. Wij zullen daarbij eenige reeds door REINDERS aangeduide punten nader uiteenzetten, om te komen tot een algemeener principe, dan door hem is aangegeven.

Men stelt wel als algemeene, noodige en voldoende, conditie voor normaalelementen, dat bij stroomdoorgang in beide richtingen de samenstelling der phasen onveranderd blijve. Indien dit juist is, dan zullen wij na het bovengezegde er aan moeten toevoegen, dat de samenstelling der phasen ook bij diffusie niet veranderen mag.

---

[1]) Verslag Kon. Akad. l. c. pag. 124.

[2]) Cursiveering van mij.

Echter dringen zich dan de twee volgende vragen op: Welke zijn eigenlijk de phasen in een element? en vervolgens: Van welke van deze heeft de samenstelling rechtstreeks invloed op de grootte der E. K.?

Wanneer men de diffusie uitsluit, is het aanwijzen der phasen niet zoo moeilijk; neemt men deze daarentegen wel in aanmerking, dan komt men te staan voor de vraag, of de electrolytoplossing moet beschouwd worden weergegeven door één of meer, of uit oneindig vele homogene phasen.

Het is nu gemakkelijk in te zien, dat ook indien de diffusie in de beschouwing wordt toegelaten, wij ons de electrolytoplossing in het element kunnen denken weergegeven door twee homogene phasen. Wij toonen dit vanzelf mede aan, door antwoord te geven op de tweede vraag: Van welke phasen heeft de samenstelling onmiddellijk invloed op de E. K. van het element?

Deze laatste is de algebraïsche som van de potentiaalverschillen, die in de hydroketen voorkomen, n.l. van den potentiaalsprong tusschen de eene electrode en de aan deze rakende laag der oplossing; vervolgens van dien tusschen de andere electrode en de weer aan deze grenzende vloeistoflaag (welke beide lagen altijd een verschillende samenstelling hebben); en vervolgens van de oneindig vele diffusiepotentialen, die in de electrolytoplossing van de eene zijde tot de andere bestaan. De som dezer laatste is echter voor den stationairen toestand in het element slechts afhankelijk van de samenstelling der uiterste lagen. Wanneer we ons dus voorstellen, dat de niet-homogene electrolytoplossing bestaat uit oneindig vele lagen, die elk voor zich homogeen zijn, dan is de som der diffusiepotentialen, d. i. het potentiaalverschil tusschen de twee uiteinden, slechts afhankelijk van de samenstelling der twee aan de uiteinden zich bevindende homogene phasen, welke hare samenstelling ook moge zijn. De tusschenliggende reeks van phasen dient slechts als een niet polariseerbare geleiddraad voor de electriciteit, welke verder slechts te voldoen heeft aan den eisch, een voldoend geleidingsvermogen te bezitten. Wij kunnen dus het element in zijn meest primitieven vorm ons denken te zijn samengesteld volgens het schema, dat in fig. 1 op pag. 8 is aangegeven, waarbij omtrent het gedrag der twee homogene electrolytphasen t. o. van elkaar geen verdere veronder-

stellingen, met name van uitsluiting der diffusie, worden gemaakt.

Het blijkt op deze wijze zeer duidelijk, hoe het verdeelen van het element in twee deelen, voor beschouwingen als deze niet een gezocht hulpmiddel maar een vanzelf sprekend iets is. Dat we ons hierbij een gedeelte van het element, n.l. de tusschengelegen electrolytoplossing wegdenken, behoeft evenmin bezwaar te ontmoeten, als het buiten beschouwing laten van den koperen sluitdraad; beide deelen zijn evenzeer noodig en even weinig of evenzeer essentieel voor het element [1]).

Het zijn nu de vier genoemde hoofdphasen M_1, E_1, E_2 en M_2, van welker samenstelling wij voor een normaalelement de konstantheid moeten eischen, zoowel bij stroomdoorgang als bij de diffusie. Voor het eerste proces nu geldt de volgende regel: Opdat bij

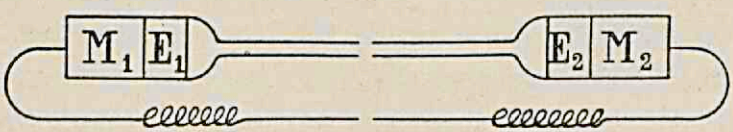

FIG. 1.

stroomdoorgang in beide richtingen de samenstelling der vier hoofdphasen niet zal veranderen, is noodig en voldoende, dat in elk deel van het element de twee hoofdphasen aldaar deel uitmaken van een invariant(p, t) systeem, waarin de stof (moleculesoort), die den stroom voert, als komponent [2]) voorkomt en wordt medegeteld.

Het is nu aanstonds duidelijk, dat een analoge regel voor de diffusie zal moeten gelden: Opdat bij de plaatshebbende diffusie de samenstelling der vier hoofdphasen niet zal veranderen, is noodig en voldoende, dat in elk deel van het element de twee

---

[1]) Tot welke consequenties men komt, indien men den geleiddraad niet buiten deze beschouwingen houdt, blijkt bij nader bezien der opmerking van BANCROFT (l. c. pag. 429): „It should be noticed that adding copper wire to close the circuit increases the number of components by one, but also increases the number of phases by one, thus leaving the variance unchanged." Maar als de homogene metaaldraad (dus één phase) nu b.v. eens uit messing bestond, dus twee nieuwe komponenten bevatte, dan ware het aantal variaties met één vermeerderd.

[2]) Eventueel ook: als verbinding van komponenten.

hoofdphasen aldaar deel uitmaken van een invariant(p, t) systeem, waarin de diffundeerende stof als komponent [1]) voorkomt.

Wij zullen nu eerst de beteekenis dezer twee regels illustreeren, door ze toe te passen op het HULETT-, het DANIELL- en het CLARK-element.

Het HULETT-element met „Bodenkörper" volgens het schema:

$$Cd - \text{vast } CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O - \text{opl. verz. t.o.v. } CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O \mid$$

$$\text{opl. verz. t.o.v. } CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O - \text{vast } CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O - Cd\,Hg \text{ (2 phasen)}$$

voldoet aan de eischen, in den eersten, niet aan die in den tweeden regel uitgedrukt. Volgens den eersten kunnen we ons het element denken te bestaan uit de twee volgende invariante(p, t) systemen: aan de eene zijde de drie komponenten Cd, SO_4 en H_2O in de drie aangegeven phasen, aan de andere zijde de vier komponenten Cd, SO_4, H_2O en Hg in de vier aangegeven phasen. De twee hoofdphasen maken aan beide zijden deel uit van deze stelsels, en aan beide zijden komt de stroomvoerende stof, n.l. in beide gevallen het Cd, er in voor.

De tweede regel is op het HULETT-element echter niet van toepassing. Immers, er is geen twijfel aan, dat er kwik als sulfaat van de amalgaampool naar de andere diffundeert. Het kwik komt echter aan die zijde niet voor in een invariant(p, t) stelsel, waarin het als komponent meetelt. De diffusie zal dan ook oorzaak zijn, dat in dit stelsel het evenwicht wordt verstoord, doordat n.l. het kwik het metallisch cadmium zal amalgameeren, en op den duur zal hierdoor de E. K. van het element moeten dalen.

Wilde men dan ook het element van HULETT tot een streng theoretisch normaalelement maken, dan zou men daarin het vaste cadmium moeten vervangen door een cadmium-amalgaam, welks samenstelling zou moeten liggen binnen het heterogene gebied in het schema van BIJL, in fig. 11 pag. 42 met de letters F. G. aangeduid. Ook aan die zijde, waar het kwik in den thans gebruikelijken vorm van het element ontbreekt, zou dan een invariant(p, t) stelsel aanwezig zijn, waarin dit metaal als komponent werd medegeteld.

---

[1]) Eventueel ook: als verbinding van komponenten.

Het DANIELL-element volgens het schema:

$$Cu\ —\ \text{vast}\ CuSO_4 . 5\,aq\ —\ \text{opl. verz. t. o. v.}\ CuSO_4 . 5\,aq\ |$$
$$\text{opl. verz. t. o. v.}\ ZnSO_4 . 7\,aq\ —\ \text{vast}\ ZnSO_4 . 7\,aq\ —\ Zn$$

voldoet eveneens weer aan den eersten eisch, niet aan den tweeden. Diffundeert het kopersulfaat naar de zinkelectrode, dan vindt het daar geen invariant(p, t) systeem, waarin het voorkomt. Dit is dan ook niet het geringste van de bezwaren, die dit element ongeschikt doen zijn als normaalelement.

Deze bezwaren zijn, behalve het genoemde: het element bevat als electroden vaste metalen, die, zooals bekend is, geen konstante potentiaal hebben, en vervolgens: de depolarisator kopersulfaat heeft een zeer groote oplosbaarheid en eene daarmede gepaard gaande groote diffusiesnelheid [1]).

De twee laatste moeilijkheden zouden gedeeltelijk, en het boven ontwikkelde theoretische bezwaar zou geheel kunnen worden uit den weg geruimd, indien we konden beschikken over een tweephasen-legeering van koper en zink, die in plaats van het zink als electrode zou kunnen dienen. Er zou dan een invariant(p, t) stelsel met koper in de electrodenruimte aanwezig zijn en dus zou diffusie op zich zelf het evenwicht niet wijzigen. De groote diffusiesnelheid zou dan geen bezwaar zijn onder voorwaarde, dat het evenwicht in de legeering zich snel genoeg instelde. Dit laatste nu zou weer sterk worden bevorderd, indien een der phasen der legeering vloeibaar ware.

Zooals men ziet, bestaat er dus een grens voor de snelheid der diffusie, ook al wordt aan den tweeden regel voldaan. De diffusiesnelheid moet namelijk zoo gering zijn, dat de hoeveelheid der diffundeerende stof, die in de tijdseenheid in het andere gedeelte van het element aankomt, altijd geringer is, dan de hoeveelheid, welke het invariante stelsel zonder uit het evenwicht te geraken, kan opnemen; of m. a. w.: De diffusiesnelheid moet geringer zijn dan de instellingssnelheden der phaseneven-wichten in de beide gedeelten van het element [2]).

---

[1]) Beter ware wellicht de term diffusieintensiteit.

[2]) Een zelfde regel geldt, zooals van zelf spreekt, voor de intensiteit van den electrischen stroom. Alleen kunnen wij de stroomsterkte naar willekeur regelen.

Het is dus wenschelijk, dat de depolarisator niet al te oplosbaar zij, en dat een eventueel voorhanden tweephasen-legeering een vloeibare phase bevatte, daar hierbij de evenwichtsinstelling betrekkelijk vlug kan plaats hebben. De diffusiesnelheid is dus wel aan een grens [1]) gehouden, maar binnen die grens zal het volstrekt niet noodig zijn, de snelheid zoo gering mogelijk te maken.

Ten slotte het CLARK-element. Op de cel in haar oorspronkelijken vorm is de eerste regel wel, de tweede niet van toepassing.

Het bezwaar, dat bij het DANIELL-element bestond in de groote oplosbaarheid van den depolarisator is hier niet aanwezig en de geschiktheid van dezen was dan ook de eerste aanleiding tot invoering van dezen standaard. De veranderingen, die later zijn aangebracht, zijn echter niets anders dan de (toevallige?) toepassing der hierboven ontwikkelde beginselen.

Hetgeen wij bij het DANIELL-element ter gemoetkoming aan de theoretische bezwaren voorstelden, is dan ook hier bijzonder wel mogelijk. Wij kunnen hier n.l. gebruik maken van een legeering van het zink, met het metaal kwik (het vloeibare metaal der andere pool, welks zout zulk een geschikte depolarisator is) een legeering uit twee phasen bestaande, waarvan bovendien de eene vloeibaar is.

Het CLARK-element in zijne tegenwoordige gedaante voldoet dan ook, zooals men terstond kan inzien, aan de beide bovengestelde theoretische eischen. Het zal onnoodig zijn er nog met nadruk op te wijzen, dat hetzelfde geldt voor het volkomen analoog samengestelde WESTON-element met „Bodenkörper". Beide elementen bevatten aan beide zijden invariante(p, t) stelsels, waarvan de metaal- en electrolytphasen deel uitmaken en waarin aan beide zijden b. v. het diffundeerende kwik voorkomt.

Het is ook mogelijk aan te toonen, dat in het anode-stelsel van het WESTON-element vast cadmiumsulfaat moet aanwezig zijn, maar het lijkt niet noodig dit nog in bijzonderheden uit te werken.

Het was niet mijn bedoeling hier uitvoerige beschouwingen te houden over de vraag, hoe belangrijk en hoezeer noodzakelijk de aan-

---

[1]) Een tweede, practische grens, doch die wel altijd buiten de vorige liggen zal, wordt natuurlijk aangegeven door de noodzakelijkheid van een niet te korten levensduur van het element.

wezigheid van elk der phasen is, en welke (practisch soms niet waarneembare) afwijkingen optreden, indien een der phasen ontbreekt. Het is immers bekend, dat de elementen der WESTON Cy. geen vast $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$ bevatten, wat onder de noodige voorzorgen aan de practische bruikbaarheid weinig schijnt af te doen. Zoo is ook in sommige wetenschappelijke onderzoekingen met het HULETT-element gewerkt, zonder dat de afwezigheid van het vaste zout bezwaar opleverde.

Het was hier echter slechts mijne bedoeling van theoretisch standpunt een *algemeen* antwoord te geven op de vraag naar de vereischte samenstelling der normaalelementen. En dan moet theoretisch ook het HULETT-element vast cadmiumsulfaat bevatten, daar, indien dit niet het geval is, bij stroomdoorgang de concentratie van de electrolytoplossing aan de eene zijde geconcentreerder zal worden, aan de andere zijde verdunder, hetgeen natuurlijk een verandering der E. K. van het element tengevolge hebben zal.

Echter herstelt zich, indien het element aan zich zelve wordt overgelaten, de oude toestand weer van zelf. Dit laatste geeft dan ook het verschilpunt in dit opzicht tusschen het HULETT-element zonder „Bodenkörper" en het (geen „Bodenkörper" bevattende) element der WESTON Cy. Bij dit laatste wordt bij stroomdoorgang de totaalconcentratie van $CdSO_4$ in de electrolytoplossing veranderd, zoodat na een eventueel wat langdurige kortsluiting het element zich niet meer herstelt, wat bij het HULETT-element zonder „Bodenkörper" wel het geval is. Bovendien en in den grond om dezelfde reden zou een verandering der totaalconcentratie bij het HULETT-element geen invloed op de E. K. hebben, terwijl dit bij het element der WESTON Cy wel het geval is. Het vaste $CdSO_4$ is dus, om het zoo uit te drukken, in het WESTON-element een graad noodzakelijker dan in het HULETT-element.

Uit het feit, dat meer dan een element, wat zijne samenstelling betreft, aan den eersten eisch voldoet, terwijl het niet onder den tweeden regel valt, volgt, dat met dezen laatste meer of andere eischen zijn ingevoerd. Beide regels hebben op verschillende stoffen betrekking, de eerste op de stroomvoerende, de tweede op de diffundeerende. Maar al neemt bij de diffusie ééne stof, bijvoorbeeld het kwik in het CLARK-element, een

bijzondere plaats in, feitelijk nemen alle aanwezige stoffen aan de diffusie deel. Zoo is het eigenlijk ook bij de stroomvoering. Het groote verschil der twee condities ligt dan ook niet zoozeer hierin, dat ze op verschillende stoffen van toepassing zijn. Stroomvoering echter kan in de beide deelen van het element door verschillende stoffen geschieden, bij diffusie van de eene zijde naar de andere is daarentegen slechts van éénzelfde stof aan beide zijden sprake, zoodat het groote verschil hierin is gelegen, dat de tweede conditie dit meer eischt: dat dezelfde diffundeerende stof *aan beide zijden* aanwezig is. En daar nu, als reeds gezegd, feitelijk alle stoffen aan de diffusie deelnemen, geldt dit voor alle stoffen, die in het element aanwezig zijn. Op deze wijze blijkt de tweede conditie de eerste eigenlijk te omvatten.

Vast staat nu: 1° dat zoowel stroomdoorgang als diffusie voor konstante E. K. noodig maken aan beide zijden een invariant(p, t) stelsel van de aanwezige komponenten; 2° dat de diffusie het tevens noodig maakt, dat aan de beide zijden dezelfde komponenten voorkomen.

Het is duidelijk, dat de samenvatting van deze twee punten voert tot de volgende algemeene conditie voor het normaalelement:

Het normaalelement is samengesteld uit twee deelen, die elk zijn invariante(p, t) systemen van **dezelfde** *komponenten.*

Wat hierbij onder de twee deelen wordt verstaan, is boven uiteengezet. Elk deel is n.l. het complex van die phasen, die aanwezig en met elkaar in (phasen-)evenwicht zijn op de plaats, waar de metallische pool en de electrolytoplossing elkaar raken.

De hier gegeven algemeene conditie is eenvoudig en gemakkelijk toe te passen; zij geeft het middel om zonder bijzondere veronderstellingen terstond in te zien, of een element al dan niet t.o. van het aantal phasen een compleet normaalelement is.

Men kiest de komponenten, ziet of deze alle aan beide zijden voorkomen, en of aan beide zijden een aantal phasen aanwezig is gelijk aan dat der komponenten.

In het WESTON- en in het CLARK-element b. v. komen dezelfde vier komponenten [1]) aan beide zijden in vier phasen voor. De

---

[1]) Men kan als komponenten kiezen: Cd (resp. Zn), Hg, H_2O en SO_4. Echter ook b.v. Cd (resp. Zn), Hg, H_2O en Hg_2SO_4.

beide deelen van een WESTON-(resp. CLARK-)element zijn dus niets anders dan twee verschillende invariante(p, t) evenwichten van hetzelfde quaternair stelsel.

Het HULETT-element, zooals wij het boven (pag. 9) in theoretisch-verbeterden vorm aangaven, (n.l. met twee verschillende heterogene cadmium-amalgamen) zou uit twee vierphasen-systemen van hetzelfde stelsel zijn samengesteld. Dit stelsel bevat n.l. drie dergelijke vierphasen-evenwichten, die als deel van een element kunnen worden gebruikt. Van de drie mogelijke combinaties tusschen deze heeft ééne bijzondere voordeelen, n.l. die, welke het WESTON-element levert.

Voor het stelsel met zink geldt hetzelfde [1]).

Omtrent het aantal komponenten kan nog het volgende worden gezegd. Dit aantal zal in 't algemeen voor een element met waterige electrolytoplossing vier bedragen. Wanneer wij metastabiele toestanden buitensluiten, zullen we n.l. hebben twee metalen, het gemeenschappelijk negatieve ion, en water. Denken we ons een element met gesmolten electrolyt, dan kunnen we met drie komponenten volstaan.

Nemen we ook metastabiele toestanden in aanmerking, dan kunnen we ons elementen denken met waterige electrolytoplossing en drie komponenten.

Hieronder valt b. v. het overgangs-element:

$$\mathrm{Zn} - \text{vast}\ \mathrm{ZnSO_4 . 6\,aq} - \text{opl. verz. t. o. v.}\ \mathrm{ZnSO_4 . 6\,aq}\ |$$
$$\text{opl. verz. t. o. v.}\ \mathrm{ZnSO_4 . 7\,aq} - \mathrm{ZnSO_4 . 7\,aq} - \mathrm{Zn}$$

dat dus duidelijk ook een normaalelement is onder voorwaarde, dat de metastabiele zoutphase zich niet spontaan omzet. Voor metastabiele toestanden en gesmolten electrolyten laat zich een element opbouwen uit twee komponenten b. v.:

$$\text{Metaal M (modificatie } \alpha) - \text{gesmolten zout van M}\ |$$
$$\text{gesmolten zout van M} - \text{Metaal M (modificatie } \beta).$$

Ook dit element is onder voorwaarde, dat de metastabiele phase zich niet spontaan omzet, een normaalelement.

Voor het gewone geval van stabiele toestanden en waterige

---

[1]) Zie ook het tweede gedeelte dezer dissertatie.

electrolytoplossingen heeft men dus in het normaalelement vier komponenten, zoodat de conditie minder algemeen ook aldus zou kunnen worden uitgedrukt: Een normaalelement bestaat uit twee vierphasen-systemen van dezelfde vier komponenten. Een gewoon normaalelement bevat dus in 't algemeen acht phasen.

Volgens vele oudere beschouwingen telde men er minder, omdat men, het element niet op de behoorlijke wijze in twee deelen splitsende, meer phasen, die nu afzonderlijk worden geteld, als ééne zoodanige rekende: b.v. de electrolytoplossing, het vaste cadmium- of zinksulfaat.

Nog meer toepassingen zouden van het meegedeelde kunnen worden gemaakt, ook op andere dan de besproken elementen, doch ik meen, dat voldoende is aangetoond, hoe het verband is, dat in het normaalelement noodzakelijk tusschen het aantal komponenten en het aantal phasen bestaat en hoe dit verband leidt tot een algemeene conditie („definitie") voor het normaalelement uit phasentheoretisch oogpunt.

HOOFDSTUK II.

Het Mercurosulfaat als depolarisator in het Weston- en Clark-element.

Verschillende eigenschappen van het mercurosulfaat maken het tot een zeer geschikten depolarisator. Het zou dan ook in de twee belangrijke normaalelementen, waarin het als zoodanig wordt gebruikt, niet gemakkelijk te vervangen zijn. De bereiding van zuiver mercurosulfaat is sedert den tijd, dat CLARK [1]) het in de electrochemie invoerde, veelvuldig een onderwerp van studie geweest. Lord RALEIGH [2]) hield zich bezig met de studie der afwijkingen door zuur of onzuiver mercurosulfaat veroorzaakt; KAHLE [3]) en vele anderen bestudeerden later hetzelfde onderwerp. In 1901 vestigden JAEGER en LINDECK [4]) opnieuw de aandacht op de onderlinge afwijkingen tusschen elementen, welke waren samengesteld met twee verschillende, zeer zuivere preparaten, resp. van KAHLBAUM en van MERCK afkomstig.

Een nieuwe phase treedt in door de publicaties van VON STEINWEHR [5]). Deze schrijft de afwijkingen in de E. K. der cellen, door verschillende monsters mercurosulfaat veroorzaakt, toe aan de verschillende grootte der kristallen, de „Korngrösse".

---

[1]) Phil. Trans. **163**, 13 (1873).
[2]) Phil. Trans. **176**, 781 (1886).
[3]) Zeitschr. f. Instrum. **13**, 293 (1893); Wied. Ann. **51**, 174 (1894).
[4]) Zeitschr. f. Instrum. **21**, 65 (1901); Ann. d. Physik (4) **5**, 1 (1901).
[5]) Zeitschr. f. Instrum. **25**, 205 (1905). Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 578 (1906).

Hij vormde elementjes uit twee kwikpolen, bedekt met mercurosulfaat van verschillende herkomst en verzadigde cadmiumsulfaatoplossing. Twee monsters (KAHLBAUM en MERCK), die op deze wijze electromotorische afwijkingen vertoonden, bleken bij mikroskopisch onderzoek zichtbaar in kristalgrootte te verschillen. Het verschil in oplosbaarheid van groote en kleine kristallen was dus wellicht oorzaak van het verschillend electromotorisch gedrag. De richting der op deze wijze waargenomen afwijkingen was in overeenstemming met deze veronderstelling.

Door fijnwrijven van het grovere preparaat werd dan ook het verschil in potentiaal tusschen de twee kwikpolen, hetwelk eerst 0,5 millivolt bedroeg, tot op een waarde van 0,1 en 0,2 millivolt verminderd. Volgens VON STEINWEHR zouden dus meer konstante waarden zijn te verkrijgen door het gebruik van grootere kristallen, daar bij deze de kristalgrootte een geringeren invloed heeft op de oplosbaarheid. Hij bereidde deze grootere kristallen door de twee oplossingen (resp. van mercuronitraat en natriumsulfaat) langzaam te doen samenvloeien bij een temperatuur van 80° tot 100°.

De elementjes, samengesteld met aan de eene zijde fijn mercurosulfaat, en aan de andere het op deze wijze bereide zout, hadden een E.K. van 0,6 millivolt, maar waren „sehr verschieden und inkonstant" [1]). VON STEINWEHR schreef dit eerst toe aan de mogelijke aanwezigheid van kleine kristallen tusschen de groote, later aan de onvoldoende oplosbaarheid der laatste, waardoor zij niet in staat zouden zijn „die Konzentration an der Elektrode dauernd auf den Sättigungsgrad zu erhalten" [2]). Hij geeft daarom een bereidingswijze aan, waardoor men kristallen van een gemiddelde, niet te kleine en niet te groote maat kan verkrijgen. Ten slotte toonen nog eenige proeven aan, dat isomorphe bijmengsels in de door precipitatie verkregen preparaten niet aanwezig waren.

Het is natuurlijk theoretisch juist, dat een stof een grootere oplosbaarheid zal bezitten naar gelang de kristallen kleiner zijn. Het bestudeeren van dezen invloed op de oplosbaarheid is tot nu toe echter slechts experimenteel mogelijk. Dit alleen weten wij,

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochem. **12**, 580 (1906).
[2]) Zie daarentegen HULETT, Phys. Rev. **27**, 360 (1908).

dat de kristallen zeer klein moeten zijn, willen de onderlinge afwijkingen een meetbare waarde bereiken. VON STEINWEHR behoorde daarom het experimenteele en rechtstreeksch bewijs te leveren, dat dit bij het mercurosulfaat inderdaad zoo is; in dat geval zou het door hem ingenomen standpunt een reëelen grond hebben gehad. Immers, dat het verschil in korrelgrootte van het mercurosulfaat invloed kan hebben op de E. K. van een element, kan ook op andere wijzen dan door toeneming der oplosbaarheid worden verklaard. HULETT [1]) geeft n.l. van het standpunt zijner hydrolyse-theorie een plausibele verklaring van het feit, dat de elementen met grofkorrelig mercurosulfaat geen konstante E. K. hadden. Daargelaten nu, of HULETTS standpunt volkomen juist is, bewijst dit in ieder geval, dat VON STEINWEHRS proeven geen afdoend bewijsmateriaal voor het door hem verdedigde standpunt bevatten.

Het experimenteele materiaal, dat hij in zijne twee genoemde publicaties heeft gegeven, is gering. En er staat een zeer groote hoeveelheid feitenmateriaal uit de latere jaren tegenover, hetwelk daarentegen steun geeft aan de bewering, dat men mercurosulfaat kan maken op zeer vele manieren, zonder op de korrelgrootte in 't bijzonder acht te slaan en het daarbij toch in een zeer bruikbaren vorm kan verkrijgen.

Het aan experimenteel materiaal zeer rijke werk van WOLFF en WATERS [2]) heeft deze schrijvers geleid tot de conclusie, dat „any effect due to the size of grain may be disregarded". SMITH [3]) komt na grondig onderzoek tot hetzelfde resultaat. Hij concludeert, dat kristallen van 3 tot 30 microns mogen geacht worden dezelfde oplosbaarheid te bezitten. HULETT [4]) vond zelfs geen afwijkingen tusschen elementen, welke (electrolytisch bereid) mercurosulfaat bevatten, waarvan de grootte der kristallen van 2 tot 130 microns

---

[1]) Phys. Rev. **27**, 360 (1908).

[2]) Bulletin of the Bureau of Standards, Washington. Vol. 4, N°. 1, (1907) pag. 1, vooral pag. 71 en 72 (conclusie 4).

[3]) Phil. Trans. Series A, **207**, 403 (1908). Opmerkenswaard is, dat ook SMITH, evenals VON STEINWEHR, onregelmatigheden vond bij elementen, waarin zeer grofkorrelig mercurosulfaat was gebruikt. Hij schrijft dit echter toe aan mogelijke, een bekende oorzaak hebbende, verontreinigingen. Zie hieronder pag. 40.

[4]) Phys. Rev. **22**, 327 (1906).

uiteenliep. Wij meenen dan ook te moeten besluiten: dat blijkens de tot nu toe verrichte onderzoekingen de door VON STEINWEHR aangewezen invloed zeer waarschijnlijk niet aanwezig is.

In 1904 heeft HULETT [1]) de gedachte uitgesproken, dat het mercurosulfaat in een verzadigde cadmiumsulfaatoplossing een hydrolytische splitsing ondergaat.

Zijne onderzoekingen over de bereiding van het mercurosulfaat langs electrolytischen weg, in verband met de veronderstelde hydrolytische splitsing, en vervolgens meer direct over den invloed der hydrolyse op de E. K. van het WESTON-element, hebben hem er ten slotte toe gebracht, eene verklaring der waargenomen verschijnselen op te stellen, die nadere beschouwing verdient. Het is onze meening, dat deze theorie, zooals HULETT haar geeft, onjuist en met zich zelf in tegenspraak is; het schijnt ons echter toe, dat de hoofdidee met de feiten in overeenstemming is te brengen, en dat hieruit op een principieel juiste wijze dezelfde conclusies kunnen worden afgeleid, tot welke HULETT door eene o. i. niet juiste redeneering komt.

Er is reeds eenige malen, o. a. door VON STEINWEHR [2]), en WOLFF en WATERS [3]), uit phasentheoretisch oogpunt bezwaar gemaakt tegen HULETTS theorie, en deze bezwaren hadden grond tegenover de uiteenzetting, zooals HULETT die geeft. Bij nader onderzoek blijkt echter een verklaring mogelijk, die deze bezwaren opheft. Wij meenden daarom, dat het zijn nut kon hebben, om, uitgaande van HULETTS hoofdidee, langs den zekeren, zij het niet altijd eenvoudigen weg, dien de phasenleer ons in zulke gevallen biedt, af te leiden, tot welke conclusies de veronderstellingen van HULETT ons kunnen voeren.

Allereerst volge hieronder eene uiteenzetting van HULETTS theorie, zooals ik die uit zijn laatste uitvoerige publicatie meen te moeten verstaan.

Het mercurosulfaat wordt in eene verzadigde cadmiumsulfaat-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 483 (1904). American Electrochemical Society **5**, 59 (1904). International Electrical Congress St. Louis. Vol. 2, 109. American Electrochemical Society **7**, 239 (1906). Phys. Rev. **22**, 321 (1906); Ibid. **23**, 166 (1906); Ibid. **25**, 16 (1907); Ibid. **27**, 337 (1908).

[2]) Zeitschr. f. Instrum. **25**, 208 (1905).

[3]) Bulletin Bureau of Standards, Washington. Vol. 4, N°. 1, (1907) pag. 7.

oplossing langzaam gehydrolyseerd. Hebben we nu eene oplossing, verzadigd aan cadmiumsulfaat en mercurosulfaat, met vast mercurosulfaat als „Bodenkörper", en begint het mercurosulfaat in oplossing te worden gehydrolyseerd, dan zal de „mercury concentration" toenemen [1]).

HULETT heeft nu vier oplosbaarheidskrommen bepaald, welke zijn aangegeven in figuur 2, die uit zijn laatste publicatie is overgenomen [2]).

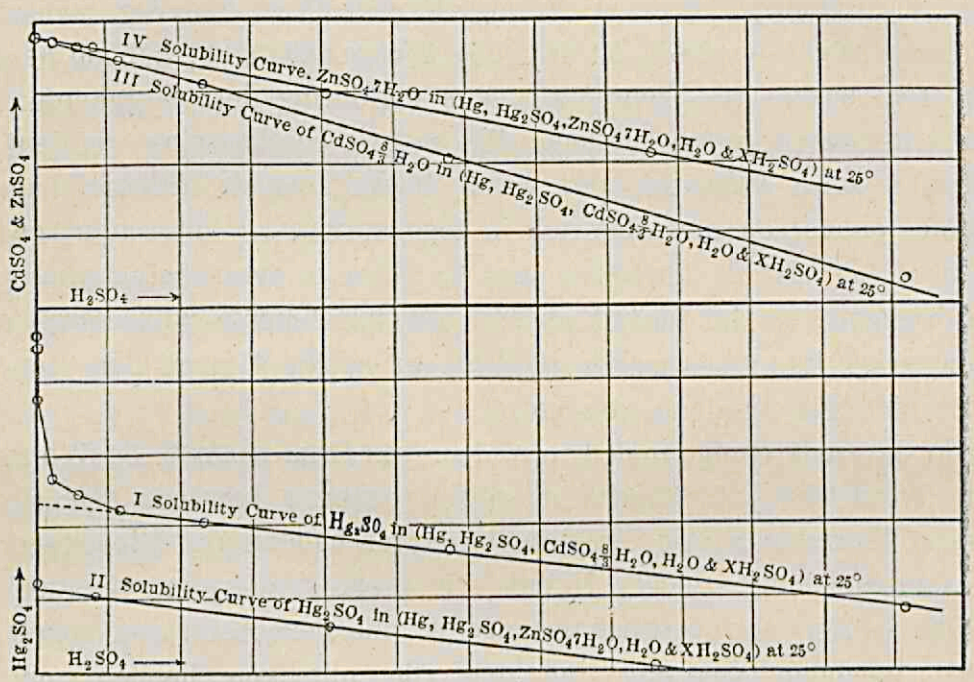

FIG. 2.

In de figuur zelf is reeds aangegeven, voor welke oplossing en welken „Bodenkörper" de lijnen gelden. De oplossingen bevatten toenemende hoeveelheden zwavelzuur. Men ziet terstond het bijzondere gedrag van de kromme voor de oplosbaarheid van het Hg_2SO_4 in de verzadigde $CdSO_4$-oplossing, wanneer de zwavelzuurconcentratie beneden een zeker bedrag daalt. Dit gedrag wordt verklaard door en bewijst omgekeerd de hydrolyse van het mercurosulfaat in een verzadigde $CdSO_4$-oplossing: Het evenwicht in de vloeistof wordt veranderd door toevoeging van

---

[1]) Wij gebruiken hier om later uiteen te zetten redenen met opzet den door HULETT gebezigden term.

[2]) Met verbetering der daarin voorkomende storende drukfout.

zwavelzuur, daar dit een der reageerende stoffen is. Door vergrooting der H_2SO_4-concentratie zal n.l. de hydrolyse worden teruggedrongen, en dus de totaal-oplosbaarheid afnemen. Dit gaat met stijgende H_2SO_4-concentratie door, totdat de hydrolyse nagenoeg geheel is opgeheven en bij verdere toeneming dezer concentratie heeft nog slechts plaats de daling der oplosbaarheid door de terugdringing der ionisatie. Die H_2SO_4-concentratie, waarbij, zooals uit het verloop van de lijn blijkt, de hydrolyse practisch niet meer plaats heeft, ligt bij een concentratie van 0,08 mol H_2SO_4 per liter. Zoolang wij dus, uitgaande van verzadigde Hg_2SO_4- en $CdSO_4$-oplossing, waarin de beide stoffen als „Bodenkörper" aanwezig zijn, niet deze H_2SO_4-concentratie hebben bereikt, zal het Hg_2SO_4 zich blijven hydrolyseeren en zal dus de „mercury concentration" blijven toenemen.

Nu bestaat er echter een basisch zout van de formule $Hg_2(OH)_2 \cdot Hg_2SO_4$, dat zich volgens de vergelijking:

$$2\ Hg_2SO_4 + 2\ H_2O = Hg_2(OH)_2 \cdot Hg_2SO_4 + H_2SO_4$$

in de oplossing vormt, en waarvan de oplosbaarheid geringer is dan die van mercurosulfaat. Dit zout kan zich dus uit de oplossing afscheiden. Daar echter zijne oplosbaarheid gering is, zal, zoodra dit zout begint neer te slaan, de zwavelzuurconcentratie zeker nog geringer zijn, dan de evenwichtsconcentratie van 0,08 mol per liter; dus zal de hydrolyse dan nog blijven doorgaan. Ten slotte zal echter de concentratie van het zwavelzuur deze, voor het tegenhouden der hydrolyse noodige, waarde van 0,08 mol per liter bereiken: men is dan gekomen op het „descending part of Curve I", en de concentratie van het Hg zal weer gedaald zijn.

Nu heeft HULETT elementen geconstrueerd, bestaande uit twee deelen, het kathode- en het anode-systeem, welke met elkaar tezamengebracht konden worden, zoodat ze een WESTON-element vormden. Het deel, dat kwik, vast mercurosulfaat, vast cadmiumsulfaat en verzadigde oplossingen van beide bevatte, werd nu bij konstante temperatuur geroteerd, om dit complex in den evenwichtstoestand te brengen.

Terstond na de rotatie van dit electrode-systeem, werd dan, na samenvoeging der twee deelen, de E. K. van het element

bepaald. Het bleek nu, dat de E. K. na de rotatie hooger was dan de normale; zij nam echter in den aanvang snel af, om vervolgens langzaam te blijven dalen. Dezelfde proeven werden genomen met elementen, waarbij de oplossing een varieerende hoeveelheid zwavelzuur bevatte; na de rotatie werd dan de E. K. van de cel met de geroteerde electrode vergeleken met die van een element, waarvan de electrode niet was geroteerd, en dat dezelfde hoeveelheid zwavelzuur bevatte. Hetzelfde werd ook uitgevoerd voor CLARK-elementen. Uit deze proeven nu bleek, dat de toeneming der E. K. door de rotatie slechts plaats had in de geroteerde halve cadmium-elementen, waarin zwavelzuur niet was toegevoegd. De zink-elementen vertoonden het verschijnsel niet, en ook niet die cadmium-elementen, waarin een zekere hoeveelheid zwavelzuur was gebracht.

Het was bovendien mogelijk na rotatie door analyse de hoeveelheid Hg in de oplossing vast te stellen [1]) en daarbij bleek, dat deze grooter was dan met de oplosbaarheid van het Hg_2SO_4 overeenkomt. Uit deze analyse bleek door berekening tevens, dat de hoeveelheid gevormd zwavelzuur na een rotatie van 3 weken het bedrag van 0,08 mol per liter voor het zwavelzuur nog op verre na niet had bereikt.

HULETT verklaart nu verder de verschijnselen aldus: Bij de rotatie zal door de hydrolyse van het mercurosulfaat de „mercury concentration" toenemen; de hydrolyse geschiedt zoo langzaam, dat na weken nog lang niet genoeg H_2SO_4 is gevormd om de „mercury concentration" terug te brengen tot de „descending part of Curve I", fig. 2. Na de rotatie hebben wij dus door de reeds plaats gehad hebbende hydrolyse en de grootere „mercury concentration" een hoogere E. K. De stijging der E. K. door rotatie is dus verklaard. Deze E. K. daalt nu echter snel, zoodra de pasta zich op het kwikoppervlak begint af te zetten; daarna wordt de daling langzamer, doch duurt langen tijd voort. HULETT verklaart: de E. K. van het element is slechts afhankelijk van de „mercury concentration" in de laag, die onmiddellijk aan het kwikoppervlak raakt. Men behoeft nu slechts een eenvoudige veronderstelling,

---

[1]) Het zijn de hierbij gevonden cijfers, die tot constructie der lijnen in fig. 2 hebben gediend.

(„a single assumption") te maken, en alles wordt duidelijk. Deze veronderstelling is, dat de hydrolyse wordt versmeld door een kwikoppervlak („a plain mercury surface"). Indien dit zoo ware, zou in die dunne laag de hydrolyse in korten tijd aanmerkelijk zijn toegenomen, basisch zout zou zich daar afzetten en de zwavelzuurconcentratie zou snel stijgen. Door de pasta zou de diffusie van het zwavelzuur worden tegengehouden en dus de concentratie groot genoeg worden, dat de „mercury concentration passed at once into the descending part of Curve I", fig. 2; en hieraan zou de daling der E. K. kort na de rotatie zijn toe te schrijven. Dat de vloeistof in het electrodenvat boven de pasta in ieder geval van andere samenstelling is dan die, welke het kwik raakt, bewijst HULETT bovendien door een weinig dezer bovenstaande vloeistof op een kwikoppervlak in een ander element te brengen en daarvan de E. K. te bepalen. Ook hier was dan de E. K. weer eerst hooger en begon zij spoedig te dalen.

Kort samengevat, is HULETTS verklaring dus deze: Hg_2SO_4 is niet in evenwicht met een verzadigde $CdSO_4$-oplossing. Er heeft hydrolyse plaats, er vormt zich basisch zout en zwavelzuur. Door de rotatie stijgt dus de „mercury concentration", de E. K. neemt toe. De grooter wordende zwavelzuurconcentratie zal echter de „mercury concentration" terugdringen. Dit geschiedt in oplossing zeer langzaam, maar wordt zeer versneld door een kwikoppervlak. In de laag aan het kwikoppervlak zal dit terugdringen dus na de rotatie spoedig plaats hebben, en daarom neemt dan de E. K. af, en het is deze toestand van (al spoedig langzame) daling, waarin het element na de rotatie zich bevindt.

Tegen deze verklaring is m.i. het volgende aan te voeren:

HULETT spreekt in zijn publicatie meermalen over „mercury concentration". Ik heb dit woord met opzet onvertaald gelaten, daar het niet geheel duidelijk is, wat er mede wordt bedoeld. In de meeste gevallen zou de vertaling blijkbaar moeten luiden: „totaal-concentratie van het Hg in oplossing". Volgens HULETT neemt echter met de „mercury concentration" de E. K. van het element toe. En dit laatste nu is slechts het geval als met dit woord de „ionen-concentratie" bedoeld is. Volgens HULETT zal dus, indien door hydrolyse de totaal-concentratie der kwik*atomen* in oplossing toeneemt, ook de concentratie der kwik*ionen* grooter worden.

Dit nu is niet juist. In de vergelijking:

$$c_1^2 c_2 = Kc_3$$

waarin c_1 de concentratie der Hg-ionen in de oplossing, c_2 die der SO_4-ionen, c_3 die der Hg_2SO_4-moleculen, en K de oplosbaarheidskonstante voorstellen, zal bij aanwezigheid van vast mercurosulfaat het product $c_1^2 c_2$ konstant zijn. Vermeerdering der Hg-ionen (toeneming van c_1) zal nu slechts plaats hebben bij vermindering van de concentratie der SO_4-ionen (afneming van c_2), doch bij de vorming van $Hg_2(OH)_2$ en H_2SO_4 in de oplossing heeft blijkbaar juist het omgekeerde plaats.

Volgens HULETT kan nu het gevormde zwavelzuur deze „mercury concentration" terugdringen. Dit kan juist zijn voor de „totaal-concentratie" van het Hg in oplossing.

Wij zullen zien, welke gecompliceerde wegen een punt, dat in onze graphische voorstellingen de „oplosbaarheid" van den (de) „Bodenkörper" zou aangeven, bij de hydrolyse zal afleggen. De waargenomen stijging en daling der E. K. der elementen met geroteerde electroden-systemen heeft echter daarmede, zooals wij reeds opmerkten, niets uitstaande. De E. K. is afhankelijk van de ionen-concentratie. *Indien* deze echter door hydrolyse toenam, dan zou het gevormde zwavelzuur haar niet weer kunnen terugdringen. Het strijdt tegen onze begrippen van chemisch evenwicht, dat een complex van zich afspelende reacties een product zou vormen tot een zóó groote concentratie, dat deze dezelfde reacties weer in omgekeerde richting zou doen verloopen. En dit of althans iets dergelijks, moet HULETT aannemen, wanneer hij wil verklaren, dat de „mercury concentration", (in de beteekenis van Hg-*ionen*-concentratie) door het zwavelzuur wordt teruggedrongen.

Wij meenen door het bovenstaande het boven over HULETTS theorie uitgesproken oordeel eenigszins te hebben gerechtvaardigd.

Zooals uit het vervolg zal blijken, is de behandeling van het vraagstuk niet zeer eenvoudig. Onze poging tot het geven eener betere verklaring zal dan ook slechts daarin bestaan, dat we, onder vereenvoudigende en slechts ruw benaderende veronderstellingen, phasentheoretisch nagaan, hoe het gedrag der stoffen ten opzichte van elkaar zal kunnen zijn; er zal blijken, dat dit zelfs dan van zeer gecompliceerden aard is.

Wanneer wij ons het zich afspelende proces der hydrolyse op de eenvoudigste wijze denken volgens de vergelijking:

(a) $Hg_2SO_4 + 2\,H_2O = Hg_2(OH)_2 + H_2SO_4$,

kunnen wij voor de phasentheoretische behandeling als komponenten kiezen het mercurosulfaat (M), het water (W) en het zwavelzuur (Z). In het ternaire stelsel, dat uit deze drie komponenten is opgebouwd, zullen alle stabiele toestanden kunnen worden weergegeven; onder de conditie evenwel, dat het door de reactievergelijking (a) aangeduide evenwicht zich inderdaad instelt. Geschiedt dit echter zeer langzaam, dan zal het ook voor de kennis der tusschentoestanden noodzakelijk zijn, de hoeveelheid van het mercuro-hydroxyde (H) als onafhankelijk variabele in te voeren en treedt dus ook deze stof als komponent op; wij beschouwen dan het systeem als pseudo-quaternair [1]).

Bij de behandeling zullen we een analogen weg volgen, als door Bakhuis Roozeboom en Aten [2]) voor pseudo-ternaire stelsels is ingeslagen. Kan men n.l. een oppervlak construeeren, dat voor wisselende hoeveelheden het reactie-evenwicht (a) tusschen de onafhankelijke komponenten in de homogene vloeistof (de zoogenaamde innerlijke samenstelling der vloeistof) aangeeft, en kan men construeeren de snijlijnen, die dit oppervlak gemeen heeft met de oppervlakken, die de oplosbaarheid der optredende vaste stoffen aangeven, voor het geval, dat het evenwicht zich niet instelt, dan geven deze lijnen de (innerlijke) samenstelling aan der vloeistoffen, die, als het evenwicht zich heeft ingesteld, met de vaste stoffen coëxisteeren. Kan men nu bovendien de geheele ruimtefiguur projecteeren op een plat vlak, zoodat alle punten in de ruimte van dezelfde bruto-samenstellingen (d.w.z. uitgedrukt in hoeveelheden der *drie* komponenten) samenvallen tot één punt der projectie, dat dezelfde bruto-samenstelling aangeeft, dan vindt men in de zoo ontstaande vlakke figuur de bruto-samenstelling aangegeven van alle oplossingen, zoowel van die, welke ná de evenwichtsinstelling als vóór deze, met de vaste stoffen coëxisteeren.

De vergelijking van het eerst bedoelde oppervlak vinden wij,

---

[1]) Zie H. R. Kruyt, Chem. Weekblad **7**, 133 (1910). De daar voorgestelde nomenclatuur wordt hier gevolgd.

[2]) Zeitsch. f. physik. Chem. **53**, 449 (1905).

door de wet der massawerking op de evenwichtsvergelijking (a) toe te passen. Stellen wij de relatieve hoeveelheden van de moleculen mercurosulfaat, water, mercurohydroxyde en zwavelzuur resp. voor door m, w, h en z en nemen wij $m + w + h + z = 1$ dan zouden wij dus $m \times w = K \times h \times z$, waarin K de evenwichtskonstante voorstelt, als de bedoelde vergelijking kunnen nemen.

Dat, zooals wij hierbij aannamen, de moleculen van het water alle als dubbelmoleculen zouden optreden, wijkt zeker ver van de werkelijkheid af. Intusschen is het toepassen van de wet der massawerking voor alle oplossingen reeds een ruwe benadering. Wij kunnen hierbij slechts verwijzen naar het in den aanvang gezegde, dat het hier slechts geldt een schets te geven der mogelijke toestanden, om aldus de richting te kunnen aanwijzen, in welke voortgezet experimenteel onderzoek in dezen zich o. i. zal moeten bewegen. Overigens is het voor de toepassing op het behandelde geval slechts noodzakelijk, dat het meer gecompliceerde oppervlak, dat den waren toestand zou weergeven, in het *kleine gebied*, waarvoor we de beschouwingen ten slotte zullen doorvoeren, eene niet àl te gecompliceerde gedaante hebbe [1]).

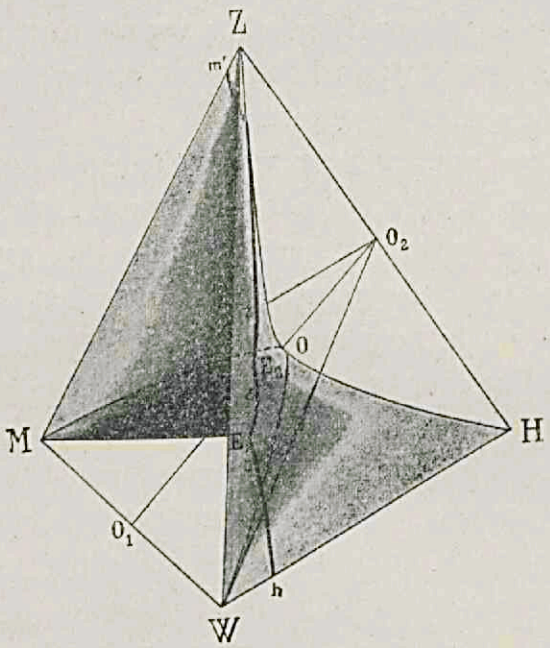

FIG. 3.

Nemen we K = 1, dan stelt de vergelijking een oppervlak voor, dat ongeveer de gedaante zal hebben, als in fig. 3 is aangegeven. Dit is gemakkelijk in te zien, door doorsneden b.v. met vlakken door M W aan te brengen. De lijn M O W is b.v. de doorsnede met het vlak $h = 1 \times z$.

---

[1]) Er zij hier ten overvloede voor het vervolg op gewezen, dat het weergeven der figuren tot 100 % zwavelzuur toe, slechts ter wille van de duidelijkheid geschiedt en dus van alle in meer dan zwak zure oplossingen optredende complicaties moet worden afgezien.

Voor $K > 1$ krijgen we een gedaante, als in fig. 4 is geteekend, wat ook gemakkelijk uit de vergelijking is af te leiden.

De oplosbaarheidsoppervlakken zullen ongeveer kunnen worden voorgesteld als in fig. 5. Cox [1]) heeft n.l. aangetoond, dat bij het schudden van mercurosulfaat met steeds nieuwe hoeveelheden water het basisch zout $Hg_2(OH)_2 . Hg_2SO_4$ zich in vasten toestand afscheidt. De oppervlakken zullen dus ongeveer zulk een regelmatig verloop moeten hebben, als in de figuur is aangegeven [2]). De juiste grootte dezer oplosbaarheden, b.v. die van het mercurosulfaat (zonder dat hydrolyse optreedt) is niet bekend en ook wel niet te bepalen [3]). We beperken ons dus tot een schematische teekening.

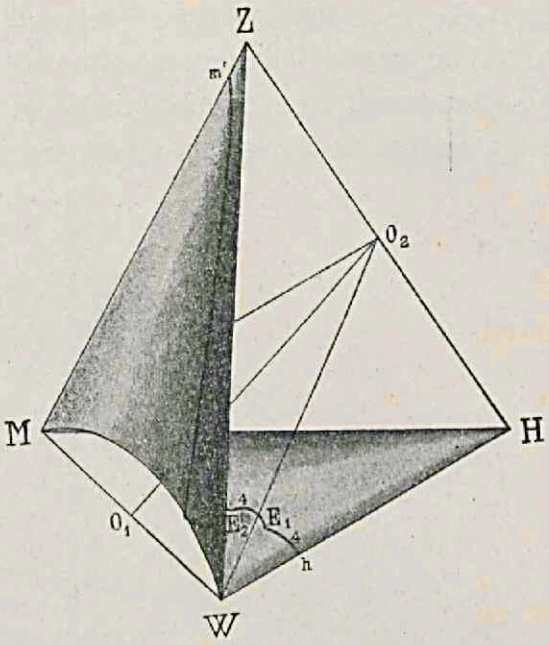

FIG. 4.

In fig. 5 zijn nu tevens aangegeven de doorsneden van de daar geteekende oppervlakken met die van de figuren 3 en 4; deze lijnen zijn resp. met de nummers 3 en 4 aangeduid. Ook in de figuren 3 en 4 zijn dezelfde doorsneden eveneens ten naastenbij weergegeven.

Men ziet, dat voor geringe waarde der oplosbaarheid

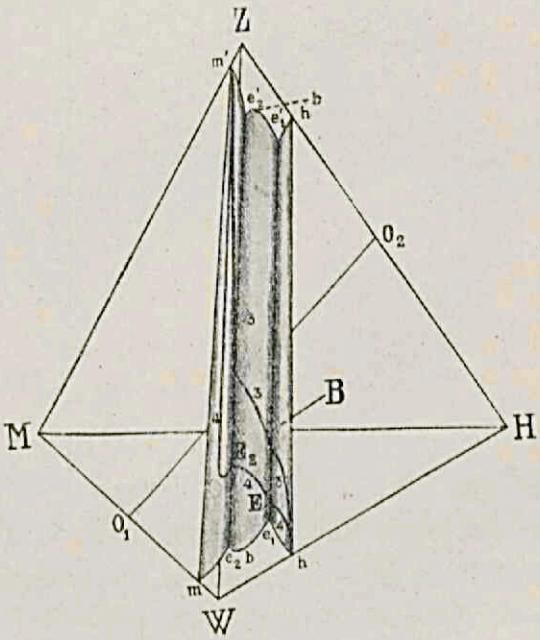

FIG. 5.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 178 (1904).
[2]) Zie SCHREINEMAKERS, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 560 (1909).
[3]) Zie DRUCKER, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 361 (1901).

en voor grootere waarde van K, de punten E_1 en E_2 hoe langer hoe meer het hoekpunt W naderen. We hebben dus nu in de figuur 5 een schematische voorstelling van de lijnen, welker punten de samenstelling aangeven dier vloeistoffen, die na instelling van het reactie-evenwicht met de vaste stoffen coëxisteeren. We gaan nu de lijnen uit figuur 5 projecteeren op een plat vlak,

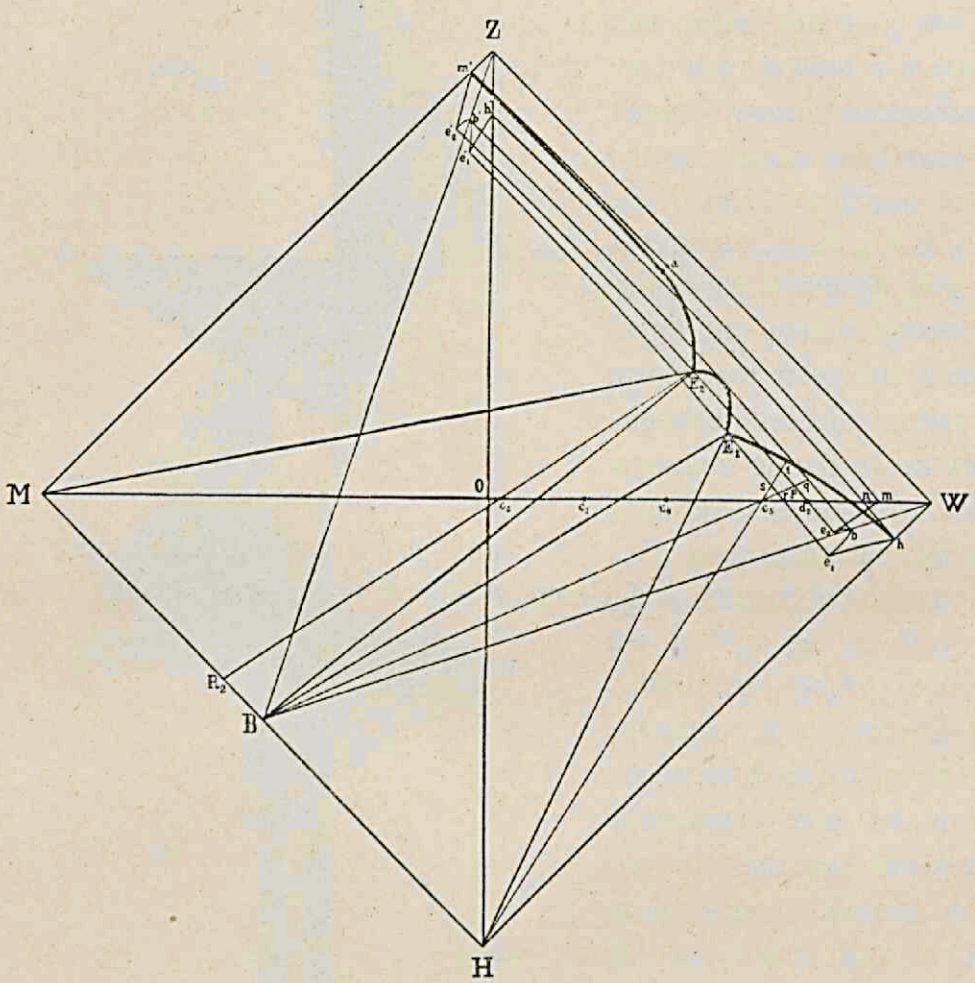

FIG. 6.

dat evenwijdig loopt aan de ribben MW en ZH. De projectie met de lijn 3 geeft dan fig. 6, die met de lijn 4 geeft fig. 8. Fig. 7 geeft het tusschengeval weer, dat natuurlijk evenzeer mogelijk is en geen nadere motiveering behoeft [1]).

[1]) Er behoeft wel niet nog op gewezen, dat deze drie figuren slechts eenige eenvoudige gevallen weergeven onder vele mogelijke; tevens, dat de oplosbaarheid voor de drie vaste stoffen ter wille van de duidelijkheid veel te groot is geteekend. Het geheele te bespreken proces speelt zich af in een zeer klein gebied, zeer dicht bij het hoekpunt W gelegen.

Dat door deze wijze van projecteeren voldaan wordt aan den vroeger daaraan gestelden eisch, is gemakkelijk aan te toonen met behulp der door SCHREINEMAKERS [1]) voor deze wijze van projectie gegeven betrekkingen.

Nemen wij nu aan, dat b. v. fig. 6 den toestand weergeeft. Wanneer wij mercurosulfaat schudden met zooveel water, dat c_2

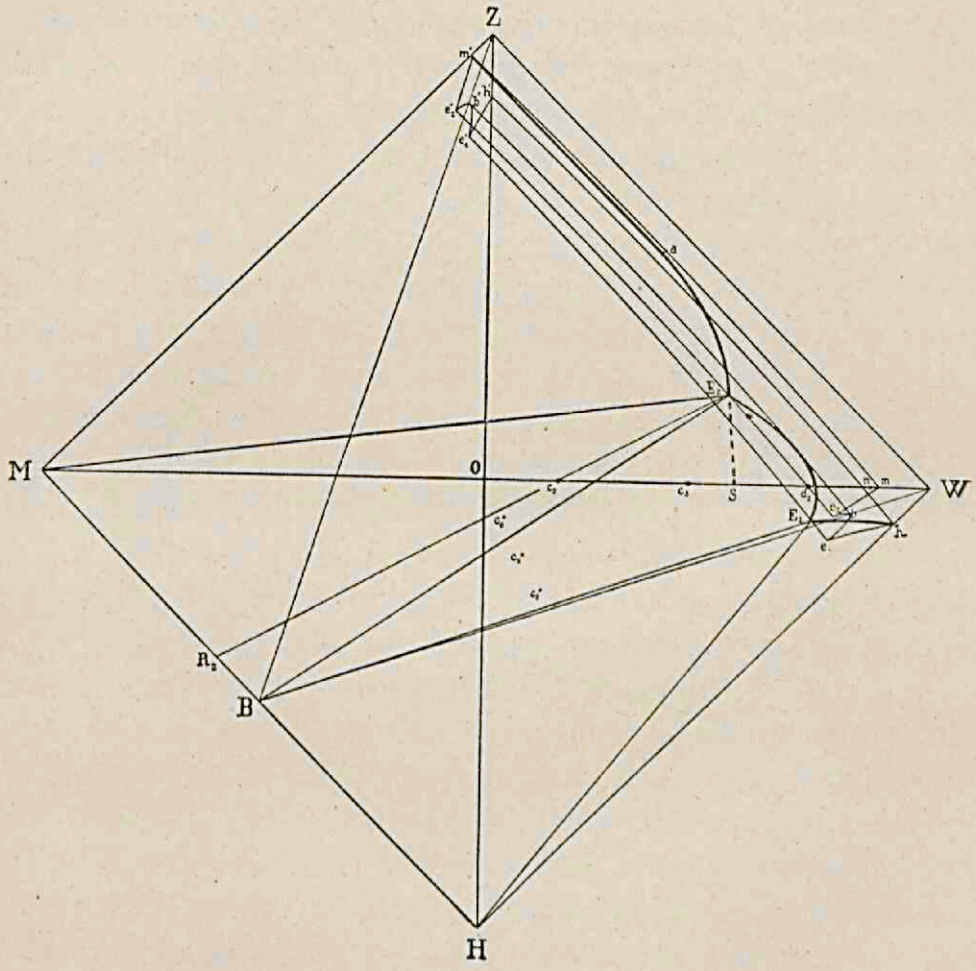

FIG. 7.

de samenstelling van het complex voorstelt, en na korten tijd zich tusschen deze twee stoffen het „oplossingsevenwicht" heeft ingesteld, de reactie (a) echter nog niet merkbaar is voortgeschreden, dan zal de samenstelling der vloeistof worden aangegeven door het punt m.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **69**, 559 (1909).

Gesteld nu, dat wij de reactie door een katalysator tot een klein bedrag kunnen doen voortschrijden, daarna echter doen ophouden, dan zal na instelling van het „oplossingsevenwicht" een punt n de samenstelling der oplossing aangeven. Immers, door de reactie zijn eenige moleculen mercurosulfaat in de oplossing ontleed, zoodat de totaal-oplosbaarheid is toegenomen. Dit

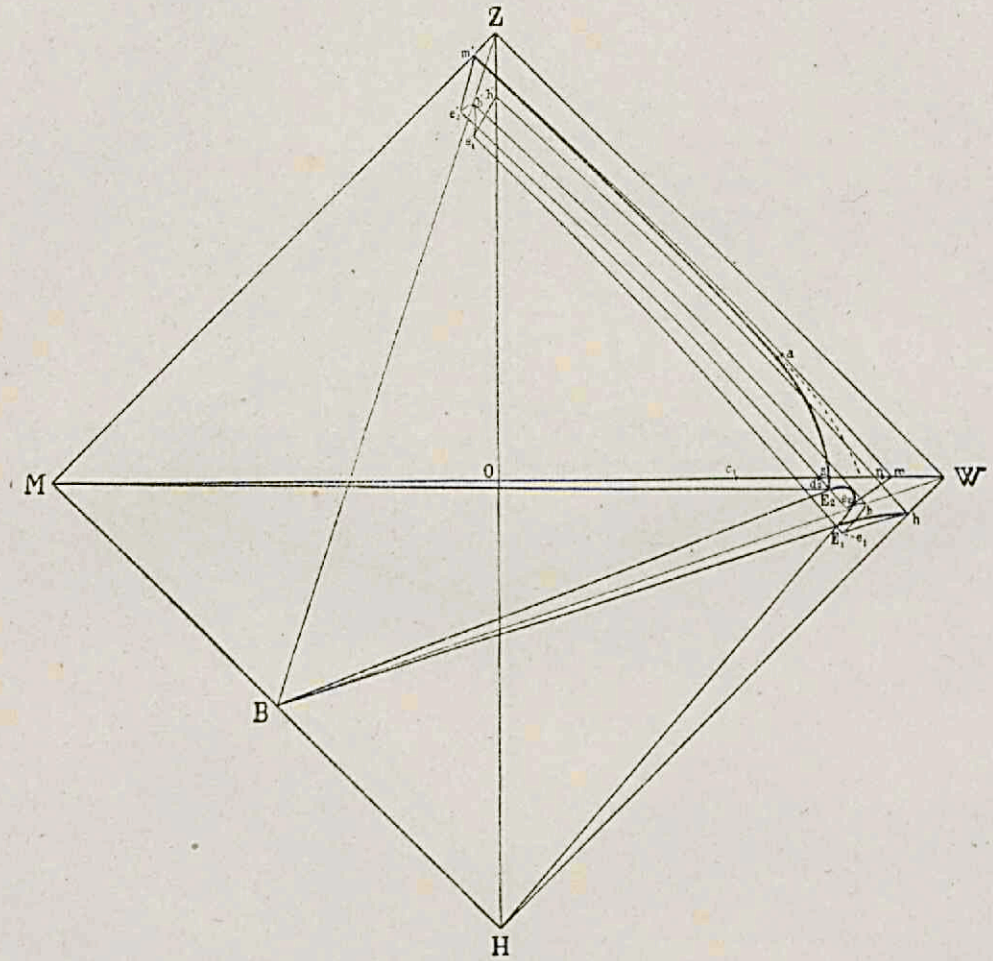

Fig. 8.

zal doorgaan tot in d_2, waar zich basisch zout begint af te scheiden. Daarna zal, wanneer wij steeds op dezelfde wijze doorgaan, de samenstelling der vloeistof zich bewegen langs de lijn $d_2 E_2$, terwijl de „Bodenkörper" wisselende hoeveelheden M en B bevat en zijne samenstelling zich dus op M B van M naar B beweegt. Heeft echter de vloeistof het punt E_2 bereikt, dan zal de reactie tot stilstand komen. Het complex c_2 bevindt zich dus alleen dan

in definitief evenwicht, (dat van de aanwezigheid van den katalysator onafhankelijk is), indien de samenstelling van vloeistof en „Bodenkörper" resp. door de punten E_2 en R_2 wordt aangegeven.

Hetzelfde zal nu gelden, indien de reactie (a) zóó langzaam geschiedt, dat men zich op elk oogenblik het oplossingsevenwicht tusschen de aanwezige vaste stoffen en de aanwezige vloeistof kan ingesteld denken.

Het is gemakkelijk in te zien, wat nu onder dezelfde veronderstellingen voor andere complexen zal geschieden. Voor complex c_5 b.v. zal de samenstelling der vloeistof eerst veranderen van m over n tot d_2. Daar scheidt zich basisch zout af, dus de vloeistof volgt de lijn d_2 E_2 tot p, de „Bodenkörper" de lijn M B. Terwijl alleen basisch zout op den bodem ligt, zal (men ziet dit het gemakkelijkst door vergelijking met de ruimtefiguur 5) de brutosamenstelling der vloeistof achtereenvolgens zich bewegen van p naar q, vervolgens weer van q naar r, waar zich $Hg_2(OH)_2$ afscheidt; ten slotte over de lijn r E_1 in de richting van E_1 tot in s, waar alle vast H is verdwenen, om eindelijk in t den definitieven evenwichtstoestand te bereiken.

Het zal onnoodig zijn na te gaan, in hoeverre onze beschouwingswijze over den gang der hydrolyse van die van HULETT afwijkt. O. i. is het slechts langs den hier gevolgden weg mogelijk een inzicht in den aard der verschijnselen te krijgen.

We hebben echter nog niet het recht deze figuren zonder meer op het behandelde geval toe te passen. Behalve de komponenten mercurosulfaat, water en (door de hydrolyse) zwavelzuur, zijn in het kathodensysteem der WESTON-cel nog aanwezig cadmiumsulfaat en kwik. Hoewel dit laatste, zooals wij zullen zien, een zeer bijzondere rol speelt bij de verklaring der waargenomen verschijnselen, kunnen we het als komponent weglaten, daar het invloed heeft nòch op de oplosbaarheid der vaste stoffen, nòch op het reactie-evenwicht.

Geheel anders is dit met het cadmiumsulfaat, dat zoowel op de oplosbaarheid, als op de waarde der evenwichtskonstante K zijn invloed zal doen gelden. Om ons een denkbeeld te kunnen vormen van de veranderingen, die het $CdSO_4$ (steeds weer onder de eenvoudigste veronderstellingen) in den loop der lijnen zal brengen, zullen wij de hoeveelheid $CdSO_4$ afzetten op een lijn W Cd fig. 9, die wij

in W loodrecht op het vlak M Z W H aanbrengen. De beschouwde complexen liggen dan binnen de aldus gevormde pyramide. Het punt Cd $\frac{8}{3}$ stelt de samenstelling voor van het hydraat $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$.

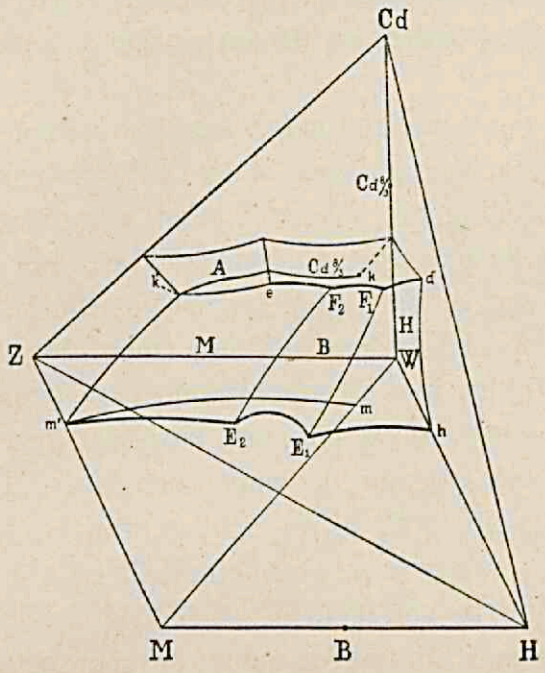

FIG. 9.

Wanneer in het grondvlak de lijn m' E_2 E_1 h dezelfde beteekenis heeft als de met dezelfde letters aangegeven lijn in de fig. 6, 7 en 8, dan zullen vlakken, als die, welke in de figuur met M, B en H zijn aangeduid, de samenstelling weergeven van cadmiumsulfaatoplossingen, welke respectievelijk met vast M, B of H coëxisteeren, voor het geval, dat het reactie-evenwicht zich heeft ingesteld. De doorsneden van deze oppervlakken met het verzadigingsvlak [1]) van $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$, m. a. w. de lijnen e F_2 F_1 d zullen de samenstelling aangeven der vloeistoffen, die voor ingesteld reactie-evenwicht resp. met vast M, B of H èn met vast $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$ coëxisteeren.

Projecteeren wij deze lijnen op het grondvlak, dan ontstaat fig. 10. Dezelfde letters geven in beide figuren dezelfde punten of hunne projecties aan. De beteekenis der lijn e F_2 F_1 d in fig. 10 is nu eenzelfde, als die van de lijn m' E_2 E_1 h; alleen geeft de eerste de verhouding der hoeveelheden M, Z en W aan voor die vloeistoffen, bij welke tevens vast $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$ als „Bodenkörper" aanwezig is.

Hetzelfde zou nu zijn door te voeren voor de andere oplosbaar-

[1]) Het vlak A geeft de samenstelling der oplossingen, die met het anhydrisch zout coëxisteeren. Zie overigens de noot op pag. 26.

heidslijnen in de figuren 6, 7 en 8, die voor niet ingesteld reactie-evenwicht gelden. Wij hebben den loop dezer lijnen afgeleid uit een quaternair stelsel, met de komponenten M, Z, W en H. Zij geven ons echter toestanden aan in het ternaire stelsel M, Z W, (al zijn het ook geen evenwichtstoestanden) en als zoodanig kunnen wij haar ook in het quaternaire stelsel M, Z, W, Cd overbrengen (b.v. lijn m′ m in fig. 9).

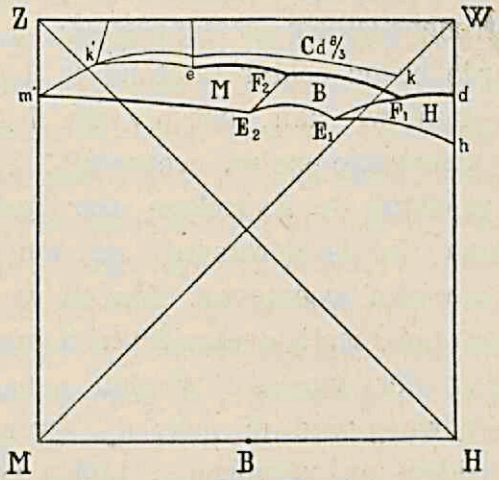

FIG. 10.

Wij kunnen dus ook van deze lijnen in den tetraëder vlakken doen uitgaan, welker snijlijnen met het verzadigingsoppervlak van $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_1O$ (b.v. k′k in fig. 9) geprojecteerd (k′k in fig. 10) weer zullen aangeven de samenstelling der vloeistoffen, die (nu voor niet-ingesteld reactie-evenwicht), behalve met M, B of H, ook met vast $CdSO_4 . \frac{8}{3} H_2O$ zullen coëxisteeren.

Zooals men ziet, is het zeer goed *mogelijk*, dat de aldus verkregen lijnen in algemeen beloop niet zeer afwijken van die, welke den toestand weergaven bij afwezigheid van cadmiumsulfaat. Het is vooral de specifieke invloed van dit laatste zout, waaromtrent te voren weinig is te voorspellen en die juist experimenteel moet worden nagegaan. Zoo schijnt uit HULETTS proeven (pag. 22) reeds te volgen, dat de invloed van een overmaat zinksulfaat op het beloop der lijnen een zoodanige is, dat de hydrolyse practisch geheel wordt opgeheven.

Wij zullen daarom bij de verdere toepassing op het behandelde geval, waarbij vast cadmiumsulfaat steeds als „Bodenkörper" aanwezig is, de figuren 6 en 7 en 8 blijven gebruiken [1]).

---

[1]) Een woord van dank aan Prof. SCHREINEMAKERS vinde hier plaats, die zoo welwillend was, de drukproef van dit gedeelte door te zien.

HULETT roteerde electrodensystemen, waarin kwik, cadmiumsulfaat en mercurosulfaat in overmaat, en water waren bijeengevoegd. Na de rotatie was de E. K. van een cel, met dit electrodensysteem samengesteld, hooger dan „normaal". Deze waarde begon echter terstond te dalen.

Nemen we aan, dat b.v. fig. 7 de mogelijke toestanden voor het aanwezige stelsel weergeeft, en veronderstellen we, dat in de vloeistof de hydrolyse *zeer langzaam* plaats heeft. Nadat eenigen tijd is geroteerd, zal dan het punt m de samenstelling der vloeistof weergeven. Zouden we nu zeer langen tijd schudden, zoodat het reactie-evenwicht zich ging instellen, dan zou de samenstelling der vloeistof worden aangegeven door een punt, dat zich bewoog van m naar d_2, (waar zich basisch zout zou gaan afscheiden) en vervolgens, indien genoeg Hg_2SO_4 aanwezig was, (b.v. voor compl. c_2) van d_2 naar E_2, waar het evenwicht zou zijn ingetreden.

Gedurende dit proces wordt dus de totaal-concentratie van het Hg eerst veel grooter, daarna (op d_2E_2) zal de verandering (toe- of afneming) geringer zijn. De concentratie der Hg-*ionen* echter zal gedurende het geheele proces afnemen. Dit is reeds boven (pag. 24) aangetoond voor oplossingen in aanraking met vast mercurosulfaat; de aanwezigheid van het basisch zout brengt daarin geen verandering. De E. K. van een element met de vloeistof E_2, zal dus geringer zijn dan die van een element, dat de vloeistof d_2 bevat, deze laatste weer lager dan de E. K. van een element met de vloeistof m [1]).

Nu veronderstelt HULETT, dat de reactie der hydrolyse zeer wordt versneld door een kwikoppervlak. Op het eerste gezicht schijnt de toepassing van zulk een veronderstelling, die slechts gemotiveerd wordt door het gemak, dat zij voor de verklaring der feiten biedt, willekeurig en daarom aan bedenking onderhevig. Intusschen behoeft deze katalytische invloed van het kwik geen „single assumption" te zijn, maar kan de reden van zijn bestaan rechtstreeks worden ingezien.

---

[1]) Dit geldt slechts, indien de punten m, d_2, E_2, enz. op de aangegeven wijze worden bereikt. De punten in den driehoek geven n.l. slechts de brutosamenstelling, niet den innerlijken toestand „eindeutig" weer. Wij zullen echter steeds van Hg_2SO_4 + oplossing uitgaan.

Stellen we ons voor, dat een kwikoppervlak bedekt is met mercurosulfaat en zijn verzadigde oplossing, en dat zich door hydrolyse basisch zout begint af te scheiden. Hebben we nu op het kwikoppervlak op eenigen afstand van elkaar een korrel van het in die oplossing niet bestendige mercurosulfaat en een korrel van het basisch zout, en stellen we ons voor, dat beide omgeven zijn door een laag van hunne eigene verzadigde oplossing, dan heeft zich op deze wijze gevormd een klein kortgesloten elementje.

Immers, onder deze omstandigheden zal in de verzadigde oplossing van het mercurosulfaat de concentratie der Hg-ionen grooter zijn dan in de verzadigde oplossing van het basisch zout. Het deel van het kwikoppervlak, dat met de eerste dezer oplossingen in aanraking is, zal als positieve, het tweede als oplossingspool dienst doen. Door den stroom, die ontstaat, zullen op de eerste Hg-ionen neerslaan, terwijl even vele bij de andere in oplossing gaan. Het is duidelijk, dat op deze wijze de evenwichtsinstelling in de laag aan het metaal zeer zal worden bevorderd. Zoodra b.v. in de oplossing bij het basisch zout eenige Hg-ionen in een neutraal molecuul zijn opgenomen, zal het kwikoppervlak voor nalevering dezer ionen zorgen; in de mercurosulfaatoplossing zal daarentegen de Hg-ionenconcentratie zoo laag mogelijk worden gehouden, zoodat de snelheid der dissociatie wordt bevorderd.

Het uiteengezette is niets anders, dan een geval van electrische katalyse, zooals wij er reeds vele kennen.

Het zal echter, opdat het kwikoppervlak zijn katalytischen invloed kunne uitoefenen, niet eens noodig zijn, dat zich basisch zout heeft afgescheiden. Bevindt zich alleen vast mercurosulfaat met verzadigde oplossing op het kwikoppervlak, dan ook zal de hydrolyse, indien zij tot een meer stabielen toestand voert, in de laag aan het oppervlak rakend, zeer worden versneld. Immers, ook in zulk geval zullen in de oplossing door vorming van moleculen basisch zout locale verminderingen der Hg-ionenconcentratie ontstaan, en zal het metaaloppervlak door nivelleering der ionenconcentratie op dezelfde wijze versnellend werken.

Keeren wij nu tot onze verklaring terug. De E. K. van een element is, wat de samenstelling der vloeistof betreft, practisch slechts afhankelijk van de concentratie der vloeistoflaag, die aan de pool raakt. In een WESTON-element nu, dat men nieuw heeft gemaakt

met $CdSO_4$-oplossing en mercurosulfaat, zal de vloeistof overal de samenstelling hebben, door m (fig. 7) aangegeven; de E. K. heeft een bepaalde waarde, die o.a. door de concentratie der Hg-ionen in m wordt bepaald. Het kwikoppervlak zal nu echter op de daaraan rakende laag zijn katalytischen invloed doen gelden, en de samenstelling der vloeistof zal zich betrekkelijk snel bewegen van m over d_2 tot E_2, daar mercurosulfaat natuurlijk in overmaat aanwezig is. Gedurende dit proces daalt de ionenconcentratie voortdurend, en de E. K. van het element zal blijven afnemen, tot de evenwichtstoestand E_2 in die laag is bereikt.

Nemen wij nu met HULETT aan, dat de boven deze laag zich bevindende pasta de diffusie van het zwavelzuur zal tegenhouden, dan kan deze geheele toestand een betrekkelijk stabiele zijn, wanneer, zooals wij vooropzetten, de hydrolyse in de vloeistof zonder katalyse zeer langzaam verloopt. Het is dus slechts in de uiterst dunne laag aan het kwik, dat de vloeistof de samenstelling heeft, door E_2 weergegeven, het overgroote gedeelte der vloeistof heeft de samenstelling m.

Het is nu duidelijk, wat zal geschieden, indien men de electrode gaat roteeren en terstond daarna de E. K. der cel meet. De aanwezige, zeer geringe hoeveelheid van het basisch zout zal oplossen, en de weer homogeen gemengde vloeistof zal eene samenstelling hebben zeer dicht bij m gelegen; in den aanvang na de rotatie zal ook de laag aan het kwik deze samenstelling en dus weer de grootere Hg-ionenconcentratie hebben; de E. K. van het element zal dus door de rotatie zijn gestegen.

Spoedig zal zij echter weer afnemen, om ten slotte weer de waarde te bereiken, die met de samenstelling en Hg-ionenconcentratie in E_2 overeenstemt.

De boven de pasta staande vloeistof, op een kwikoppervlak gebracht, en zoo in een nieuw elementje gebruikt, vertoont natuurlijk hetzelfde verschijnsel.

Bij een volgende rotatie herhaalt zich hetzelfde proces; evenwel zal op den duur de samenstelling der geheele oplossing merkbaar gaan veranderen en zal men dus niet meer hetzelfde maximum der E. K. bereiken.

Onze verklaring van de veranderlijke waarde der E. K. is dus juist de omgekeerde van die, welke HULETT geeft; deze verklaart

de stijging door hydrolyse, onze verklaring daarentegen wijst de hydrolyse als oorzaak der lagere (evenwichts-)waarde aan [1]).

Wij hebben deze verklaring uiteengezet, met fig. 7 als grondslag, omdat wij op deze wijze het meest HULETTS praemissen en verklaring nabij kwamen; de fig. 6 en 8 kunnen echter evengoed den toestand weergeven.

Ook volgens fig. 6 zal de laag aan het kwikoppervlak de samenstelling E_2 (fig. 6) kunnen hebben, daar in deze laag steeds een groote overmaat mercurosulfaat aanwezig is (b.v. complex c_2).

Wellicht is het schema van fig. 8 nog het dichtst bij de werkelijkheid. Hier zal de evenwichtstoestand worden bereikt, vóórdat zich basisch zout heeft afgescheiden. De hydrolyse vertoont zich dus (wanneer men van mercurosulfaat en water uitgaat) nu alleen door het grooter worden der Hg_2SO_4-oplosbaarheid [2]). Deze toeneming der totaal-Hg-concentratie in de oplossing gaat echter weer gepaard met afneming der Hg-*ionen*concentratie. De samenstelling der vloeistof aan de pool wordt door S, die der bovenstaande oplossing (en dus nagenoeg ook van de vloeistof aan de pool na rotatie) door m aangegeven.

Volgens alle drie de beschouwde gevallen (fig. 6, 7 en 8), zal door toevoeging van zwavelzuur het verschijnsel van de stijging der E. K. door rotatie, eerst geringer worden en daarna nagenoeg verdwijnen.

Indien n.l. de punten E_1 en E_2 in den vierhoek M Z W H zeer dicht bij het hoekpunt W gelegen zijn (veel meer dan de figuren aangeven), zal reeds bij kleine zwavelzuurconcentraties de lijn E_2 m′ nagenoeg met de lijn m m′ samenvallen. Bij a (fig. 6, 7 en 8) zal dus de hydrolyse door het zwavelzuur nagenoeg geheel zijn teruggedrongen.

De lijn I in fig. 2 heeft, zooals men bij vergelijking ziet, eenige overeenkomst met S a in fig. 8. Alleen kan de lijn I (fig. 2) toch niet werkelijke evenwichtstoestanden aangeven, daar de electroden, die de vloeistoffen bevatten, welker samenstelling de lijn

---

[1]) Het is nu ook mogelijk in te zien, hetgeen HULETT niet verklaren kon, [b.v. Phys. Rev. **25**, 21 (1907)], waarom de stijging der E. K. door de rotatie een vrij *konstante* waarde heeft.

[2]) HULETT [Phys. Rev. **27**, 358 (1908)] neemt daarentegen (zonder voldoende reden) aan, dat aan de pool zich alles in basisch zout omzet.

aangeeft, na het ophouden der rotatie nog sterk het verschijnsel der dalende E. K. vertoonden. De stippellijn in fig. 8 geeft de mogelijke ligging in onze voorstelling aan.

Het zou zeer veel ruimte vragen, de hier gegeven verklaring aan al de door HULETT waargenomen feiten te toetsen. Voorzoover ik, bij herlezing van HULETTS publicaties ondervond, is zij er op zeer duidelijke wijze mee in overeenstemming. Ik wil mij daarom slechts tot eenige opmerkingen omtrent de verdere toepassing bepalen.

Volgens onze wijze van zien (en ook HULETTS opvatting moest hem o. i. tot deze consequentie voeren) zou de daling der E. K. na rotatie moeten doorgaan, tot de normale waarde der cel is bereikt, en dan konstant moeten blijven. Het feitenmateriaal geeft hieromtrent echter geen voldoende zekerheid. Er is b.v. verschillende malen waargenomen [1]), dat, als men de E.K.-metingen voor een geroteerde electrode lang genoeg doorzette, de daling bij een waarde van 1.0184 V. (bij 25°.0) niet ophield. Ook voor dit verschijnsel is van ons standpunt wel een verklaring mogelijk [2]). Het experiment moge echter eerst meer materiaal hieromtrent brengen.

Een ander punt is de vraag, of het eventueel afgescheiden basisch zout zich nog verder zal hydrolyseeren. Dit hangt natuurlijk geheel af van de samenstelling (o. a. de zwavelzuurconcentratie) der vloeistof, die er mede in aanraking is. Proeven, als die, welke HULETT [3]) en VON STEINWEHR [4]) uitvoerden, waarbij mercurosulfaat geschud werd met steeds nieuwe hoeveelheden water, geven hieromtrent in 't geheel geen uitsluitsel.

Men kan b. v. voor het geval van fig. 6 nagaan, wat zal geschieden, indien wij van mercurosulfaat en verzadigde cadmium-

---

[1]) Phys. Rev. **25**, 17 en 22 (1907); Ibid. **27**, 363 (1908).

[2]) Het zou b.v. zeer goed denkbaar zijn, dat voor een op de gewone wijze samengesteld WESTON-element niet E_2 (fig. 7) maar S de samenstelling der vloeistof zou aangeven; indien n.l. het basisch zout zich niet uit de oplossing wilde afscheiden. Immers, het kwikoppervlak werkt wel versnellend op de hydrolyse, niet op de afscheiding eener vaste stof. Is nu echter na herhaalde rotatie een weinig vast basisch zout ontstaan, dat niet weer in oplossing is gegaan bij de laatste rotatie, dan zal de samenstelling der vloeistof aan de pool niet tot S, doch tot E_2 veranderen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 491 (1904).

[4]) Zeitschr. f. Instrum. **25**, 205 (1905).

sulfaatoplossing uitgaan in relatieve hoeveelheden als door de punten c_2, c_3, c_4 en c_5 wordt aangegeven. Slechts voor c_4 en c_5 zal het basisch zout zich nog verder ontleden. Onze verklaring is daarvan echter in 't geheel niet afhankelijk en blijft evengoed van toepassing.

Von Steinwehr merkt op dezelfde plaats op grond van dezelfde proeven op, dat volgens de phasenleer slechts één oplossing met twee vaste stoffen kan coëxisteeren, en dat dus de hoeveelheid van het aanwezige basisch zout op de E. K. geen invloed kan oefenen. Dit is natuurlijk juist en geheel met de door ons gegeven uiteenzetting in overeenstemming. Wanneer men echter van een mengsel vast mercurosulfaat, vast basisch zout en verzadigde cadmiumsulfaatoplossing uitgaat, moet men met de toepassing van het bovenstaande voorzichtig zijn. Men is er dan n.l. niet altijd zeker van, dat ook na de evenwichtsinstelling de twee zouten nog als „Bodenkörper" aanwezig zijn.

Hulett heeft cellen samengesteld met zulk een mengsel als depolarisator. In deze cellen was nu echter de E. K. afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid basisch zout. Dit is volstrekt niet in strijd met den phasenregel. Stel n.l., dat men de verhoudingen zoo neemt, dat men achtereenvolgens b.v. de complexen c_6, c_7 en c_8 (fig. 7) heeft, dan zal men in de drie gevallen drie verschillende vloeistoffen voor den evenwichtstoestand krijgen. Het waargenomen feit, dat Hulett [1]) op een zeer eigenaardige wijze tracht te verklaren, is dus, naar onze opvatting, zeer goed in overeenstemming met de theorie.

Wij hebben getracht aan te toonen:

1° dat Huletts theorie [2]), zooals hij die op de geciteerde plaats uiteenzet, onjuist is;

2° dat echter de hoofdidee met de feiten in overeenstemming kan worden gebracht;

3° wij hebben getracht, dit laatste te bereiken, door beschouwingen, die, door de samengesteldheid van het geheel, niet dan onder zeer ver gaande veronderstellingen eenigszins exact waren door te voeren, doch die omtrent de theoretische mogelijk-

---

[1]) Phys. Rev. **27**, 355 (1908).
[2]) Phys. Rev. **27**, 337 (1908).

heden eenig licht kunnen verspreiden en den weg kunnen aangeven, op welken experimenteel onderzoek zich o. i. vruchtbaar zou kunnen bewegen.

Het met het oog op de theoretische mogelijkheden goed opgezette en doorgevoerde experiment zal als altijd moeten beslissen.

Het zou daarom voorbarig zijn, reeds nu in dit verband een oordeel uit te spreken over de betrouwbaarheid van het WESTON-element. Ook indien de hydrolyse werkelijk plaats heeft, wat o. i. wel vaststaat, dan nog kan het element zeer wel bruikbaar zijn. Het voldoet dan niet aan de conditie in 't eerste hoofdstuk gesteld. Indien wij echter de diffusie van het zwavelzuur door een goed afsluitende pastalaag, (dus met kleine kristallen Hg_2SO_4) op voldoende wijze konden tegenhouden [1]), dan zou wellicht dit bezwaar overkomelijk zijn.

Indien echter eene veronderstelling als die, welke door ons in noot 2 pag. 38 werd gemaakt, zou blijken waar te zijn (en er zijn wel feiten, die in die richting duiden), dan zou de betrouwbaarheid van het WESTON-element betrekkelijk gering moeten worden geacht, daar dan steeds de mogelijkheid voor het uitkristalliseeren van het basisch zout zou blijven bestaan.

In dat geval zou de eenige uitkomst zijn, om, zooals HULETT voorstelt, geringe hoeveelheden zwavelzuur toe te voegen. Dat hierbij aan het cadmiumamalgaam waterstof wordt ontwikkeld, is natuurlijk weer een niet zoo gering bezwaar. Het brengt bovendien weer moeilijkheden van geheel anderen aard mede, om een cel met een andere E. K. in te voeren. Spoedig zal men er wel niet toe overgaan. O. i. kan een definitief oordeel niet worden uitgesproken, doch verdient het onderwerp de volle aandacht der electrochemici.

---

[1]) Door HULETT wordt daarom het gebruik van voldoend fijnkorrelig mercurosulfaat aangeraden. Vergel. den aanvang van dit hoofdstuk pag. 17 en ook noot 3 pag. 18, waar over de inkonstantheid der elementen met grof Hg_2SO_4 wordt gesproken. HULETT verklaart deze door de diffussie van het H_2SO_4.

HOOFDSTUK III.

Eenige opmerkingen naar aanleiding der laatste onderzoekingen over de cadmiumamalgamen.

Er zijn in den laatsten tijd eenige onderzoekingen gepubliceerd, die voor de kennis van het electromotorisch gedrag der cadmiumamalgamen van groot belang mogen worden geacht. Bedoeld worden de verhandelingen van COHEN en KRUYT over de „Elektromotorische Kraft des Kadmiumnormalelementes bei Nullgrad" [1]) en over „Eine verbesserte Form des Kadmiumnormalelementes" [2]); benevens die van SMITH: „On Cadmium amalgams and the WESTON normal cell" [3]).

Het behoeft niet te worden gezegd, dat de genoemde onderzoekingen, ook de laatste, gebaseerd zijn op het door BIJL [4]) in 1901 onder leiding van BAKHUIS ROOZEBOOM en COHEN uitgevoerde onderzoek over het electromotorisch gedrag der cadmiumamalgamen. De beteekenis der phasentheoretische behandeling, mede van onderwerpen, als het hier besprokene, schijnt sedert dien gelukkig langzamerhand in breederen kring te worden ingezien. SMITH meent dan ook in den aanvang van zijn publicatie te moeten opmerken: „The research of BIJL was especially complete, and its value appears to have been overlooked in much of the recent work on the standard cell".

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 359 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 38 (1910). Chem. Weekbl. **7**, 171 (1910). Zie ook Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 84 (1910). Chem. Weekbl. **7**, 69 (1910).

[3]) National Physical Laboratory, Collected Researches **6**, 137 (1910); Phil. Mag. (6) **19**, 250 (1910).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 641 (1902).

Er was reden, om het onderwerp alsnog te bestudeeren, daar er afwijkingen der E. K. werden geconstateerd, die aan het amalgaam moesten worden toegeschreven en waarvan de oorzaak niet geheel duidelijk was.

COHEN en KRUYT nu stelden o.m. twee zaken vast, 1° dat het

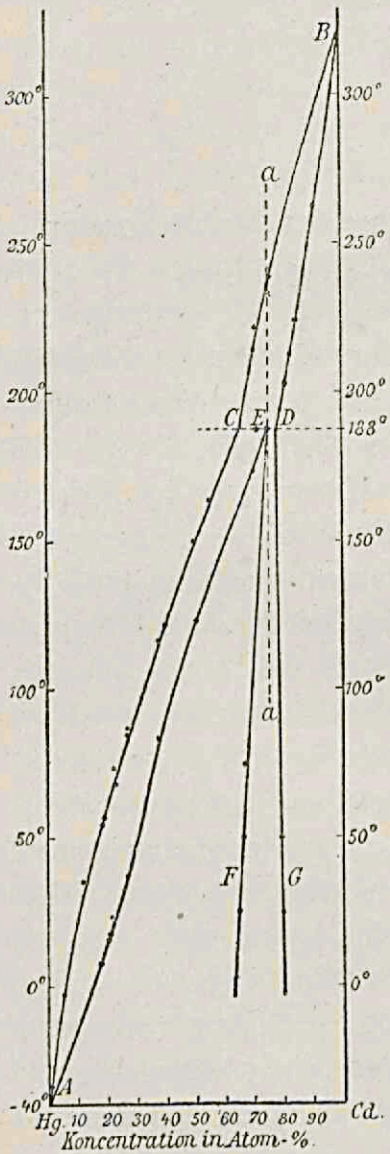

FIG. 11.

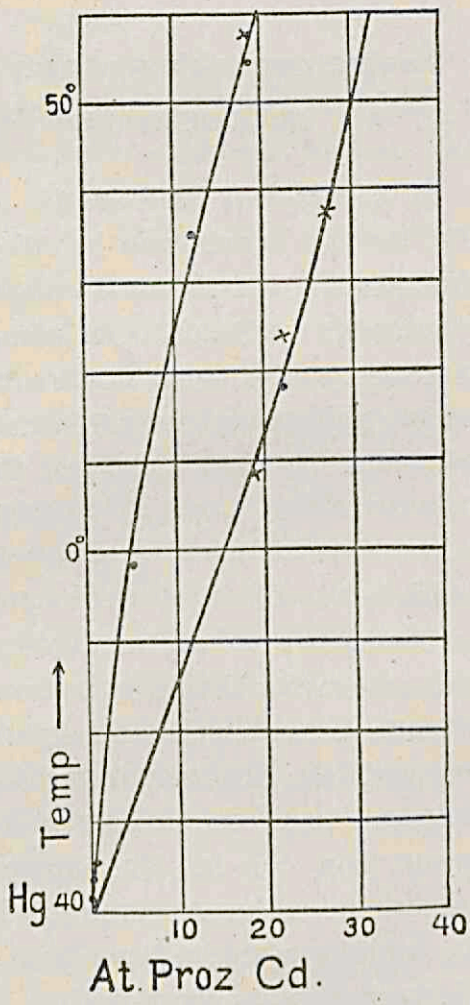

FIG. 12

12,5 gew. % (= 20,2 At. %)-amalgaam bij nul graden in het bekende smeltdiagram buiten het heterogene gebied is gelegen (zie fig. 12) en dat de afwijkingen, die een WESTON-element met een 12,5 gew. % amalgaam vertoont, hiermede in overeenstemming zijn; 2° dat bij nul graden zelfs tusschen quasi-identieke amal-

gamen van 10 (resp. 12,5) gew. % potentiaalverschillen tot zelfs van 0,2 millivolt kunnen optreden.

Er heeft sedert de onderzoekingen van BIJL altijd nog eenige twijfel bestaan over de verklaring van het eigenaardig gedrag der amalgamen, welker concentratie wordt voorgesteld door een punt dicht bij de lijn AE (fig. 11) gelegen. Zoo zegt BIJL [1]: „Zeer merkwaardig is echter, dat binnen enkele dagen gewoonlijk ook de geheel vaste amalgamen hunne eindwaarde bereikt hadden. Verreweg 't langst duurde dit bij die amalgamen, die 't dichtst lagen bij het eind van het horizontale stuk (der lijnen, die het verband tusschen E. K. en concentratie voorstelden), die derhalve bijna geheel vast waren". Het heeft ons nu steeds zeer vreemd toegeschenen, dat de vaste amalgamen eerder hun evenwichtstoestand zouden hebben bereikt, dan de bedoelde bijna vaste.

Waarschijnlijk doelende op dergelijke, niet verklaarde verschijnselen, zegt SMITH [2]) ook in zijn genoemde publicatie: „The exact constitution of cadmium amalgams is doubtful, and is not discussed in the present paper . . ." Het schijnt ons echter toe, ondanks deze uitspraak, dat door het onderzoek van SMITH de aanwezige duistere punten geheel zijn opgeklaard.

De door hem waargenomen verschijnselen wijzen alle op eenzelfde feit: dat na afkoeling en stolling der amalgamen de cadmiumconcentratie steeds in meerdere of mindere mate op verschillende plaatsen in de massa uiteenloopend is. Laat hier terstond worden bijgevoegd, dat dit idee op zichzelf volstrekt niet nieuw was. Reeds in Maart 1901 heeft WIND [3]), toen hij voor het gedrag der cadmiumamalgamen als waarschijnlijk uiteenzette, wat door het resultaat van BIJLS onderzoek bleek juist te zijn, tevens reeds gewezen op het waarschijnlijk optreden van dergelijke vertragingen. Naar aanleiding van door JAEGER en COHEN waargenomen verschijnselen wijst hij op de mogelijkheid van het optreden van verschillen der cadmiumconcentratie in verschillende gedeelten van het gestolde amalgaam. Hij zet dan tevens uiteen, hoe in zulke gevallen de

---

[1]) Dissertatie Amsterdam 1901, pag. 50; Zeitschr. f. physik. Chem **41**, 664 (1902).

[2]) Collected Researches pag. 140 (zie noot 3 pag. 41).

[3]) Verslag Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam **9**, 565 (1901).

electromotorische verschijnselen kunnen wijzen op evenwicht, terwijl in werkelijkheid geen *definitief* evenwicht aanwezig is, doch een *voorloopig* evenwicht, dat slechts langzaam in het eerstgenoemde overgaat.

REINDERS [1]) heeft later in meer algemeen verband uitdrukkelijk er op gewezen, hoe men om dezelfde reden met conclusies uit het gemeten potentiaalverschil tot de samenstelling der legeering voorzichtig moet zijn.

In den grond is zelfs de verklaring, die WIND gaf, meer volledig en bevredigend, dan de recente uiteenzetting van SMITH.

Toch is het onderzoek van den laatste van groot belang, daar het ons met feiten en cijfers een practisch inzicht geeft in den waargenomen gang van zaken, hetwelk wij tot nu toe niet hadden. Op allerlei wijzen wordt de ongelijkmatige verdeeling van het cadmium in de gestolde massa aangetoond. Zoo is o.i. zeer illustratief het door SMITH medegedeelde feit, dat een 8 gew. % amalgaam, boven zijn smeltpunt [2]) (n.l. op 45°) verhit, gedurende vele uren dezelfde E. K. gaf, als cet. par. een amalgaam, waarvan de stabiele toestand bij die temperatuur binnen het heterogene gebied was gelegen. Deze toestand van schijnbare oversmelting is door „lack of homogeneity" gemakkelijk te verklaren. De bovendrijvende vaste kristalmassa doet de bovenste laag naar evenredigheid rijker aan cadmium zijn en hiermede overeenkomstig gedraagt deze laag zich als een meer geconcentreerd amalgaam.

Zoo heeft SMITH ook zeer interessant materiaal bijeen gebracht over de electromotorische afwijkingen, door het zeer plotseling afkoelen van amalgamen veroorzaakt. Hij mat daartoe de E. K. van op bijzondere wijze geconstrueerde elementen, waarin de potentialen konden worden vergeleken van amalgamen derzelfde concentratie, die resp. langzaam en zeer vlug waren afgekoeld. De gevonden verschillen waren voor amalgamen met cadmiumconcentraties grooter dan 11 gew. % vrij belangrijk. SMITH bepaalde deze tot bij concentraties van 25 gew. %.

---

[1]) Verslag Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam **11**, (I) 124 (1902).

[2]) SMITH gebruikt de woorden „first" en „second transition point". Wij meenen het woord „overgangspunt" hier nadrukkelijk te moeten ontraden, daar het tot verwarring aanleiding geeft.

Er bleek nu echter tevens, dat de gemeten potentialen, ook die der snel afgekoelde („chilled") amalgamen, tamelijk konstant waren. Na dertig dagen was het verschil tusschen de amalgamen van gelijke concentratie wel wat kleiner geworden, doch men ziet uit de cijfers duidelijk, dat het zeer langen tijd zou duren, eer het geheele verschil zou verdwenen zijn; het definitieve evenwicht stelt zich dus in de vaste amalgamen slechts uiterst langzaam in. Het wordt op deze wijze duidelijk, hoe BIJL langs electromotorischen weg kon vinden, dat de vaste amalgamen hun evenwichtstoestand betrekkelijk snel bereikten, in vergelijking met den tijd, dien de bijna-vaste hiervoor noodig hadden. Deze laatste bereikten binnen den tijd der waarneming hun definitieven evenwichtstoestand, bij de vaste geschiedde deze evenwichtsinstelling zóó langzaam, dat zij door het voorloopig evenwicht een konstante E. K. hadden aangenomen, doch hoogstwaarschijnlijk hun definitief evenwicht niet hadden bereikt [1]). Deze overweging leidt er toe, om niet al te groote waarde te hechten aan de absolute grootte der door BIJL voor de vaste amalgamen waargenomen potentiaalverschillen, waarvoor later in ander verband nog een reden zal worden gegeven [2]). Van den anderen kant schijnt het niet waarschijnlijk, dat dit iets afdoet aan het algemeen karakter van het door BIJL beschreven electromotorisch gedrag der cadmiumamalgamen.

Is het resultaat van SMITH's werk, dat het de waargenomen afwijkingen leert verklaren, anderzijds doet het de grenzen kennen, welke aangeven de concentraties en de temperaturen, bij welke de afwijkingen niet meer voorkomen. Na beschouwing der cijfers komt men dan ook met SMITH noodzakelijk tot het resultaat: dat in het WESTON-element een lager dan 12,5 gew. % amalgaam moet worden aangewend. Hier komen wij terug op het verband, dat tusschen de publicaties der in den aanvang genoemde onderzoekers moet worden gelegd. COHEN en KRUYT raden aan, het 12,5 gew. % amalgaam door het 8 gew. % te vervangen; SMITH die vroeger reeds eenmaal het 8 gew. % heeft aanbevolen, wil nu op grond zijner laatste proeven het 10 gew. %

---

[1]) Het is verwonderlijk, dat SMITH in de Collected Researches (l. c. pag 161—162) deze conclusie niet trekt.

[2]) Zie pag. 69 noot.

gebruikt zien. Het komt ons voor, dat het voorstel van COHEN en KRUYT de voorkeur verdient. Het schijnt aangewezen om nu eene concentratie te kiezen, welke verder verwijderd is van het gebied, waar, zooals wij thans weten, steeds storingen zullen blijven optreden. De door SMITH hiervoor aangegeven grenzen zijn uit den aard der zaak niet als scherpe afscheiding tusschen de aan storing al of niet onderhevige concentraties te beschouwen. Het 10 gew. % amalgaam is bij nul graden nog juist op grens tusschen het heterogene en homogene gebied gelegen. Sedert COHEN en KRUYT een vorm voor het normaalelement hebben gevonden, die, voor zoover de waarnemingen uitwijzen, het groote bezwaar, dat tot nu toe tegen de vloeibare amalgamen bestond, geheel blijkt op te heffen, is er ten slotte geen enkele reden, om niet een amalgaam in te voeren van zóó lage concentratie, dat de afwijkingen beslist worden vermeden. Hiervoor nu schijnt ons slechts het 8 gew. % amalgaam *zekerheid* te bieden.

De internationale conferentie over electrische eenheden en standaarden in 1908 te Londen gehouden [1]), stelde vast: „The negative electrode of the cell is cadmium amalgam consisting of 12,5 parts by weight of cadmium in 100 parts of amalgam" en vervolgens: „The following formula is recommended for the E.M.F of the cell in terms of the temperature between the limits 0° C. & 40° C. . . . ."

Dat deze beslissing dringend herziening behoeft, is door de onderzoekingen van COHEN en KRUYT en thans ook door die van SMITH zeer duidelijk bewezen.

---

[1]) Report of the international conference on electrical units and standards 1908, pag. 11 (Schedule C).

TWEEDE GEDEELTE.

De zinkamalgamen.

HOOFDSTUK I.

Oudere onderzoekingen.

Toen COHEN [1]) in 1900 in verband met waarnemingen aan het 14,3 gew. % cadmiumamalgaam op de noodzakelijkheid wees om de cadmiumamalgamen nader te onderzoeken, vestigde hij er tevens de aandacht op, dat ook het gedrag der zinkamalgamen nadere studie eischte.

In zijn werkje „die Normalelemente" [2]) deelt JAEGER mede, dat het 10 gew. % zinkamalgaam bij lagere temperaturen b.v. nul graden, dergelijke onregelmatigheden schijnt te vertoonen als het cadmiumamalgaam, zij het ook in veel geringer mate. Tevoren had men de E. K. van het CLARK-element dikwijls nauwkeurig bepaald bij nul graden, omdat deze temperatuur gemakkelijk gedurende langen tijd konstant kan worden gehouden. JAEGER [3]) raadt echter het gebruik dezer temperatuur als standaard-temperatuur om de vermelde reden af.

Terwijl nu het CLARK-element voor het algemeen gebruik hoe langer hoe meer door het WESTON-element werd vervangen, werd

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 630 (1900).
[2]) Halle a. S. 1902 pag. 73
[3]) l. c. pag. 61.

het belang, aan de kennis der zinkamalgamen verbonden, in deze richting geringer en geraakte het onderwerp op den achtergrond.

Intusschen blijft het CLARK-element, al staat het door zijn grooten temperatuurcoëfficiënt in bruikbaarheid verre bij het WESTON-element achter, niet zonder beteekenis. Het is ten slotte toch het eenige normaalelement, dat naast het WESTON-element als nauwkeurige standaard bruikbaar is; en wanneer men ooit twijfelt aan de betrouwbaarheid van het WESTON element, dan is de aangewezen weg beide elementen naast elkaar te gebruiken. Wij hebben daarom de zinkamalgamen onderzocht met de bedoeling, daardoor het electromotorisch gedrag van het zinkamalgaam in het CLARK-element in alle opzichten te leeren kennen en op te helderen Het verkregen resultaat kan verder de wenschelijkheid van dit onderzoek a posteriori bevestigen.

Het materiaal, dat de literatuur ons over de zinkamalgamen levert, is in 't algemeen van weinig beteekenis. In verhandelingen van ouderen datum vindt men vele opgaven over de oplosbaarheid van zink in kwik en over verbindingen, die deze metalen met elkaar zouden kunnen vormen. De gebrekkigheid der gevolgde methoden is echter oorzaak, dat deze gegevens ons geen aanduidingen van eenige waarde hebben verschaft. Het zou dan ook geen belang hebben, hier van deze literatuur een overzicht te geven, daar wij er voor ons onderzoek in geen enkel opzicht gebruik van zullen maken.

Evenmin zullen wij hier blijven stilstaan bij de onderzoekingen, die voor *verdunde* zinkamalgamen zijn uitgevoerd. Voor zoover zij eenig belang mochten hebben ten opzichte van ons onderzoek, zullen zij echter in de bespreking worden opgenomen.

Meer van belang schenen de onderzoekingen van KERP en BÖTTGER [1]) en die van PUSCHIN [2]). Intusschen is echter de geringe waarde der door deze onderzoekers voor het zinkamalgaam gevonden data reeds door COHEN en INOUYE [3]) aangetoond. Zij trekken de door feiten zeer voldoende gestaafde conclusie, dat „de methode van onderzoek, door KERP en BÖTTGER gevolgd bij

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 54 (1900).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 201 (1903); **39**, 259 (1904).
[3]) Chem. Weekbl. **6**, 921 (1909); Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 625 (1910).

het bepalen der oplosbaarheid van zink in kwik, speciaal bij hooger temperaturen tot foutieve uitkomsten leidt", en vervolgens, dat „de bepalingen, die PUSCHIN in dit temperatuurinterval (0° tot 100°) heeft uitgevoerd, eveneens niet met de feiten overeenstemmen."

Wij zouden daaraan nog slechts willen toevoegen, dat hetzelfde geldt voor de door PUSCHIN bij hoogere temperaturen uitgevoerde bepalingen. Wij hebben eenige thermische bepalingen der smeltlijn uitgevoerd op dezelfde wijze, als door PUSCHIN wordt aangegeven en hebben hierbij cijfers gevonden, die vrij sterk van de door PUSCHIN verkregen resultaten afweken; doch hebben tevens de overtuiging opgedaan, dat het volgens de door dezen gevolgde werkwijze niet mogelijk is, cijfers van meer dan zeer ruw benaderende waarde te verkrijgen. Zoo worden de thermometercorrecties, die men moet aanbrengen, bedenkelijk groot. PUSCHIN deelt niet mee, of hij deze inderdaad heeft aangebracht.

Wij hebben eerst nog getracht, om, door aan de methode verbeteringen aan te brengen, deze voor ons doel bruikbaar te maken, doch hebben deze pogingen opgegeven. Wij verkregen n.l. al spoedig de overtuiging, dat hetgeen wij zochten, langs dezen weg niet of slechts zeer moeilijk zou zijn te bereiken. Het vorige moge daarom slechts dienen om aan te toonen, dat aan PUSCHINS, op zijne thermische onderzoekingen gegronde, conclusie omtrent het kwik-zinkdiagram geen waarde behoeft te worden gehecht. Deze conclusie luidt: dat bij het systeem „Hg + Zn . . . in der festen Phase ein mechanisches Gemenge . . . sich abscheidet."

Bovendien zou deze conclusie, die uit het beloop van de smeltlijn getrokken wordt, ook niet gerechtvaardigd zijn, indien aan zijne cijfers meer waarde kon worden toegekend; immers, het is reeds meermalen gebleken, dat het niet geoorloofd is, uit het schijnbaar eenvoudige beloop eener smeltlijn tot het niet-aanwezig zijn van complicaties in het diagram te concludeeren.

Hetzelfde bezwaar geldt voor PUSCHINS metingen van de potentialen van amalgamen met wisselende Zn-concentraties. Deze metingen zijn te onnauwkeurig om eenig betrouwbaar resultaat op te leveren. Zijne studie over de mikrostruktuur der amalgamen gaf wel „völlige Uebereinstimmung" met de andere door hem gevolgde methoden, doch kan ons evenmin terughouden van het

besluit, dat aan zijn arbeid over de zinkamalgamen geen bijzondere waarde moet worden gehecht.

Terloops zij opgemerkt, dat PUSCHIN spreekt van „Molekularänderungen, ähnlich den beim Zink beobachteten", en daarbij een publicatie citeert van ARTIPOFF [1]). Daar het ons niet mogelijk is geweest, in het bezit te komen van deze verhandeling, zijn wij tot nu toe hieromtrent in 't onzekere.

Voor ons doel blijven ten slotte van de latere onderzoekingen nog slechts te vermelden de reeds genoemde publicatie van COHEN en INOUYE en vervolgens die van COHEN en TOMBROCK [2]). De eerste bevatte de nauwkeurige bepaling van de smeltlijn van het stelsel kwik-zink tusschen 0° en 100°. Van het resultaat van dit zorgvuldig onderzoek zal later worden gebruik gemaakt bij het construeeren der lijnen in het smeltdiagram. Hier zij nog slechts opgemerkt, dat ook de door hen verkregen lijn geen knikken vertoonde, doch oogenschijnlijk een zeer regelmatig beloop had. De tweede genoemde publicatie bevatte eenig materiaal, dat in een bepaalde richting duidde, al was het te gering, om er voor ons doel een conclusie uit te trekken. Terwijl alle overige (lagere) amalgamen, gemeten tegenover een 10 gew. % amalgaam, een E. K. gaven, die de waarde van 0,1 millivolt niet overschreed, was de E. K. van een elementje met een pool van 10 gew. % en een van 60 gew. % zink bij 0° gelijk aan ongeveer 0,9 millivolt.

Er blijft ten slotte een onderzoek van WILLOWS [3]) over de „Variation of the resistance of certain amalgams with temperature" te vermelden, dat nadere beschouwing verdient. In zijne in den aanvang genoemde publicatie, waar hij op het belang van de studie der amalgamen opmerkzaam maakte, vestigde COHEN de aandacht op de door WILLOWS waargenomen feiten: „Es ergiebt sich . . . aufs deutlichste, dass das Amalgam bei derselben Temperatur einen sehr verschiedenen Widerstand besitzen kann, wohl ein Beweis für die Vermutung, dass selbst nach langer Zeit das Gleichgewicht im Amalgam nicht erreicht ist.

„Eine genauere Untersuchung muss zeigen, inwiefern diese

---

[1]) Ann. d. Kais. russ. techn. Ges. 1901, 727.

[2]) Verslag Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam **18** (I), 17 (1909).

[3]) Philos. Magaz. (5) **48**, 433 (1899).

Aenderungen eine Aenderung des elektromotorischen Verhaltens des Amalgams herbeiführen".

Onze ervaringen hebben de juistheid dezer opvatting in allen deele bevestigd. En daar nu de door WILLOWS weergegeven feiten ons den goeden weg hebben doen vinden ter oplossing van het gestelde probleem en wij bovendien bij de conclusies uit ons werk van de genoemde feiten nog gebruik zullen maken, schijnt het ons nuttig, hier een oogenblik te blijven stilstaan bij WILLOWS' arbeid. Wij zullen daartoe in 't kort mededeelen, wat wij vóór den aanvang van ons onderzoek uit WILLOWS' bevindingen meenden te moeten opmaken. Hij bepaalde den specifieken weerstand van zinkamalgamen met verschillend zinkgehalte. De amalgamen werden daartoe in spiralen gebracht, welke in een met olie gevulden thermostaat op temperatuur werden gehouden. Het blijve hier buiten beschouwing, in hoeverre deze wijze van werken betrouwbaar en nauwkeurig is. Zeker scheen het ons in ieder geval toe, dat het gevonden merkwaardig gedrag der zinkamalgamen niet kon worden verklaard door fouten, die der methode aankleefden, doch dat het integendeel zijn oorzaak vond in veranderingen der innerlijke samenstelling. WILLOWS mat den weerstand van verschillende amalgamen bij verschillende temperaturen. Toen hij echter aan een verdund amalgaam (met 4,8 gew. % Zn) voor een cyclus van temperaturen (15° — 100°) de metingen uitvoerde, bevond hij, dat het amalgaam bij de uitgangstemperatuur een geheel anderen (grooteren) weerstand had, dan vóór de verhitting. Wanneer hij nu meerdere malen verhitte en weer liet afkoelen, naderde de weerstand bij 15° tot een konstante waarde. Hij bepaalde nu den weerstand voor een cyclus van temperaturen, nadat hij het amalgaam op deze wijze verschillende malen had verhit.

Indien hij nu echter het amalgaam bij kamertemperatuur liet staan, en iederen dag den weerstand bij dezelfde (kamer-)temperatuur mat, dan bleek de door het verhitten verkregen hoogere waarde langzaam te dalen en werd deze eerst na langen tijd, (soms eerst na zes weken) konstant. Indien hij daarna weer metingen uitvoerde bij een cyclus van temperaturen, vond hij voor de graphisch voorgestelde waarden een lijn, die vooral in aanvangswaarde èn in aanvangsrichting zeer sterk van de vroeger verkregene afweek.

Hetzelfde gedrag vond hij bij de meer geconcentreerde amalgamen, bij welke echter nog een andere complicatie optrad. Figuur 13 geeft eenige graphische voorstellingen van bij de meer geconcen-

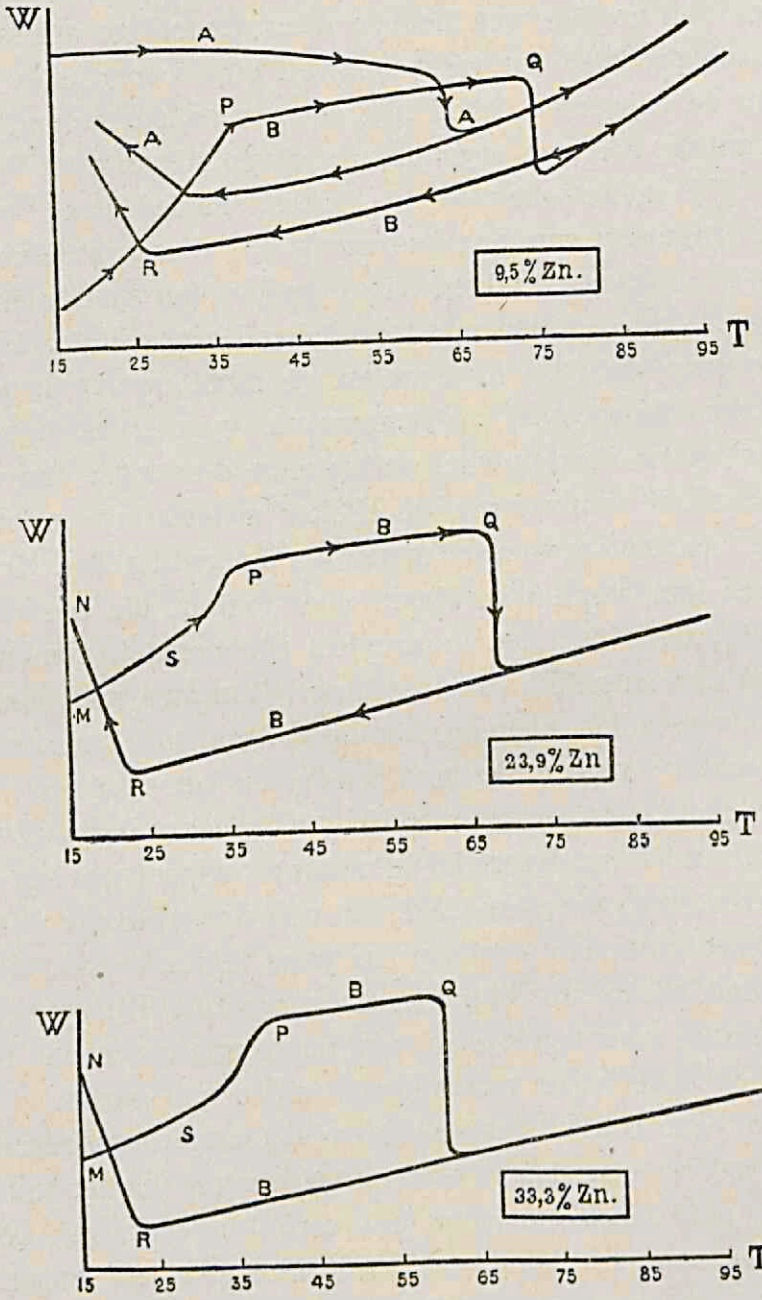

FIG. 13.

treerde amalgamen gevonden waarden van den weerstand. In het bovenste der drie diagrammen, geldend voor een amalgaam, dat 9,5 gew. % zink bevatte, is met A aangegeven de lijn, die

na herhaald verhitten werd verkregen. B geeft de resultaten der metingen aan een amalgaam, dat gedurende weken bij kamertemperatuur had gestaan. De twee andere figuren geven alleen de lijn B voor amalgamen, die resp. 23,9 en 33,3 gew. % zink bevatten. De bij deze meer geconcentreerde amalgamen bovendien nog optredende complicatie is de plotselinge daling van den weerstand bij Q. In de figuren geven de pijltjes aan, welke tak der lijn voor stijgende, welke voor dalende temperatuur geldt. Men ziet, dat de sterke daling bij Q niet reversibel is.

Het valt nu aanstonds in 't oog, dat zoowel de weken lang durende daling na verhitting, als het niet-reversibel zijn bij Q, aan vertragingen zal moeten worden toegeschreven. Beschouwen wij eerst den loop der lijnen B, welker punten meer waarschijnlijk dan die van A met stabiele toestanden zullen overeenstemmen. In de twee onderste diagrammen heeft men, van lagere temperatuur uitgaande, eerst het punt S als merkwaardig punt, daarna in alle drie diagrammen, het punt P.

Bij verder verwarmen treedt er een zeer snelle daling op van den weerstand bij Q. Willows nam waar, dat deze daling van zelf voortschreedt, wanneer de temperatuur konstant werd gehouden. De lijn liep dus vertikaal. Nadat deze daling is afgeloopen, blijft de weerstand regelmatig stijgen met de temperatuur.

Bij afkoeling blijkt, dat de verschijnselen boven de temperatuur van Q reversibel zijn, beneden deze heeft echter geen stijging van den weerstand plaats, doch behoudt de lijn voorloopig dezelfde richting. Eerst in R treedt plotselinge stijging op, terwijl de eindwaarde bij 15° hooger was, dan de aanvangswaarde bij die temperatuur.

Wij concludeerden uit dit feitenmateriaal: In S, P en Q worden (om het voorloopig zoo algemeen mogelijk uit te drukken) in het smeltdiagram gebiedsgrenzen overschreden. Gesteld nu, dat bij Q een overgangstemperatuur in het diagram werd overschreden, dan moest de met Q overeenstemmende temperatuur voor alle concentraties dezelfde zijn. Het is echter niet verwonderlijk, dat ook hier vertragingen zouden optreden, en de kans hiervoor was grooter, naarmate de afneming van den weerstand bij Q geringer was. Men ziet uit de figuren, dat deze coïncidentie ook aanwezig is. Naarmate de concentratie hooger werd, was het bedrag der daling grooter,

en de temperatuur van Q lager, m. a. w. de vertraging geringer.

Uit het grooter worden der daling bij hoogere concentraties is bovendien nog deze conclusie te trekken, dat in het tweephasige amalgaam, de omzetting (of eventueele concentratieverandering) waarschijnlijk in het vaste, niet in het vloeibare gedeelte plaats had. Dat WILLOWS de lijn bij Q verticaal vond, is niet te verwonderen. Waarschijnlijk is de temperatuur in het amalgaam zelve (hij las slechts de temperatuur af van het bad, waarin de spiraal stond) zelfs teruggeloopen gedurende de omzetting.

Het is onder deze veronderstelling zeer begrijpelijk, dat bij afkoelen de omgekeerde omzetting eerst in R geschiedt. De evenwichtsinstelling, die bij opwarmen reeds zoo langzaam plaats heeft, zal waarschijnlijk nog meer worden vertraagd, indien de temperatuur dalende is. Terstond na het afkoelen zal het amalgaam zich dus bevinden in denzelfden toestand, waarin het zich bij het opwarmen bevond, toen de temperatuur beneden die van Q, doch boven die van P was. Het punt N (in de onderste twee figuren) moet dus een gedeelte zijn der lijn P Q; men ziet nu, dat, indien men P Q zou doortrekken, men inderdaad niet ver van het punt N verwijderd zou blijven.

WILLOWS sloot naar zijn meening de mogelijkheid van vertragingen uit, door het 23,9 gew. % amalgaam, waarvoor Q bij 68° ligt, bij de afkoeling (dus toen de waarde van den weerstand op de onderste lijn lag) langen tijd op 65° te houden en na te gaan, of er stijging van den weerstand intrad. Dit geschiedde echter niet. Waarschijnlijk was ook deze temperatuur nog boven de overgangstemperatuur gelegen. De ligging van de vermoede overgangstemperatuur werd door ons op $\pm$ 50° geschat.

Laat ons thans de „overschrijding van gebiedsgrenzen" bij S en P in het oog vatten. Deze grens zal ook hier een overgangstemperatuur kunnen zijn. Hoewel waarschijnlijk ook vertraagd, geschiedt de omzetting voor alle concentraties bij vrij konstante temperatuur. Dat de lijn van S naar P niet verticaal loopt, zegt natuurlijk wegens de waarschijnlijk sterke vertraging niet veel tegen deze veronderstelling. Ook hier vertoont de buiging in de lijn zich duidelijker, naar gelang de concentraties grooter worden.

De omgekeerde reactie, als die, welke bij opwarmen op S P geschiedt, blijft bij het afkoelen eerst geheel uit. Het is deze omzetting, die

volgens WILLOWS weken noodig had, eer zij (eerst langzaam begonnen, later sneller verloopend), ten slotte geheel was voltooid.

Men zou de buiging bij S P ook nog anders kunnen verklaren: Wanneer men aanneemt, dat de amalgamen, waarvoor de lijnen gelden, bestaan uit vloeistof + mengkristallen en dat de samenstelling der mengkristallen bij de temperaturen van S en P vrij snel verandert met de temperatuur, zou men ook op deze wijze, zij het niet zoo gemakkelijk, de verschijnselen kunnen verklaren.

Het is na het bovenstaande duidelijk, welke beteekenis aan de punten der lijn A (9,5 %) moet worden toegekend. Het amalgaam was na meermalen verhitten bij 15° niet alleen grootendeels in den toestand, die boven de temperatuur van P de stabiele is, maar zelfs gedeeltelijk in den toestand, die boven Q als de stabiele moet worden beschouwd. De geringer vertraagde daling bij ongeveer 63°, tot een kleiner bedrag, doet dit inzien.

Er zijn uit de door WILLOWS gegeven feiten nog meer conclusies te trekken. Wij hebben echter slechts willen aantoonen, hoe zij ons den weg wezen op het onbekende terrein: er waren aanduidingen, dat in het smeltdiagram voorkwamen twee overgangstemperaturen, één, gelegen bij ongeveer 50°, een andere beneden 30°; verder, dat bij de omzettingen, die bij deze temperaturen geschiedden, sterke vertragingsverschijnselen optraden.

Wij hebben nu door dilatometrische als ook door electromotorische onderzoekingen het bestaan en de ligging dezer overgangstemperaturen vastgesteld. Als gevolg van onze waarnemingen hebben wij een schets gegeven van het Hg-Zn-diagram.

Ten slotte geven zoowel onze rechtstreeksche proeven met het 10 gew. % amalgaam, als het geheele complex onzer waarnemingen over de zinkamalgamen een duidelijk inzicht in het gedrag van het genoemde amalgaam in het CLARK-element.

Het onderzoek over de beide overgangstemperaturen is in het 3de en 4de hoofdstuk beschreven. In het 5de hoofdstuk wordt het opgesteld Hg-Zn-diagram, in het 6de het gedrag van het amalgaam in het CLARK-element nader besproken. Vooraf zullen echter in het 2de hoofdstuk eenige mededeelingen van meer zuiver experimenteelen aard worden gedaan.

HOOFDSTUK II.

A. De grondstoffen.

Daar, gelijk bekend is, verontreinigingen bij het meten van potentiaalverschillen van grooten invloed kunnen zijn en het welslagen onzer onderzoekingen van de nauwkeurigheid der potentiaalmetingen kon afhangen, hebben wij aan onze grondstoffen bijzondere aandacht gewijd.

Het gebruikte zink was het zink „KAHLBAUM" der firma KAHLBAUM te Berlijn, een preparaat, waarin vreemde metalen niet konden worden aangetoond. De ronde staafjes werden tot dunne banden uitgewalst, daarna goed afgeschuurd met amarilpapier en vervolgens met alcohol en aether gereinigd. Al naar het gebruik, knipte men het uitgewalste materiaal in grooter of kleiner stukken.

Het kwik werd, na eerst met verdund salpeterzuur te zijn gezuiverd, volgens HULETT [1]) tweemaal in vacuo gedistilleerd.

Het $ZnSO_4 . 7$ aq was een zeer zuiver handelspreparaat, waarin verontreinigingen niet konden worden aangetoond en dat tegen congorood neutraal reageerde.

B. De apparaten.

De potentiaalverschillen, die wij moesten bepalen, werden gemeten volgens de compensatiemethode van POGGENDORFF-DU BOIS-REYMOND. Als werkelement diende een groote accumulator, welke voor en na de meting tegen een normaalelement werd geijkt.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 611 (1900).

De gebruikte normaalelementen waren door SINNIGE [1]) samengesteld en zijn, wat vorm en gebruikte grondstoffen betreft, door hem in zijne dissertatie beschreven. Zij waren zeer konstant. Voor 't gewone gebruik diende een der WESTON-elementen, dat geregeld met een ander WESTON-element en ook nu en dan met een CLARK-element werd vergeleken. Deze elementen bevonden zich in een thermostaat, die op 25°,0 konstant werd gehouden.

Als nulinstrument diende bij de metingen een volgens JULIUS [2]) trilvrij opgehangen spiegelgalvanometer naar DESPREZ-D'ARSONVAL. De aflezing geschiedde door middel van kijker en verdeelde schaal. De grens der meetnauwkeurigheid was 0,004 millivolt.

Wij gebruikten twee weerstandsbanken (HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a/M.), welke door de Phys.-Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg waren geijkt.

Ter inschakeling van het werkelement eenigen tijd vóór den aanvang der metingen, werd de door SINNIGE [3]) beschreven automatische inschakelaar gebruikt.

De elementen, welker E. K. moest worden bepaald, bevonden zich in verschillende thermostaten. Twee daarvan waren gelijk aan de door SINNIGE [4]) beschrevene, welke hij voor de normaalelementen gebruikte. De zeer gemakkelijke inrichting dezer thermostaten, die elk 24 elementen konden bevatten, heeft bij de metingen veel moeite gespaard.

De thermostaten werden (behalve voor nul graden) op temperatuur gehouden door middel van thermoregulatoren; wij werkten zoowel met de bekende toluolregulatoren van OSTWALD, als met een electrischen regulator, door den kundigen mechanicus van het VAN 'T HOFF-Laboratorium den Heer J. W. DE GROOT, speciaal voor dit doel geconstrueerd. De grenzen, binnen welke de temperatuur der thermostaten schommelde, zullen bij elke groep metingen afzonderlijk worden medegedeeld.

De thermometers werden vergeleken met een normaalthermometer, die door de Phys.-Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg was gecontrôleerd; dit instrument was in $^1/_{10}$ graden verdeeld.

---

[1]) Dissertatie, Utrecht 1909.
[2]) Zeitschr. f. Instrum. **16**, 267 (1896); Wied. Annalen N.F. **56**, 151 (1895).
[3]) l. c. pag. 20.
[4]) l. c. pag. 22.

C. Onderzoek naar methoden tot bereiding der verschillende amalgamen.

Daar, zooals later zal blijken, de studie der zinkamalgamen naar twee methoden werd uitgevoerd, de electromotorische en de dilatometrische, moesten wij, bij het volgen van den eerstgenoemden weg, het potentiaalverschil bepalen tusschen amalgamen van verschillende concentraties. Wij zullen ons daarom hier, ten einde later vrijer te zijn bij de uiteenzetting der eigenlijke proeven, eerst bezig houden met de bereidingswijze der verschillende amalgamen, en met de wijze, waarop de elementen, welker E. K. moest worden bepaald, werden samengesteld.

De bereiding van het 10 gew. % amalgaam vorderde onze bijzondere aandacht. In de eerste plaats toch was de studie der eigenschappen van deze legeering het hoofddoel van ons onderzoek, in de tweede plaats zou het bij de potentiaalmetingen als standaardamalgaam moeten dienst doen. Vooral met het oog op deze laatste bestemming werd dit amalgaam op twee wijzen bereid en werden de potentialen van quasi-identieke monsters met elkaar vergeleken.

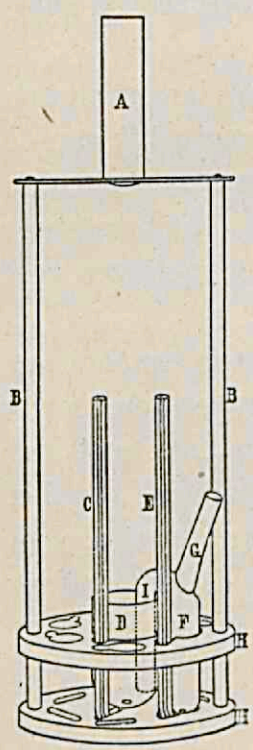

Fig. 14.

Wij gebruikten te dien einde het toestelletje, dat in fig. 14 is afgebeeld. De keuze van de inrichting zal later worden gemotiveerd. Aan de koperen staaf A zijn de koperen staven B B bevestigd. Zij dragen twee ebonieten schijven H H, die de noodige boringen bevatten, waarin de elementjes kunnen worden geplaatst. Deze bestaan uit electrodenvaatjes G F I E, die het te onderzoeken amalgaam bevatten, benevens uit een grooter vat C D, dat centraal in het statief is geplaatst. Daar bij de thans te beschrijven metingen het centrale vat D alleen als verbinding tusschen telkens twee vaten als G F I E diende, en de capillair C niet dienst deed, behoeft het gebruik van deze laatste niet nader te worden beschreven.

In elk der buitenste electrodenvaatjes werd nu een kleine hoeveelheid amalgaam op nader aan te geven wijze telkens nieuw

bereid, nadat te voren een platinadraad door de capillair E tot in het metaal was gebracht. Nadat het amalgaam gereed was, werd er door het buisje G een weinig vast zinksulfaat op geschud. De geheele ruimte F werd nu met een bij 25° verzadigde zinksulfaatoplossing aangevuld. Daarbij werd het hevelbuisje I met den vinger afgesloten, en aldus gemanipuleerd, dat ook I geheel met de oplossing werd gevuld; vervolgens werd ook G met de vloeistof aangevuld, waarna over dit laatste buisje een stukje caoutchoucslang werd geschoven, terwijl een daarin passend glazen staafje het geheel afsloot. Het electrodenvaatje werd nu door middel van het hevelbuisje I met het centrale vat, dat intusschen ook met oplossing en vast zout was gevuld, in vloeistofcontact gebracht. Op dezelfde wijze werd gehandeld met de andere vijf electrodenvaatjes.

Het geheele toestelletje werd, na aldus te zijn gevuld, in een oliethermostaat gebracht en door middel van een statief vastgehouden. Deze thermostaat was een der vroeger vermelde „elementen-thermostaten", welke met door petroleum verdunde machineolie was gevuld, en waarvan de temperatuur nauwkeurig konstant gehouden werd op 25°,0. De platinadraden der polen werden met de kwikpotjes van de thermostaat in verbinding gebracht, zoodat elk der cellen in de compensatieschakeling kon worden geschakeld.

Het amalgaam in de electrodenvaatjes, die wij met de nummers 7, 8, 9, 10, 11 en 12 zullen aanduiden, werd gemaakt overeenkomstig de gewone bereidingsmethode. Er werd daartoe in elk electrodenvat een kleine hoeveelheid kwik ingewogen, waarna het in een oliebad werd geplaatst met roerder en thermometer; terwijl men de olie langzaam verwarmde, werd een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid zink er in gebracht. De temperatuur werd nu, onder zacht schudden, tot ongeveer 130° opgevoerd. Dit werd voortgezet, totdat al het zink in het kwik was opgelost.

Het amalgaam in de electroden 1 tot 6 werd gemaakt op de wijze, waarop Hulett en De Lury [1]) hunne lagere geconcentreerde cadmiumamalgamen hebben bereid en die door Cohen en Sinnige [2]) ook voor het 12 % cadmiumamalgaam is toegepast. Op een afgewogen hoeveelheid kwik, die zich in het electrodenvat bevond,

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **67**, 26 (1909).

werd uitgekookt gedistilleerd water gebracht, waarna de nauwkeurig afgewogen hoeveelheid zink werd toegevoegd. Het vaatje werd geplaatst in een toestelletje, als door COHEN en SINNIGE [1]) is beschreven en dat veroorlooft den electrischen stroom der hoogspanningsleiding door het metaal en het water te doen gaan, waartoe in het water een platinaspiraaltje is gehangen. De stroom doet onder warmteontwikkeling aan het aan de negatieve pool verbonden kwik waterstof ontstaan, zoodat het zink in het kwik wordt opgelost, zonder dat oxydatie plaats heeft. Het op deze wijze verkregen amalgaam had een volkomen glanzend oppervlak.

Teneinde de potentiaalafwijkingen voor zes dergelijke quasi-identieke amalgaamelectroden vast te stellen, gingen wij als volgt te werk. Het potentiaalverschil tusschen een der electroden (a), die wij eerst willekeurig als standaardpool kiezen, en de vijf overige zij achtereenvolgens: p, q, r, s en t. Nemen wij thans de som van deze en deelen wij die door *zes*, dan zal de waarde van:

$$\frac{p+q+r+s+t}{6}$$

aangeven de afwijking in potentiaal tusschen een fictieve pool (met gemiddelde potentiaal) en onze electrode a. Zoo worden dan de afwijkingen der potentialen:

voor a gelijk aan $-\frac{p+q+r+s+t}{6}$;

voor b „ „ $p-\frac{p+q+r+s+t}{6}$;

voor c „ „ $q-\frac{p+q+r+s+t}{6}$, enz.

In Tabel 1 [2]) vindt men de cijfers voor de electrisch bereide amalgamen, in Tabel 2 voor die, welke door direct samensmelten

---

[1]) l. c. pag. 27.

[2]) De electrode 5 is door vergissing in aanraking gekomen met zinksulfaatoplossing, waarin mercurosulfaat was gesuspendeerd. Deze werd terstond uitgegoten en na meermalen spoelen vervangen door een zuivere oplossing van zinksulfaat. In de voor deze electrode gevonden waarden, die in de laatste kolom van tabel 1 zijn aangegeven en ook betrokken zijn op het gemiddelde van 1, 2, 3, 4 en 6, heeft men een aardige illustratie van het feit, dat het kwik, dat door mercurosulfaat op het amalgaam is neergeslagen, slechts langzaam door de massa diffundeert. Vergelijk Hoofdstuk I, pag. 10.

werden verkregen. Uit deze tabellen is te concludeeren: 1° De grootste afwijking van het gemiddelde bedraagt, afgezien van de eerste dagen, 0,03 millivolt. In 't algemeen zijn de afwijkingen niet grooter dan 0,015 tot 0,020 millivolt. 2° Er is een zekere konstantheid in de waarden van iedere electrode op zich zelf. De afwijkingen

Tabel 1.

E.K. in 0,000 01 Volt, aangevende de op het gemiddelde betrokken afwijkingen van quasi-identieke, volgens de electrische methode bereide 10 gew. % amalgamen.

Het gemiddelde is berekend uit 1, 2, 3, 4 en 6.

Temperatuur **25° ± 0°,1**.

TIJD.	1	2	3	4	6	5
17 Mei a.m.	1,0	— 2,5	1,0	— 1,0	1,0	— 8,0
17 „ p.m.	1,0	— 2,0	0,0	0,0	1,0	— 5,0
18 „ a.m.	1,0	1,0	0,5	— 1,0	— 1,0	—
18 „ p.m.	0,5	— 2,0	2,0	— 0,0	— 0,0	— 5,0
19 „ a.m.	0,5	0,5	— 0,5	— 0,5	0,0	— 4,0
19 „ p.m.	0,5	0,5	0,0	— 0,5	— 0,5	— 3,0
20 „ a.m.	0,5	0,0	0,0	— 0,5	— 0,5	— 3,0
20 „ p.m.	1,0	1,0	0,0	— 1,0	— 1,0	— 3,7
21 „ a.m.	1,0	0,0	0,0	— 0,5	— 0,5	— 3,0
21 „ p.m.	1,0	0,0	0,0	— 0,5	— 0,5	— 2,5
23 „ a.m.	0,5	0,5	0,5	— 1,0	— 0,5	— 1,0
23 „ p.m.	0,5	0,0	0,0	— 0,5	0,0	— 0,5
24 „ a.m.	—	0,5	0,5	— 1,0	— 0,5	— 0,5

zijn dus niet alleen aan meetfouten of toevallige storingen toe te schrijven. 3° De electrisch bereide electroden stemmen onderling eenigszins beter overeen dan de andere. Na drie dagen kwamen daarbij geen afwijkingen boven 0,010 millivolt meer voor.

Het was ons doel echter niet, deze kleine afwijkingen en hare

oorzaak nader te bestudeeren. Wij hadden slechts willen nagaan, welke nauwkeurigheid bij de gewone wijze van werken werd verkregen en hoe groot eene afwijking van de E. K. voor een 10 gew.% amalgaam moest zijn, om niet nog aan toevalligheden bij bereiding en meting te kunnen worden toegeschreven.

Tabel 2.

E.K. in 0,000 01 Volt, aangevende de op het gemiddelde betrokken afwijkingen van quasi-identieke, door direct samensmelten bereide 10 gew. % amalgamen.

Temperatuur **25° ± 0°,1**.

TIJD.	7	8	9	10	11	12
22 Mei p.m.	— 2,5	2,5	5,5	— 0,5	— 2,5	— 2,0
23 „ a.m.	2,0	3,5	— 2,0	— 2,0	— 0,5	— 1,0
23 „ p.m.	1,5	1,5	— 0,5	— 1,0	0,0	— 1,0
24 „ a.m.	1,0	0,5	— 0,5	— 1,0	— 0,5	— 0,5
24 „ p.m.	0,0	1,0	0,5	2,5	— 2,0	— 2,0
25 „ a.m.	1,0	2,0	1,0	— 1,0	— 1,5	— 1,0
25 „ p.m.	1,0	2,0	0,5	— 1,5	— 0,5	— 1,0
26 „ a.m.	1,5	1,5	0,5	— 1,5	— 0,5	— 0,5
26 „ p.m.	1,5	1,5	0,0	— 2,5	0,0	— 1,0
27 „ a.m.	2,0	1,5	1,0	— 2,5	— 0,5	— 0,5
27 „ a.m.	1,5	1,5	0,0	— 1,5	— 0,5	— 0,5
27 „ p.m.	2,0	2,0	0,5	— 3,0	— 0,5	— 1,0
28 „ a.m.	2,0	1,5	0,0	— 2,5	0,0	— 0,5
28 „ p.m.	1,5	1,0	0,0	— 2,5	0,0	— 0,5

Voor dit doel kwamen we dus tot het resultaat: dat, indien een amalgaam een blijvende afwijking grooter dan 0,03 millivolt vertoont, deze moet worden toegeschreven aan den veranderden toestand van het amalgaam; en dat in de elementen, waarin de standaard-pool uit 10 gew. % amalgaam was samengesteld,

afwijkingen, grooter dan deze waarde, hare oorzaak in de andere pool moesten vinden. De latere metingen wijzen trouwens uit, dat de gemiddelde afwijkingen voor het 10 gew. % amalgaam veel geringer zijn, dan de hier genoemde grenswaarde van 0,03 millivolt.

In Tabel 3 zijn nog aangegeven de afwijkingen van het gemiddelde van de op dezelfde wijze tegen elkaar gemeten electroden 3 en 5 en 11 en 12, dus van twee volgens de electrische en twee volgens de gewone wijze bereide amalgamen.

Tabel 3.

E.K. in 0,000 01 Volt, aangevende de op het gemiddelde betrokken afwijkingen van quasi-identieke 10 gew. % amalgamen, resp. volgens de electrische methode en door direct samensmelten bereid.

Temperatuur **25° ± 0°,1.**

TIJD.	Electrisch bereid.		Door samensmelting bereid.	
	3	5	11	12
4 Juni a.m.	— 0,5	1,0	1,0	— 2,0
4 „ a.m.	0,5	0,5	0,5	— 1,0
4 „ p.m.	0,0	0,5	1,0	— 1,5
5 „ a.m.	0,0	0,0	2,0	— 2,0
5 „ p.m.	— 0,5	1,0	0,5	— 1,0

Uit deze cijfers blijkt ten overvloede, dat de twee bereidingsmethoden geen aanleiding geven tot grootere verschillen, dan de op dezelfde wijze bereide amalgamen onderling vertoonen.

Er was dus niet veel reden om voor de bereiding van het 10 gew. % amalgaam aan de electrische methode de voorkeur te geven. Er bestond trouwens tegen deze bereidingsmethode voor het 10 gew. % amalgaam het volgende bezwaar. Het metaal wordt hierbij slechts tot honderd graden verwarmd en daarom zal, daar het smeltpunt voor deze concentratie hooger ligt, niet al het zink oplossen. Hierdoor is het niet zeker, dat de evenwichtstoestand in het mengsel zal worden bereikt, althans voor het geval, dat

de stabiele toestand van het amalgaam een andere mocht zijn dan coëxistentie van vloeibare metaalphase en zuiver zink.

In verband met de zooeven beschreven ervaringen werd een groote voorraad 10 gew. % amalgaam op de volgende wijze bereid; In een wijde glazen buis, waaraan een bodem was geblazen, werd ongeveer een kilogram kwik nauwkeurig afgewogen. Daarna werd de berekende hoeveelheid zink toegevoegd. De buis werd nu geplaatst in een oliebad met roerder en thermometer. In de buis zelve werd een uit een glazen staaf gebogen roerder aangebracht. Het oliebad verhitte men op ongeveer 130°, en hield het op deze temperatuur, totdat al het zink was opgelost.

Er werd nu een gedeelte van het warme amalgaam in een smallere buis overgeschonken. Uit deze laatste nam men steeds kleine hoeveelheden voor het samenstellen der elementjes, zooals hieronder nader zal worden beschreven. Hier willen wij er slechts den nadruk op leggen, dat steeds, wanneer het 10 gew. % amalgaam moest worden opgewarmd, dit zich in eene vrij lange glazen buis bevond, die in het oliebad met roerder en thermometer was geplaatst. Indien men n.l. het amalgaam, zonder de temperatuur te contrôleeren, in een open schaaltje op de vrije vlam verhit, tot het geheel is gesmolten, kunnen, zooals ons uit eenige proeven bleek, groote hoeveelheden kwik verdampen. Het was daarentegen voor ons doel juist zeer belangrijk het standaardamalgaam op zijn juiste concentratie te houden.

De bereidingsmethode voor de amalgamen, die minder zink bevatten, dan het 10 gew. %, was volkomen dezelfde als die, welke zooeven voor dit laatste is beschreven. Ook deze werden verhit in een glazen buis met bodem, welke in het oliebad werd geplaatst, dat tot eenige graden boven het smeltpunt van het amalgaam werd opgewarmd.

Het was ook nog mogelijk het 20 gew. % amalgaam op deze wijze te bereiden. Voor dit doel werd het oliebad met zeer hoog kokende cylinderolie gevuld.

Het bleek echter reeds bij het 30 gew. % amalgaam, dat het niet verstandig was, de hooger geconcentreerde amalgamen in een open buis te bereiden Wanneer men n.l. het mengsel van kwik en zink tot het smeltpunt [1]) van deze amalgamen verhitte,

---

[1]) De smelttemperaturen werden aan de opgaven van PUSCHIN ontleend.

verdampten er merkbaar groote hoeveelheden kwik. Er werd daarom als volgt gehandeld. Aan de buis, waarin het afgewogen kwik en het zink zich bevonden, werd een (dikwandige) capillair getrokken; vervolgens werd het geheel luchtledig gemaakt en dichtgesmolten De buis werd nu in een ijzeren, ronden bak (een luchtbad) met drievoudigen luchtmantel, asbestbekleeding en enkelen ijzeren bodem horizontaal opgehangen aan een horizontale koperen staaf. Door middel van een door het deksel heengaanden koperdraad kon deze koperen staaf met de buis aan de eene zijde worden op en neer bewogen, zoodat de inhoud der buis sterk werd dooreengeschud. Door een opening in het deksel ging een thermometer, terwijl door mica-venstertjes in het luchtbad kon worden geconstateerd, of al het zink was opgelost.

Deze methode leverde voor het 30 gew. % amalgaam goede resultaten. Alleen was na verhitting in de buis een oxydvlies aanwezig. Wij hebben getracht de vorming daarvan bij de andere amalgamen op de volgende wijze te voorkomen.

De buis, die luchtledig moest worden gepompt, werd verbonden met een driewegkraan, welke tevens verbonden was aan de luchtpomp en aan een gasreservoir, gevuld met kooldioxyd. Beurtelings werd nu de buis met de luchtpomp en met het kooldioxyd-reservoir in verbinding gebracht, zoodat, als ten slotte de buis voor de laatste maal was uitgepompt, het nog aanwezige gas mocht geacht worden geheel uit kooldioxyd te bestaan. Deze wijze van werken werd toegepast voor alle hooger geconcentreerde amalgamen. Wij kunnen echter niet zeggen, dat het verkregen resultaat de moeite loonde. Er werd na afkoeling steeds een brokkelig, gestold vlies in de buis gevonden. Het gewicht ervan was echter zeer gering, zoodat het niet tot groote concentratieveranderingen kan hebben geleid. Het kon bovendien na het openen der buis gemakkelijk van het vaste amalgaam worden verwijderd.

Op de boven beschreven wijze werd ook het 40 gew. % amalgaam bereid. Het kostte echter reeds groote moeite het luchtbad boven de smelttemperatuur (ongeveer 300° volgens Puschin) te brengen. Om deze reden werd voor alle andere hooger geconcentreerde amalgamen de volgende weg ingeslagen.

Men woog het kwik en het zink af in een nauwe, dikwandige buis van moeilijk smeltbaar glas. Deze werd nu tot een dikwandige

capillair uitgetrokken en op de reeds beschreven wijze herhaaldelijk met kooldioxyd gevuld en uitgepompt door middel van een olie-luchtpomp. De glazen buis werd daarna in een ijzeren buis gebracht, (R^2 fig. 15) [1]) welker inwendige diameter ongeveer tweemaal zoo groot was als de uitwendige diameter der eerste. De open ruimte rondom de glazen buis vulde men aan met een mengsel van magnesiumoxyd en kaoline, dat met een glazen buis, die om de nauwere gleed, werd aangestampt. De ijzeren buis werd daarna

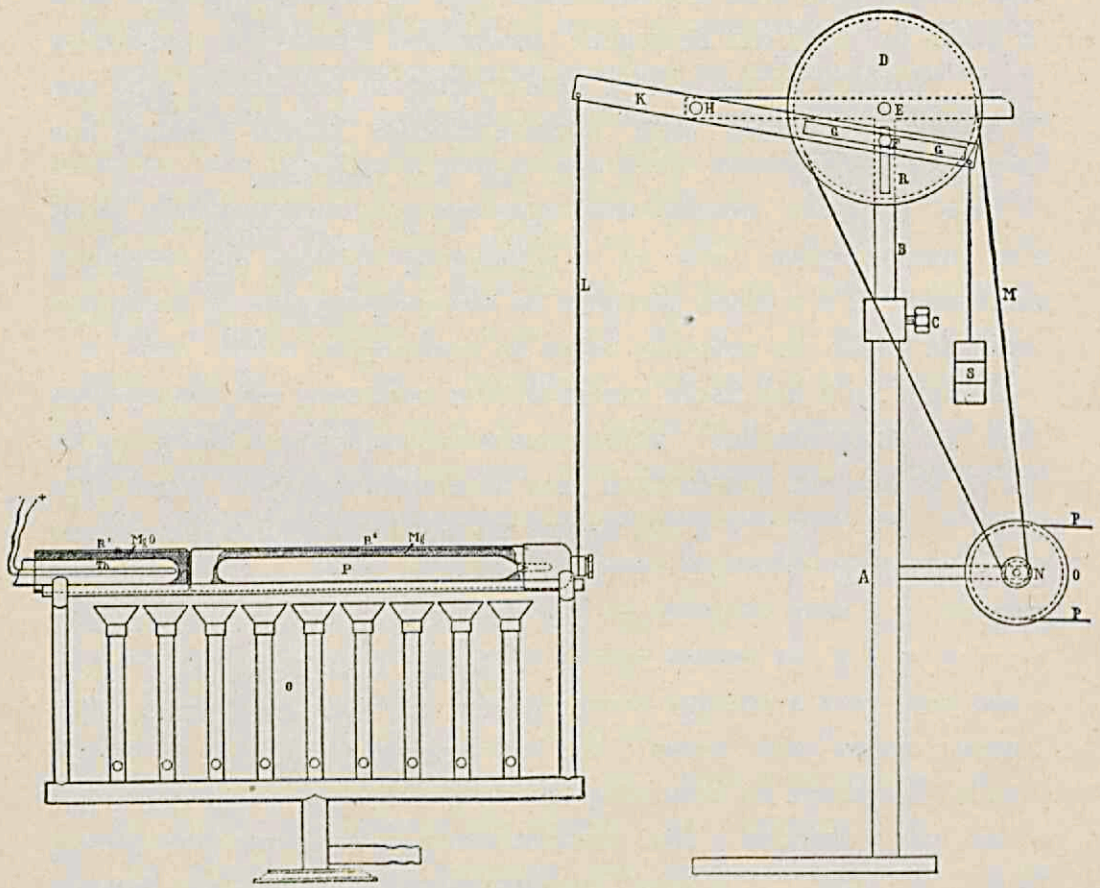

FIG. 15.

met een passend sluitstuk stevig dichtgeschroefd en vervolgens in een oven gelegd, zooals figuur 15 schematisch aangeeft. De glazen buis P was nauwer en van zwaarder wand, dan in de figuur is voorgesteld. De geheele ijzeren buis kon (hetgeen ook niet in de figuur is weergegeven) eenigszins hellend liggen, zoodat het einde, dat aan den koperdraad L is verbonden, zich een weinig

---

[1]) Een dergelijke methode is reeds door COHEN en OLIE beschreven.

lager bevond. Deze draad verbindt de buis met den hefboom K, welke op de wijze, als uit de teekening blijkt, door een heeteluchtmotor zeer langzaam kon worden bewogen, zoodat de inhoud goed werd dooreengemengd.

Aan de andere zijde van den oven bevond zich een kortere ijzeren buis, welke aan eene zijde open was en waarin op dezelfde wijze een buis van moeilijk smeltbaar glas door middel van magnesiumoxyde was vastgestampt. In deze buis bracht ik een thermoelement Th, waarvan de geleiddraden naar een zeer gevoeligen voltmeter liepen, waarop de temperatuur direct kon worden afgelezen. De buis werd nu onder voortdurend langzaam schudden verhit tot ongeveer twintig graden boven het door PUSCHIN opgegeven smeltpunt van het amalgaam en gedurende twintig tot dertig minuten op deze temperatuur gehouden. Vervolgens werden de vlammen uitgedraaid; men hing nu korten tijd daarna de geheele buis R^2 met behulp van den koperdraad verticaal op. Op deze wijze bereikte men een zeer langzame afkoeling van het geheel.

Dit geschiedde om redenen, die uit hetgeen in het derde hoofdstuk van het eerste gedeelte van dit proefschrift is meegedeeld, gemakkelijk kunnen worden begrepen. Het was n.l. bekend, dat vaste amalgamen zich dikwijls in een slecht gedefinieerden toestand bevinden, en het scheen, om dit bezwaar zoo veel mogelijk te ondervangen, de aangewezen weg, de amalgamen na het verhitten zoo langzaam mogelijk te laten afkoelen. De intusschen verschenen publicatie van SMITH over het gedrag der cadmiumamalgamen bevestigde de noodzakelijkheid dezer wijze van handelen. Uit de waarnemingen van SMITH ziet men n.l., dat de door hem voor de langzaam afgekoelde amalgamen verkregen cijfers in goede overeenstemming zijn met de ligging der door BIJL (ook dilatometrisch) bepaalde lijnen. De snel afgekoelde daarentegen wijken zeer af.

Dat de buis gedurende de afkoeling verticaal werd geplaatst, had ten doel, het geringe, steeds aanwezige oxydvlies later gemakkelijker te kunnen verwijderen. Daar het op de vloeibare massa dreef, hoopte het zich in de verticaal geplaatste buis boven het amalgaam op. Nadat na de afkoeling de glazen buis was stukgeslagen, verkregen wij nu op deze wijze een zuiver staafje amalgaam, met metallisch oppervlak, waarvan slechts een klein laagje bovenaan door het oxydvlies verontreinigd was. Beschouwt

men deze staafjes op de breuk, dan krijgt men den indruk, dat het materiaal zeer homogeen is Dat deze beoordeeling op het oog wel eenige waarde had, kan men inzien, wanneer men bedenkt, dat voor de hooger geconcentreerde amalgamen (b.v. boven de 90 gew. %) een buis vol plaatjes zink met een zeer klein kwikdruppeltje tot een „homogene" massa moest worden opgesmolten. In de enkele gevallen, waarin de temperatuur eerst niet voldoende was opgevoerd, kon dan ook na afkoeling gemakkelijk op het oog worden geconstateerd, dat er geen volledige smelting had plaats gehad.

Men zou nog het bezwaar kunnen maken, dat door den verticalen stand van de buis bij afkoeling een ongelijkheid der zinkconcentratie in het amalgaam zou kunnen optreden, doordat de het eerst zich afscheidende, wellicht zinkrijkere, vaste phase op de nog vloeibare massa zou gaan drijven. Het schijnt echter, dat het bij de afkoeling van rijkere amalgamen niet zoozeer deze invloed is, die storend optreedt. SMITH heeft met een 16 gew. % cadmiumamalgaam een proef uitgevoerd, waarbij hij het verschil in potentiaal tusschen de twee uiteinden van een op dezelfde wijze langzaam afgekoelde staaf bepaalde, en waaruit hij o. i. terecht concludeert „that the large differences observed between the chilled and the slowly cooled amalgams are not due to such local differences of concentration as have been indicated". Volgens de proeven van SMITH is hoofdzaak de *langzame afkoeling*, en onze bepalingen bevestigen dit resultaat volkomen. Immers, ook wij hebben, zooals hieronder nog wordt medegedeeld, de afwijkingen door snel afkoelen veroorzaakt, kunnen constateeren; van den anderen kant echter hebben wij steeds goede overeenstemming gevonden bij elementjes, die langzaam afgekoelde amalgamen van dezelfde concentratie bevatten, óók wanneer, zooals bijna altijd geschiedde, de hoeveelheden amalgaam, die als pool dienst deden, op *verschillende plaatsen* uit het verkregen amalgaamstaafje werden genomen.

D. De amalgaamelementen.

Deze hadden het gewone H-model. De platinadraden liepen door capillairen, tot in het electrodenvat en waren niet in het glas ingesmolten. Het 10 gew. % amalgaam, dat als standaardpool dienst deed en, zooals is medegedeeld, in grootere hoeveelheid

was bereid, werd na opwarmen in het oliebad, met behulp van een pipetje in de elementen overgebracht; men zorgde er daarbij voor de geoxydeerde oppervlaktelaag, die aan de buitenzijde van den steel der pipet bleef hangen, met behulp van een prop watten te verwijderen.

Ten einde steeds de zekerheid te hebben, dat het standaard-amalgaam in alle elementen als zoodanig betrouwbaar was, (daar wij niet wisten, welke complicaties zouden optreden) werden tijdens het uitvoeren der beschreven vulling monsters uit het 10 gew. % amalgaam genomen, die men bracht in het tweede (linker) been van speciaal daarvoor gereserveerde elementen, welke reeds bij het begin van het vullen aan den rechterkant met 10 gew. % amalgaam waren bedeeld.

Van het element n°. *41*, dat op de (later te spreken) tabellen voorkomt, was één been aldus gevuld tegelijkertijd met de allereerst gemaakte elementen, n.l. met de elementen *1*, *2* enz.; het andere been bevatte een amalgaam, dat na het element 58 (het laatste eener eerste serie elementen) was gevuld [1]).

In het linker been der H-elementjes werden kleine hoeveelheden van de hooger geconcentreerde amalgamen gebracht, om als tweede pool dienst te doen. Voor het 20 en 30 gew. % amalgaam was dit nog uitvoerbaar op dezelfde wijze, als voor het 10 gew. % werd beschreven. De linker beentjes der elementen werden daartoe eerst in warm water voorgewarmd. Het 40 gew. % amalgaam werd eerst opgewarmd op de vrije vlam, terwijl de buis, waarin het zich bevond, door een asbestmanteltje was beschut. Op deze wijze werden de elementjes *7* en *8* gevuld. Terwijl dit geschiedde, begon echter het amalgaam te koken, zoodat kwik verdampte. Met zeer veel moeite gelukte het ook twee elementjes (*9* en *10*) op deze wijze met 50 gew. % amalgaam te vullen. Hierbij werd nu gezorgd, dat de vloeistof niet te hoog werd verhit. Daar het echter onmogelijk was, op deze wijze met de hooger % amalgamen te handelen, zijn we voor alle amalgamen boven 30 gew. % op een andere wijze te werk gegaan.

---

[1]) Het schijnt ons toe, dat het nalaten van deze voorzorg de reden is geweest van de eigenaardige verschijnselen, die zich bij de electromotorische metingen van Bijl voordeden; hij vond n.l. poolwissel bij concentraties, waarbij volgens de door hem zelf verkregen lijnen deze niet kon voorkomen.

Door RICHARDS en LEWIS [1]) is er op gewezen, dat vaste metalen in fijn verdeelden toestand een konstante potentiaal zouden hebben, wegens de groote verscheidenheid der uitwendige oppervlakken. Zij maakten gebruik van electrolytisch neergeslagen, fijn verdeeld metaal en verkregen goede resultaten.

Het bleek ons nu, dat de hooger geconcentreerde zinkamalgamen in een mortier konden worden gepoederd. Wij voerden dit steeds uit in een porceleinen mortier, hoewel wij daarbij wel eens te veel van de stevigheid van het porcelein eischten. Opmerkelijk is, dat zelfs het 98 gew. % amalgaam zich op deze wijze laat poederen, terwijl het met zink niet uit te voeren is. De amalgamen werden dus gepoederd, en in dezen vorm in het elementje gebracht. De platinadraad was, na een weinig verder door de capillair in het elementje te zijn gestoken, eenige malen spiraalvormig opgerold, zoodat hij met het er over heen gebrachte metaalpoeder zeer voldoende contact had.

Zooals reeds gezegd, werden alle elementjes met amalgaam boven de 30 gew. %, (behalve de elementen *7*, *8*, *9* en *10*) op deze wijze met poeder gevuld. Het poeder werd, zooals ook reeds is vermeld, in de meeste gevallen voor meer elementjes met amalgaam van dezelfde concentratie bereid uit stukjes, die op verschillende plaatsen uit eenzelfde staafje waren genomen. Men zal later zien, hoe deze werkwijze in alle opzichten bevredigende resultaten heeft gegeven. Wij zullen ook nog gelegenheid vinden, in te gaan op de vraag, of het mogelijk is geweest, dat de verkregen E. K. waarden door het poederen zijn geïnfluenceerd: Wij meenen echter, dat deze invloed geheel niet aanwezig is geweest.

Wanneer nu de beide beenen van het element met amalgaam waren gevuld, werd het verder aangevuld met een zinksulfaatoplossing, die in grooten voorraad was gemaakt. Zij was bereid door een zekere hoeveelheid $ZnSO_4.7\,aq$ in iets meer dan haar gewicht water op te lossen. Daarna werden de beide beentjes van het element voor de blaasvlam eerst tot capillairen uitgetrokken en na afkoeling dichtgesmolten. Ten slotte werden dan nog de openingen der beide capillairen, waardoor de platinageleiddraden

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

uittraden, met een weinig kit van CAILLETET afgesloten. Met behulp van een montuur van koperdraad hing men de elementen in de thermostaat op.

Nadat het onderzoek geheel was afgeloopen, hebben wij het zinkgehalte van die amalgamen, welker concentratie voor het op te stellen Hg-Zn-diagram van belang was, door analyse nader vastgesteld.

Wij hebben daarbij eerst getracht de methode te volgen, die door KERP en BÖTTGER [1]), later door COHEN en INOUYE [2]) voor de analyse der vloeibare phase van het zinkamalgaam met goed gevolg werd toegepast. Het bleek ons echter, dat deze werkwijze voor de meer zinkrijke legeeringen tot onjuiste resultaten zou voeren. De genoemde onderzoekers losten het zink op door verwarmen met geconcentreerd zoutzuur en wogen het teruggebleven kwik. Bij de meer geconcentreerde amalgamen worden hierbij echter door den langen duur zoowel als door de benoodigde grootere hoeveelheid zoutzuur, niet te verwaarloozen hoeveelheden kwik omgezet, zoowel tot het onoplosbare calomel, als tot oplosbaar kwikchloride.

Wij volgden daarom een anderen weg. Het amalgaam wordt op het waterbad in een bekerglaasje met geconcentreerd zoutzuur behandeld, tot al het zink is opgelost; men laat het daarna nog op het waterbad staan, tot de vloeistof bijna geheel is drooggedampt en de overmaat zuur is verjaagd. Vervolgens wordt het residu met weinig water verdund en afgefiltreerd, waarna het filter met inhoud (kwikdruppel + weinig calomel) wordt nagewasschen, totdat in het filtraat geen zoutzuur meer kan worden aangetoond. Het filtraat, dat nu al het zink in den vorm van zinkchloride benevens een weinig kwik als sublimaat bevat, wordt volgens TREADWELL [3]) met natriumcarbonaat geprecipiteerd; het zinkcarbonaat filtreert men in een kroes volgens NEUBAUER, wascht uit, en gloeit in een electrischen kroezenoven tot zinkoxyd. Er werd een weinig sterker verhit, om het aanwezige kwikzout te doen vervluchtigen. Op deze wijze verkregen wij niet onbevredigende

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 54 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 625 (1910). Chem. Weekbl. **6**, 921 (1909).
[3]) Quantitative Analyse, Leipzig und Wien, 1907 pag. 108.

resultaten. In een mengsel van zink en kwik, dat nauwkeurig was ingewogen en op deze wijze werd geanalyseerd, vond men 100,2 % van het zink, een andermaal gaf eenzelfde proef 100,15 % van de ingewogen hoeveelheid zink. De afwijking tusschen de twee steeds uitgevoerde dubbelbepalingen bedroeg bij de definitieve analyses maximaal 0,3 %. Al werd dus een niet zoo groote nauwkeurigheid bereikt, zoo was zij echter voor ons doel ruim voldoende. In eenige gevallen werden ook de amalgamen geanalyseerd, die in de elementjes hadden dienst gedaan.

Deze analyses stemden steeds voor verschillende elementjes van één concentratie overeen, b.v. gaf de analyse voor het hooger geconcentreerde amalgaam van element *9* een zinkgehalte van 49.9 %, dat van element *30* een gehalte van 50.1 %. Overigens bleek in de meeste gevallen het amalgaam bij analyse de samenstelling te hebben, die het volgens de bij de bereiding ingewogen hoeveelheden hebben moest. Wij geven in Tabel 4 de cijfers voor de amalgamen, welker zinkgehalte voor het vervolg van bijzondere beteekenis is.

Tabel 4.

Gewichtsprocenten zink volgens bereiding.	Gewichtsprocenten zink volgens analyse.
98	98,2
48	47,3
42	42,1
40 (elementen *27, 28, 47*)	41,2
50 (element *30*)	50,1
50 (element *9*)	49,9

Hierbij is op te merken: De afwijking van het 40 % amalgaam uit de elementen *27*, *28* en *47* is toe te schrijven aan het reeds vermelde koken van de vloeistof bij het maken der elementen *7* en *8*.

De afwijking bij het 48 % amalgaam bedraagt 0.7 %. Wij

hebben hiervan de reden niet kunnen vinden. Zij schijnt ons niet in de bereidingswijze te moeten worden gezocht.

Verder constateeren wij, daar dit voor het vervolg van belang is, dat de overeenstemming tusschen de amalgamen van de elementen *9* en *30* binnen de fout der analyse ligt. In 't vervolg zal, wanneer een element ter sprake komt, steeds het percentage van het amalgaam uit het linker been worden vermeld. Daar echter onze definitieve graphische voorstellingen zullen worden weergegeven volgens concentraties, uitgedrukt in atoomprocenten, zullen wij steeds de atoomprocenten aangeven. Wij maken echter eene uitzondering voor het **10 gew. % amalgaam, dat wij eenvoudig als het 10 % amalgaam zullen aanduiden**. Voor het gemak van den lezer volge hier Tabel 5, waarin de voor ons in aanmerking komende waarden volgens de beide uitdrukkingswijzen naast elkaar zijn aangegeven.

Tabel 5.

Gewichtsprocenten zink.	Atoomprocenten zink[1]).
2,5	7,3
3,5	10,0
10,0	25,4
20,0	43,3
30,0	56,7
41,2	68,2
42,1	69,0
47,3	73,3
50,1	75,4
60,0	82,1
70,0	87,7
80,0	92,5
90,0	96,5
95,0	98,3
98,2	99,4

[1]) Zn = 65,37. Hg = 200,0.

HOOFDSTUK III.

Het overgangspunt bij 42°,9.

Wij hebben het bestaan van dit overgangspunt van het 10 % amalgaam het eerst langs dilatometrischen weg vastgesteld. De dilatometerproeven werden verricht met 10 % amalgaam, dat in het dilatometervat zelve werd bereid.

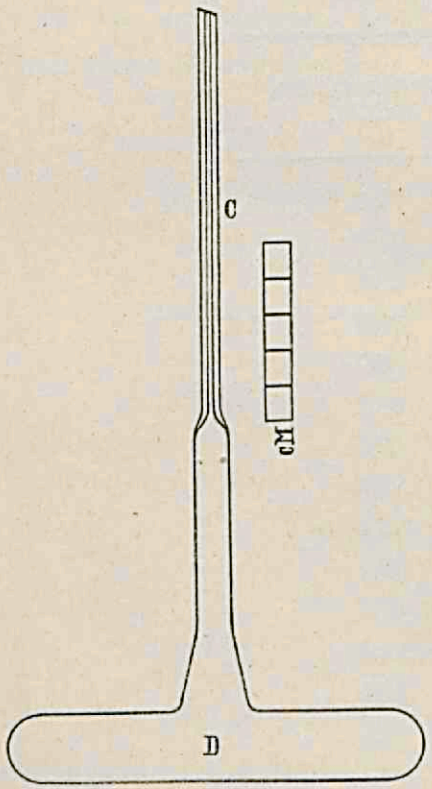

FIG. 16.

In een dilatometer van den gewonen vorm ging dit echter met groote moeilijkheden gepaard, daar het niet mogelijk bleek, daarin het vloeibare kwik en de plaatjes zink bij het opwarmen voldoende te mengen.

Door den vorm te kiezen, die in figuur 16 is aangegeven, ontkwamen wij aan deze moeilijkheid. Het vat D (zonder capillair) werd met de afgewogen hoeveelheden kwik en zink gevuld en in een oliebad op 130° verwarmd; het was daarbij gemakkelijk den inhoud door heen en weer bewegen van het vat goed dooreen te mengen. Als dilatometervloeistof gebruikten wij paraffineolie, die gedurende eenige uren met een zekere hoeveelheid 10 % amalgaam was verhit. De dilatometer werd na het aansmelten van de capillair met behulp

der luchtpomp, en onder verhitten in het oliebad, op de gewone wijze met deze olie gevuld.

Aan de capillair was een in millimeters verdeelde, een meter lange schaal bevestigd. Twee dilatometers werden op deze wijze samengesteld. Wij hebben gedurende ons geheele onderzoek met deze dilatometers gewerkt, zonder eenig bezwaar te ondervinden. Gasontwikkeling trad in 't geheel niet op.

De dilatometer 1 werd nu opgewarmd achtereenvolgens tot 40°, 50° enz., terwijl telkens gedurende eenigen tijd de temperatuur konstant werd gehouden, ten einde na te gaan, of er eene nastijging of nadaling plaats had. Wij bemerkten eene nastijging voor het eerst bij 70°. De gang der oliezuil wordt door de cijfers van Tabel 6 weergegeven.

Tabel 6.

Temperatuur **70°**.

Tijd in minuten.	Dilatometerstand in m.M.
10	394,0
55	450,0
270	452,0

Er werd nu opgewarmd tot 80°, om na te gaan, of ook daarbij een nastijging zou plaats hebben. Dit bleek niet het geval te zijn, zooals uit Tabel 7 blijkt.

Tabel 7.

Temperatuur **80°**.

Tijd in minuten.	Dilatometerstand in m.M.
6	584,0
240	582,0

Er had dus bij verhitten tot 70° een omzetting plaats gehad, die bij het verwarmen tot 80° niet meer optrad. De temperatuur werd nu op 60° gebracht en konstant gehouden.

Tabel 8.

Temperatuur **60°**.

Tijd in minuten.	Dilatometerstand in m.M.
6	308,5
30	310,0
50	311,0

De omzetting, die bij 70° had plaats gehad, bleek dus bij 60° niet in omgekeerde richting te geschieden, zoodat de vermoedelijk aanwezige overgangstemperatuur nog beneden 60° moest liggen, wat ons, in verband met het in het eerste hoofdstuk medegedeelde, niet verwonderde. De dilatometer bleef nu gedurende ongeveer twaalf uur bij kamertemperatuur staan, waarna weer tot 60° werd opgewarmd, terwijl de aflezingen bij deze temperatuur langer dan de eerste maal werden voortgezet. Er had nastijging plaats; de omzetting was dus teruggeloopen in de twaalf uur, gedurende welke de dilatometer op kamertemperatuur was geweest.

Na afloop der omzetting bij 60° bleek nu ook de nastijging bij 70° uit te blijven. Daar thans, na afkoeling op 50° nadaling niet intrad, werd hierdoor bewezen, dat ook deze temperatuur nog boven de overgangstemperatuur was gelegen. Na een nacht staan op kamertemperatuur werd een dergelijke cyclus uitgevoerd, waarbij bij 50° nastijging, bij 60° stilstand werd waargenomen. Bij 40° had nu echter nadaling plaats, zooals Tabel 9 [1]) aangeeft.

---

[1]) De cijfers dezer tabel zijn niet met die der vorige vergelijkbaar, daar ondertusschen met behulp van een fietspomp olie in de capillair was geperst, daar de in den dilatometer aanwezige hoeveelheid olie niet voldoende was, om haar ook bij lager temperatuur in de capillair te doen stijgen.

De omzettingstemperatuur was dus tusschen 40° en 50° gelegen. Op dezelfde wijze werd verder gegaan en voor de grenzen, die de gezochte temperatuur insloten, gevonden 42° en 44°.

Om het omzettingspunt nu nauwkeurig te bepalen, werd verder als volgt gehandeld. Er werd bepaald de stand, dien de dilatometer bij 42°, 43° en 44° vertoonde, indien men door opwarmen al het amalgaam had omgezet in den toestand, die boven het omzettingspunt de stabiele was; hetzelfde geschiedde, nadat zoo lang was afgekoeld, dat het amalgaam zich zeker geheel in den beneden 42° stabielen toestand bevond. De aldus verkregen waarden werden afgezet op millimeterpapier, en tusschen de twee rechte lijnen, die voor beide toestanden het verband tusschen dilatometerstand en temperatuur aangaven, de middellijn getrokken.

Tabel 9.

Temperatuur **40°**.

Tijd in uren.	Tijd in minuten.	Dilatometerstand in m.M.
0	15	347,9
11	55	324,0
13	40	317,5
24	25	282,0
37	25	263,2
63	25	259,2
83	25	258,6

De stand van den dilatometer werd nu door doelmatige verwarming resp. afkoeling zóó geregeld, dat hij bij een gegeven temperatuur overeenkwam met het punt der middellijn voor die temperatuur.

Op deze wijze werd verkregen, dat het amalgaam zich in den voör omzetting meest gunstigen toestand bevond, en dat de temperatuurcoëfficiënt van den stand van den dilatometer (door de middellijn) zeer nauwkeurig bekend was.

De temperatuur van de thermostaat, waarin de dilatometer zich bevond, werd nauwkeurig konstant gehouden. Bij de laatste

beslissende waarnemingen, bereikte de afwijking zelden 0°,03, maximaal was zij gedurende korten tijd 0,1°. Wij deelen hier slechts de cijfers mede, die op de laatste seriën waarnemingen betrekking hebben.

Tabel 10 geeft de dagelijksche aflezingen van den dilatometerstand voor de temperatuur van 42°,83 ± 0°,03, Tabel 11 dezelfde aflezingen voor 43°,00 ± 0°,03.

Tabel 10.

Temperatuur **42°,83 ± 0°,03.**

Tijd in dagen.	Dilatometerstand in m.M.
0	352,4
1	351,5
2	350,8
3	350,2
4	349,5
5	348,6
7	346,9
8	346,2
9	345,8
10	345,4
12	344,4
13	343,9
14	343,3
15	342,5
16	341,7
17	341,3

Tabel 11.

Temperatuur **43°,00 ± 0°,03.**

Tijd in dagen.	Dilatometerstand in m.M.
0	344,5
1	345,5
2	346,2
3	346,9
4	347,4
6	348,5
7	348,9
8	349,2
10	350,3
11	350,9
12	351,5
13	351,9
16	354,1
17	354,5
18	354,8
19	355,5

De dilatometeraflezingen zijn met behulp van den bekenden temperatuurcoëfficiënt gecorrigeerd.

Wanneer men bedenkt, dat de aflezingen in tienden millimeters met het bloote oog geschiedden en dat de temperatuur nu en dan 0°,03 afweek, is de daling en stijging een vrij regelmatige te noemen.

De stijging bij 43°,00 is iets langzamer, dan de daling bij 42°,83.

Uit deze cijfers blijkt, dat het omzettingspunt in het amalgaam bij 42°,9 is gelegen.

Het stond nu tevens vast, dat dit omzettingspunt in het 10 % amalgaam overeenkwam met een overgangstemperatuur in het Hg-Zn-diagram. Immers, het was gemakkelijk te constateeren, dat zoowel boven als beneden 42°,9 het amalgaam uit twee phasen bestond, en dus bij 42°,9 in het binaire stelsel drie phasen coëxisteerden.

De E. K.-metingen, die wij hebben uitgevoerd, moesten het resultaat der dilatometrische onderzoekingen bevestigen, en tevens een inzicht geven in den aard der omzetting, die in het 10 % amalgaam bij het overgangspunt plaats had. Wij maten daartoe de E. K. van cellen, die waren samengesteld volgens het schema:

Zinkamalgaam van 10 gew. %.	Zinksulfaat-oplossing.	Zinkamalgaam van verschillend zinkgehalte.

De in het 2de hoofdstuk beschreven elementjes werden hiertoe in een elemententhermostaat bij 25°,0 opgehangen en iederen dag opgemeten.

In de tabellen A, B en C, die aan dit proefschrift zijn toegevoegd, vindt men het resultaat van eenige seriën metingen weergegeven [1]).

Tabel A bestaat uit twee deelen, die de resultaten van twee seriën metingen bij 25° bevatten.

Tabel B geeft de resultaten van vier seriën metingen, waarvan twee bij 35°, de andere resp. bij 12°,1 en bij 50°.

Tabel C eindelijk geeft de metingen bij 0°,2 weer.

De E. K. waarden zijn afgerond tot honderdsten millivolts.

De boven de kolommen opgegeven atoomprocenten geven aan het zinkgehalte van het amalgaam in het linkerbeen der elementjes [2]).

Wij hebben het noodzakelijk geacht al de door ons verkregen cijfers te geven, daar het alleen dan mogelijk is de waarde, die

---

[1]) Den Heer Dr. TH. STRENGERS, die mij welwillend bijstond, door gedurende mijne afwezigheid een begonnen serie metingen te willen verrichten, zeg ik hiervoor te dezer plaatse ten zeerste dank.

[2]) Wij hebben geen reden gevonden, de elementjes, die aan beide zijden 10 gew. % amalgaam bevatten, buiten de rij der andere te stellen.

men moet hechten aan verkregen gemiddelden, te beoordeelen, indien men alle verkregen cijfers kent. De gemiddelden zijn voor elke serie opgemaakt uit de cijfers, die zich onder het in elke kolom voorkomende stippellijntje bevinden. Uit de (vier of minder) gemiddelden, die op deze wijze bij een bepaalde temperatuur voor ééne concentratie zijn verkregen, werd het totaalgemiddelde voor die concentratie bij die temperatuur berekend.

Indien gedurende de metingen een element door een ander werd vervangen, is dit in de tabel aangegeven door een omraamd cursief cijfer, dat het nummer van het nieuwe element aanduidt.

In de elementen met hooger geconcentreerd amalgaan kon men een voortdurende, hoewel zeer geringe gasontwikkeling waarnemen. Hierdoor ontstond in het elementje soms een groote druk, zoodat de electrolytoplossing door de capillair werd uitgeperst, niettegenstaande deze door kit was afgesloten (zie pag. 71). Als dit geschiedde, had het element steeds een afwijkende E. K. Dit laatste was echter op zichzelf alleen nooit reden, om een element te elimineeren resp. defect te verklaren. Dit geschiedde slechts dan, als de uiterlijke verschijnselen hiertoe aanleiding gaven [1]).

De temperatuur van de thermostaat wisselde tijdens de metingen bij 25°, 35° en 50° niet meer dan 0°,1.

Wanneer men de totaalgemiddelden der tabel A beschouwt, ziet men terstond, dat er een regelmatige afwijking bestaat tusschen de potentialen voor de lager en hooger geconcentreerde amalgamen. Terwijl de eerste tegen het standaardamalgaam een zeer geringe waarde hebben, bedraagt het potentiaalverschil voor de laatste ongeveer 0,16 millivolt. Indien dit verschil in verband stond met de waargenomen overgangstemperatuur bij 42°,9 moest het bij hoogere temperatuur verdwijnen. Wij voerden daarom metingen uit bij 50°, welker resultaten in de onderste afdeeling van Tabel B zijn weergegeven.

Hoewel de E. K. der elementen onregelmatiger, en meer aan storingen onderhevig bleek, naarmate de temperatuur hooger was, de uitkomst was niet twijfelachtig. Bij 50° vertoonden de

---

[1]) Een enkele maal kwam het voor, dat een defect geworden element later (bij lagere temperatuur) weer zeer goed bruikbaar werd bevonden, en dus op lateren datum weer in de tabellen terugkeert.

hoogere geconcentreerde amalgamen tegen het standaardamalgaam geen noemenswaard potentiaalverschil.

De thermostaat werd nu op 35° gebracht, ten einde na te gaan, of de E. K. der elementen met de hooger geconcentreerde amalgamen weer een waarde zoude krijgen. Men ziet in tabel B, (35°), dat zij niet alleen een waarde der E. K. herkregen, maar dat ook de absolute waarde der cijfers met de veronderstelling overeenstemt, dat deze verschijnselen met het overgangspunt bij 42°,9 samenhingen.

Wij willen, hoewel de definitieve behandeling en argumenteering eerst later volgt, reeds hier wijzen op het Hg-Zn-diagram, dat op pag. 101 is weergegeven. De lijn A B is de (bij 42°,9 gelegen) overgangsisotherm. Bij 50° liggen de amalgamen, welker potentiaal werd gemeten, alle in hetzelfde gebied als het standaardamalgaam. Bij 25° en 35° is dit niet het geval voor de hooger geconcentreerde, die voor 't meerendeel gelegen zijn in een ander gebied, door de lijnen M E en B N begrensd.

Wij zullen te dezer plaatse nog eenige andere punten bespreken, welker opheldering voor 't vervolg van belang zal zijn. Men zou n.l. bij oppervlakkige beschouwing de vraag kunnen stellen, of het afwijkend gedrag tusschen de lager en hooger geconcentreerde amalgamen wellicht niet moet worden toegeschreven aan het feit, dat deze laatste zich in gepoederden toestand bevonden. Daar nu echter de metingen aan de cellen *27*, *28*, *63*, *64*, *65* en *66* bij 25° uitwijzen, dat het gebruik van gepoederde amalgamen op zichzelf geen verschillen in de E. K. doet optreden, die met de bedoelde verschillen van 0,15 millivolt te vergelijken zijn (n.l. 0,03, 0,03, 0,03, 0,04, 0,09, 0,09) vervalt het genoemde bezwaar reeds aanstonds.

Buitendien echter zou het, indien de waargenomen E. K.-waarden alleen aan het poederen waren toe te schrijven, zeer verwonderlijk zijn, dat deze invloed bij 50° verdwenen was.

In de derde plaats hebben wij, om onze meening te bevestigen, een elementje samengesteld, waarin een vast stukje 87,7 At. % amalgaam als de eene, een weinig poeder van hetzelfde amalgaam als de andere pool dienst deed. Dit elementje vertoonde een wisselende E.K., die het bedrag van 0,03 millivolt niet overschreed. Wij meenen na het bovenstaande te mogen concludeeren, dat het poederen geen aanleiding tot storingen heeft gegeven.

Tabel 12.

E.K. in 0,000 01 Volt van elementen, welker eene pool bestond uit een amalgaam, dat 10 gew. % Zn bevatte, en welker andere pool was samengesteld uit een amalgaam met de aangegeven At. % Zn. Het 10 % amalgaam vormde de positieve pool.

(*De cursief gedrukte cijfers geven de nummers der cellen aan*).

Temperatuur **29°,85**.

DATUM.	82,1 At. %.		87,7 At. %.	92,5 At. %.	
	32	*52*	*53*	*16*	*56*
1910.					
Maart 15	8,5	8,5	11,5	11	12
„ 16	9,5	10	10	10	11
„ 17	9	9	12	10,5	12
„ 18	11,5	12	12	10,5	11,5
„ 19	10	11	11	10	11,5
„ 20	11	11	12	10,5	11,5
„ 21	11,5	10	12	10,5	11
„ 22	11,5	10,5	12,5	11	11
„ 23	11	10,5	12,5	11,5	11,5
Gemiddeld	**11,1**				

Temperatuur **34°,95**.

Maart 24	5,5	6	6,5	5	9,5
„ 25	5,5	5,5	5,5	5,5	8
„ 26	5,5	5,5	5	5,5	7
April 1	7	7	7	6,5	5
„ 2	6,5	7	5,5	5	6
„ 3	6	7	5,5	5,5	6
„ 4	6	7	5,5	5	6
Gemiddeld	**6,0**				

Temperatuur **38°,00**.

DATUM	82,1 At. %.		87,7 At. %.	92,5 At. %.	
	32	*52*	*53*	*16*	*56*
1910.					
April 8	5,5	3,5	4	4,5	3
„ 10	4,5	3,5	4,5	4	3,5
„ 11	5	3,5	4	4	3,5
„ 12	4,5	3,5	4	4	4,5
„ 13	5	3,5	4	4	4,5
„ 14	5	3,5	3,5	4	4,5
„ 15	4	3,5	4	4,5	4,5
„ 16	4	3,5	4	4	4,5
Gemiddeld	**4,1**				

Temperatuur **40°,10**.

April 19	2	1,5	2	2	4,5
„ 20	2	2	2	2	2,5
„ 21	2	2	2	2	3
„ 22	2	1,5	2,5	2	2
„ 24	2,5	2	3,5	2,5	3
„ 26	2	2	2,5	2	2,5
Gemiddeld	**2,2**				

Temperatuur **41°,50**.

Mei 2	1,5	2	1,5	3,5	3
„ 3	1	1,5	0,5	1,5	1,5
„ 4	0,5	0,5	0,5	1,5	1,5
„ 5	0,5	1,5	0,5	1,5	1,5
„ 6	0	1	1	1	1,5
„ 7	0	1	0,5	1	1,5
Gemiddeld	**1,0**				

Wij willen er ook even op wijzen, dat uit de geringe waarden der E. K. voor de elementen met aan beide zijden 10 % amalgaam, bijzonder voor die van element *41* (zie pag. 69) blijkt, dat het standaardamalgaam als zoodanig betrouwbaar was.

Nadere beschouwingen over de uit de tabel A en tabel B (35° en 50°) te trekken conclusiën zullen later nog worden gehouden, daar wij in dit hoofdstuk slechts het bestaan en de ligging van het overgangspunt wilden vaststellen. Tot dit doel hebben wij ten slotte nog een reeks metingen ondernomen, welker resultaat wij hier zullen mededeelen. (Zie Tabel 12).

Wij namen eenige elementen, welker linkerbeen gevuld was met hooger geconcentreerde amalgamen, welker samenstelling resp. was 82,1, 87,7 en 92,5 At. %, zoodat zij volgens de tabellen A en B (35°) midden in het gebied waren gelegen der amalgamen, die tegen het standaardamalgaam een potentiaalverschil vertoonden of, anders uitgedrukt, zich zeker bij deze temperaturen binnen het gebied M E B N van fig. 20 bevonden. Deze elementen werden in een afzonderlijke thermostaat opgehangen, die met bijzondere zorg op konstante temperatuur werd gehouden. De afwijkingen bedroegen zeer zelden meer dan 0,°03. Achtereenvolgens werd de E. K. dezer elementen gemeten bij de in Tabel 12 opgegeven temperaturen. Bij overgang naar een andere temperatuur werd gewoonlijk met de metingen eerst aangevangen, nadat de elementjes zich eenige dagen op deze temperatuur bevonden. Het gemiddelde bij elke temperatuur werd opgemaakt uit alle onder de stippellijntjes zich bevindende cijfers. In deze tabellen zijn ook nog halve honderdsten van millivolts opgegeven.

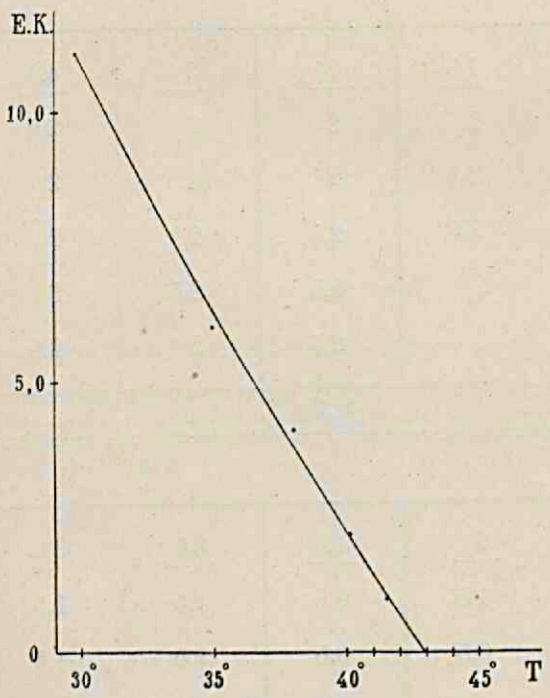

Fig. 17.

De graphische voorstelling der voor elke temperatuur verkregen

waarden geeft de punten, welke in fig. 17 zijn afgezet. De ordinaten stellen de E. K. in 0.000 01 Volts voor, de abscissen temperaturen. Daar de nauwkeurigheid dezer electromotorische methode tot bepaling der overgangstemperatuur veel geringer is, dan de dilatometrische, hebben wij niet getracht uit de medegedeelde waarnemingen die temperatuur nauwkeurig af te leiden. De bedoeling was de algemeene overeenstemming tusschen de beide methoden met zekerheid vast te stellen. De E. K. van de elementjes moest juist bij het overgangspunt gelijk nul worden.

Figuur 17 doet nu zeer duidelijk zien, hoe een lijn kan worden getrokken, die de waarschijnlijkste ligging heeft t. o. der gevonden punten en tevens de as bij 42°,9 snijdt. De overeenstemming kon niet beter worden gewenscht.

Wij eindigen dit hoofdstuk met de conclusie: In het Hg-Zn-diagram is 42°,9 een overgangstemperatuur voor concentraties, beginnende beneden 10 gew. % en gaande tot hoogere waarden; of minder algemeen: het 10 gew. % amalgaam heeft bij 42°,9 een overgangspunt.

HOOFDSTUK IV.

Het overgangspunt bij 20°.

Het bestaan van merkwaardigheden in het gedrag van het 10 % amalgaam beneden 25° constateerden wij het eerst door de electromotorische methode. Wij gebruikten het toestelletje, dat wij hiervoor (fig. 14 pag 58) hebben beschreven en dat aan deze bestemming zijn inrichting dankt. Nadat de boven medegedeelde, met dit toestelletje verrichte, metingen hadden plaats gehad, werden twee der electrodenvaten n.l. n°s 1 en 2. in een glazen buis gebracht, waarin zij juist pasten, terwijl zij door wattenproppen, die zich onder en boven in de buis bevonden, werden ingesloten. Deze buis werd in een emmer met ijs geplaatst, waarin ijs geregeld werd bijgevuld. Op deze wijze werden de electroden gedurende negen etmalen op ongeveer nul graden gehouden. Daarna werden de vaatjes uit het ijs genomen, snel omgespoeld met eene zinksulfaatoplossing (van kamertemperatuur) en na vullen met deze zelfde oplossing, in het toestelletje geplaatst. De electroden 4 en 6, die sedert haar bereiding tot nu toe steeds op 25° waren gehouden, werden geheel op dezelfde wijze behandeld en ook in het toestelletje gebracht, zoodat de vier electroden door middel van het centrale vat met elkaar in vloeistofcontact waren. Zij vormden aldus weer een meervoudig elementje, waarvan de E. K. voor elke combinatie der electroden kon worden gemeten.

Het geheele batterijtje werd nu geplaatst in een bak met petroleum, die door een omringende ijslaag op een temperatuur zeer dicht bij 0° werd gehouden en waarin met behulp van een heeteluchtmotor en een schoepenroerder flink werd geroerd. De temperatuur schommelde gewoonlijk tusschen 0°,2 tot 0°,6, en kwam

geen enkele maal boven 1°,0. Er werd nu korten tijd gewacht, tot alles op temperatuur was gekomen en daarna mat men geregeld de E. K. van de combinaties 1—4, 1—6 en 2—4. Wij vonden daarbij het merkwaardige beloop der potentiaalverschillen, dat in Tabel 13 is weergegeven. In deze tabel zijn ter wille der symmetrie ook de (berekende) waarden voor de combinatie 2—6 opgegeven. Daar zich hierin de meetfouten ophoopen, zijn deze cijfers minder regelmatig.

Voor alle vier de combinaties heeft de E. K.-waarde hetzelfde beloop, zoodat niet aan toeval kan worden gedacht.

Wij zien dus het volgende: De E. K. van een elementje met een op 0° en een op 25° gehouden amalgaam als polen, behandeld als beschreven en bij 0° gemeten, is eerst gering, doch stijgt voortdurend tot binnen een dag de waarde van ongeveer 0,26 millivolt is bereikt. Deze waarde behoudt het gedurende twee tot drie dagen, om daarna gedurende minstens zes dagen te dalen, tot de E. K. weer zeer gering geworden is.

Onze pogingen om de hier waargenomen verschijnselen op te helderen, gaven richting aan ons verder onderzoek over het gedrag der amalgamen bij temperaturen beneden 25°. De reden der aanvankelijke stijging der E. K. bleef voorloopig een raadsel; omtrent de geleidelijke daling gedurende zes dagen konden echter eenige gegronde vermoedens worden geopperd. Deze werd n.l. gemakkelijk verklaard door de onderstelling, dat het 10 % amalgaam, als het van vijf en twintig op nul graden werd afgekoeld, slechts langzaam den stabielen toestand bij nul graden bereikte. De electroden 1 en 2 hadden dezen toestand in de negen dagen, gedurende welke zij op nul graden waren gehouden, bereikt; de electroden 4 en 6 ondergingen in ongeveer negen dagen dezelfde omzetting. Het was dus waarschijnlijk, dat de toestanden van het 10 % amalgaam bij 0° en 25° nogal sterk van elkaar afweken.

De in het eerste hoofdstuk besproken onderzoekingen van Willows en de daaruit reeds getrokken conclusies bevestigden deze veronderstelling, doch lieten, evenals onze tot hiertoe uitgevoerde proeven twee mogelijkheden open: het bestaan van een vrij sterk in samenstelling varieerende reeks van mengkristallen, of het aanwezig zijn in het diagram van een tweede overgangstemperatuur.

Tabel 13.

E.K. in 0,000 01 Volt van elementen, samengesteld uit twee polen van 10 gew. % amalgaam, waarvan de eene gedurende 9 dagen op 0°, de andere op 25° is gehouden.

Temperatuur **0°,2 — 0°,6.**

Tijd in		Electrode 1 als pos. pool tegen electroden:		Electrode 2 als pos. pool tegen electroden:	
dagen.	uren.	4	6	4	6
—	¼	5,5	—	6	—
—	1¼	6	—	5,5	—
—	1¾	7,5	—	7,5	—
—	2¼	8	4,5	8	4,5
—	3	9,5	8	9.5	8
—	3¾	11	9.5	11	9,5
—	4¼	12	12	12	12
—	6	16,5	14,5	18	16
—	18	22.5	22,5	22,5	22 5
—	19	23	24	23	24
—	20	24,5	22,5	24	22
1	—	24,5	24	24 5	24
1	3	26	24,5	25	23,5
1	5	26	24	25	23
1	17	26	24	25	23
1	19	26	25	25	24
2	—	26	25	26	25
2	3	26	25	25,5	24,5
2	4	26	25,5	26	25 5
2	16	26	25,5	26	25,5
3	3	26	25,5	26	25,5
3	23	25,5	25	25	24 5
4	6	24,5	24,5	24,5	24.5
4	18	24	23,5	23,5	23
5	4	22,5	22,5	21,5	21.5
5	19	18,5	18	17,5	17
6	5	17,5	16	17	15,5
6	18	15,5	13 5	14,5	12,5
7	4	15	13	14	12
7	16	13	10,5	11,5	9
8	4	10.5	8,5	7,5	5.5
8	16	8,5	7.5	4	3
9	4	6	6	1	1
9	16	4	4	0,5	— 0,5
14	17	0,5	— 0,5	0,5	— 0,5

Om hieromtrent, zoo mogelijk, zekerheid te erlangen, hebben we allereerst getracht, de omzetting dilatometrisch te bestudeeren. Er werd een dilatometer gebruikt, die geheel gelijk was aan den in het derde hoofdstuk beschrevenen. Nadat deze gedurende drie dagen in ijs had gestaan, werd hij in een thermostaat op 25° gebracht. Er had eene nastijging plaats, die zooals uit Tabel 14 blijkt, minstens drie uur duurde en 46,5 m.M. bedroeg.

Tabel 14.

Temperatuur **25°**.

Tijd in uren.	Tijd in minuten.	Dilatometerstand in m.M.
—	30	592,0
—	45	601,0
1	45	617,0
2	45	628,2
3	45	634,6
7	30	638,5

De dilatometer werd nu op 0° gebracht. De cijfers uit Tabel 15 geven aan, dat de dilatometer na afkoeling in $5^1/_2$ dag 64,7 m.M. daalde.

Tabel 15.

Temperatuur **0°**.

Tijd in dagen.	Dilatometerstand in m.M.
—	80,1
1	75,3
2	33,9
3	20.9
5½	15,4

Het verschijnsel kon dus langs dilatometrischen weg onderzocht worden. De dilatometer werd nu weer gedurende eenige dagen op 25° gehouden. Indien concentratieveranderingen van aanwezige mengkristallen oorzaak waren der waargenomen verschijnselen, zou nu bij afkoeling op achtereenvolgens 20, 15 graden enz. telkens ook een nadaling moeten plaats hebben. De dilatometer werd nu 2 dagen op 20° gehouden. Zijn stand bleef echter konstant, hetzelfde werd gevonden, toen hij 2 dagen op 15° werd gehouden.

Wij onderzochten nu den gang van den dilatometer bij 6° en vonden, dat bij deze temperatuur in 2 dagen eene daling van 5 m.M. plaats vond.

Tabel 16.

Temperatuur **17°,25.**

Tijd in dagen.	Dilatometerstand in m.M. [1])
—	617,1
1	616,6
3	616.3
6	614,7
11	613,6
17	612,5

Het verschijnsel was dus waarschijnlijk niet, of niet alleen, aan concentratieveranderingen van mengkristallen toe te schrijven, daar anders bij de afkoeling van 25° op 20° en 15° in 4 dagen toch eenige daling had moeten optreden. De dilatometer werd nu weer eenige dagen op nul graden gehouden, om het amalgaam in een voor de omzetting gunstigen toestand te brengen, en daar uit

[1]) De cijfers dezer tabel zijn niet met die der vorige vergelijkbaar, daar olie in de capillair was geperst.

de tot nu toe uitgevoerde bepalingen de temperatuurcoëfficiënt vrij nauwkeurig kon worden afgeleid, konden nu definitieve metingen worden uitgevoerd. De temperatuur werd met zorg op $^1/_{10}$ graad konstant gehouden.

De nu achtereenvolgens bij 5°, 10° en 15° uitgevoerde bepalingen bewezen, dat het overgangspunt, indien het bestond, boven deze temperaturen moest liggen, daar steeds, ook bij 15°, de dilatometer daalde. De daling bij deze laatste temperatuur was echter al zoo gering, dat het geen verwondering baarde, dat zij de eerste maal aan de aandacht was ontsnapt. Ook bij 17°,25 trad nog daling in; de hierop betrekking hebbende dagelijksche aflezingen zijn in Tabel 16 weergegeven.

17°,25 is de hoogste temperatuur, bij welke daling werd geconstateerd. Bij hoogere temperaturen als 19°,00 en 20°,00 werd na vele dagen geen merkbare verandering in den stand van den dilatometer waargenomen. De laagste temperatuur, waar stijging werd geconstateerd, was 20°,9. De cijfers bij deze temperatuur verkregen, zijn in Tabel 17 saamgevat.

Tabel 17.

Temperatuur **20°,9.**

Tijd in dagen.	Dilatometerstand in m.M.
—	686,0
½	692,7
1	700,3
2	707,1
3	712,2

De gezochte temperatuur ligt dus tusschen 17°,25 en 20°,9. Wij stelden de waarschijnlijkste ligging op 19 à 20° op grond der tot dusverre waargenomen verschijnselen.

Intusschen gaf de dilatometer bij temperatuursveranderingen nog andere, sneller zich instellende veranderingen te zien, die ons

den indruk gaven, dat er toch nog met enkele andere complicaties rekening was te houden.

Wij hoopten nu resultaat van de electrische seriemetingen van amalgaamelementen bij 0°, op dezelfde wijze als die reeds bij 25°, 50° en 35° waren uitgevoerd. De elementen werden daartoe in een der meergenoemde elemententhermostaten gehangen, welke met water was gevuld.

Op ongeveer gelijke hoogte naast deze was geplaatst een houten bak, welke door middel van een hevel van groote capaciteit met de thermostaat in gemeenschap stond. De houten bak was met ijs en water gevuld. Door middel van een centrifugaalpomp, door een electrischen motor gedreven, werd nu het water uit de thermostaat in den ijsbak gepompt, terwijl door den hevel het water van dezen naar de thermostaat terugstroomde. De temperatuur van deze laatste was bijna steeds 0°,2 en klom zelden hooger dan 0°,4. Tabel C geeft de verkregen cijfers.

Het resultaat dezer metingen, wat betreft de in dit hoofdstuk besproken quaestie, was niet ondubbelzinnig. In het oog loopend, en voor ons doel wellicht van belang, was alleen het feit, dat zoowel de elementen met 68,2 At. % amalgaam, als die met het 69,0 At. % een waarde der E. K. hadden gekregen, die niet meer kon worden verwaarloosd. Het bijzondere was bovendien hierin gelegen, dat de elementen met het hoogere % amalgaam niet een grootere E. K. hadden, doch zelfs een eenigszins lagere. De E. K.-waarden (resp. 0,11 en 0,09 millivolt) voor de beide concentraties konden als gelijk worden beschouwd en moesten dan betrekking hebben op amalgamen, gelegen in een heterogeen gebied, dat zoowel van dat der hooger geconcentreerde amalgamen als dat van de lager geconcentreerde, waarin het 10 % amalgaam gelegen is, verschillend was, m. a. w. er zou een derde heterogeen gebied in het diagram bestaan. De reeds genoemde figuur 20 op pag. 101 geeft zulk een geval weer.

De gronden voor en tegen deze veronderstelling zullen in het volgende hoofdstuk nader worden besproken. Wij willen hier nog slechts wijzen op de uitkomsten der metingen, die wij met deze elementen nog achtereenvolgens bij 12°,1 (Tabel B 12°,1) bij 25° (Tabel A, tweede serie) en bij 35° (Tabel B 35°, tweede serie) hebben uitgevoerd. Bij Tabel B 12°,1 worde opgemerkt, dat de

elementen gedurende een week op deze temperatuur werden gehouden, vóór de eerste metingen plaats hadden. De verkregen cijfers hebben dus wel eenige waarde.

Een onzer met deze metingen beoogde doeleinden was na te gaan, of de E. K. der elementen met 68,2 At. % en 69,0 At. % bij het naderen der temperatuur van 20° langzamerhand zou afnemen. Wij hadden dan, evenals dat voor de overgangstemperatuur bij 42°,9 geschiedde een reeks metingen aan zulke elementjes kunnen uitvoeren, die de aanwezigheid en de ligging van een overgangstemperatuur bij 20° zouden hebben kunnen bevestigen. Men ziet uit de genoemde tabellen, dat het resultaat dezer metingen ook hieromtrent geen ondubbelzinnig resultaat leverde. Immers, bij 12°,1 vertoonen de elementen met 69°,0 At. % amalgaam, wel is waar, een iets lagere waarde (0,075 millivolt), die der elementen met het 68,2 At. % daarentegen is nagenoeg dezelfde gebleven (0,12 millivolt). Bij 25° (Tabel A, tweede serie) gaven de elementen der beide concentraties cijfers, die op de grens lagen der in aanmerking te nemen waarden (0,03 en 0,035 millivolt). Zelfs bij 35° was de waarde niet geheel nul geworden (0,01 en 0,025 millivolt). Wij moesten er wegens het onzekere in het gedrag dezer elementen dus van afzien, om, zooals eerst de bedoeling was, met deze het omzettingspunt bij 20° nader te onderzoeken.

Omdat wij echter in ieder geval de dilatometerbepalingen op de een of andere wijze wilden bevestigd zien, zijn wij ten slotte tot ons uitgangspunt teruggekeerd en hebben nieuwe bepalingen ondernomen aan elementjes met twee polen van 10% amalgaam, waarvan bij lagere temperatuur een de stabiele, een de metastabiele was. Indien dit verschil in toestand zijn overgangspunt bij 20° had, moest de potentiaalgrootheid, de E. K. der elementjes, bij 20° gelijk nul worden.

Wij voerden deze proeven uit met gewone H-elementen. Deze werden aan beide zijden met 10 % amalgaam gevuld, en vervolgens gedurende ongeveer twaalf dagen in ijs gehangen. Daarna werden zij schrijlings geplaatst op de randen van twee naast elkaar op gelijke hoogte staande, dunwandige kristalliseerschaaltjes, waarvan het eene met water van 40°, het andere met ijs en water was gevuld. Men liet, terwijl men in beide schalen onder roeren de temperaturen handhaafde, het geheel een niet te korten tijd (1 à 2 uren) staan.

Vervolgens werd de E. K. van het elementje gemeten bij verschillende temperaturen van 0° af tot 25°. Bij elke temperatuur werd geregeld afgelezen, en men zette de metingen slechts zoolang voort, tot de waarde der E. K. gedurende eenigen tijd onveranderd bleef.

Tabel 18.

E.K. in 0,000 01 Volt bij verschillende temperaturen van elementjes samengesteld uit twee polen van 10 gew. % amalgaam, waarvan de eene zich in den bij 0° stabielen, de andere in den bij 25° stabielen toestand bevindt.

De eerste wordt als de positieve pool gerekend.

Nummer der cel.	0°,2	5°,0	10°,5	15°,5	16°,5	17°,5	18°,5	21°,0	25°,0
1a	33	—	16	—	—	1,5	—	—	—
1b	32	—	15	8	6	3,5	2	—	— 9
1c	26	19	9	6	4	2	1,5	— 2	— 6
1a	26	19	10	7	4	3	2	— 2	— 8
Gemiddeld . . .	29,2	19,0	12,5	7	4,7	2,5	1,8	— 2	— 7,7

De duur van dezen tijd hing van de temperatuur en de snelheid der omzetting in het metastabiele amalgaam af. Bij 0° werd niet te lang gewacht, bij hoogere temperaturen langer, naarmate deze dichter bij 20° waren gelegen. Bij temperaturen boven 20° wachtte men zeer kort, daar hier de omzetting zichtbaar snel begon te verloopen. Bij 25° b.v. waren de aflezingen voor het element *1c*, onmiddellijk nadat de temperatuur op 25° was gebracht, achtereenvolgens met tusschenpoozen van eenige minuten: — 2, — 4, — 6, — 4, — 3, — 2 enz. Eer dus (bij 25°) de E. K. een konstante waarde had bereikt, begon het amalgaam zich reeds om te zetten. Wij namen nu voor de gemeten waarde — 6, daar dit het hoogst waargenomen cijfer was, al is dit bijna zeker te laag. Men heeft nu een oordeel over de beteekenis, die de cijfers in Tabel 18 hebben, waarin de resultaten zijn samengesteld. Het zijn zeker slechts benaderende ruwe waarden, vergeleken met de nauwkeurigheid onzer overige metingen. De overeenstemming der cijfers bij eene zelfde temperatuur laat dan ook soms te wenschen

over. Zoo vonden wij bij 0°,2 tot onze verwondering tot tweemaal toe een hooger cijfer, dan in Tabel 13 en ook hier, bij de twee overige bepalingen, voor de maximale waarde bij 0° werd gevonden. Wij hadden deze waarde van 0,26 millivolt als vaststaande beschouwd, daar zij bij de metingen in Tabel 13 zoovele dagen was konstant gebleven. Wij hebben echter, zonder op de grootte der onderlinge afwijkingen acht te slaan, een gemiddelde voor elke temperatuur opgemaakt, en deze gemiddelden in fig. 18 afgezet.

Men zal reeds in de tabel hebben gezien, en ziet het hier in de figuur nog scherper, hoe deze bepalingen, aan de halfmetastabiele elementjes, met zekerheid aantoonen, dat niet verschuiving der concentratie van mengkristallen, maar slechts het bestaan van een omzettingspunt bij 20° voor het 10 % amalgaam de verschijnselen verklaart. Daar het amalgaam boven en beneden deze temperatuur uit twee phasen bestaat, is er op dit punt coëxistentie tusschen drie phasen, en zal de temperatuur van 20° over een grooter gebied van concentraties een overgangstemperatuur zijn. Wat de juiste ligging van dit punt betreft, ook deze bepalingen geven, in overeenstemming met de dilatometrische een temperatuur weinig beneden 20° gelegen. Wij spreken hier en in het vervolg van het overgangspunt bij 20°; het kan echter wellicht wel een graad lager gelegen zijn.

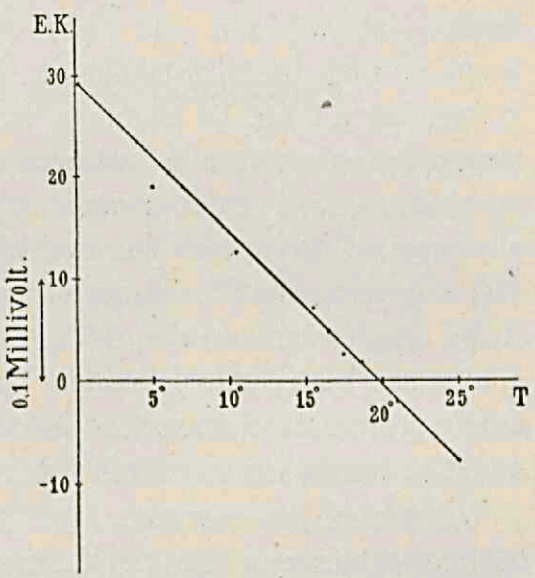

FIG. 18.

Toen wij het element *1a* bij 17°,5 hadden gemeten, (zie Tabel 18 eerste bepalingen voor *1a*) koelden wij het weer op 0° af, om te zien, of het nu weer de waarde van 0,26 of 0,33 millivolt voor de E. K. zou vertoonen. Dit geschiedde echter niet zoo vlug, als we hadden verwacht. Na een uur was de E. K. eerst 0,08 millivolt, na 12 uur ongeveer 0,20 enz., zoodat het ongeveer $^3/_4$ à 1 dag duurde, eer zij hare maximale waarde 0,30 had bereikt.

De verklaring schijnt ons deze te zijn, dat er tusschen 25° en 0° twee invloeden aanwezig zijn, die het gedrag van het 10 % amalgaam compliceeren. In de eerste plaats de overgangstemperatuur bij 20°; in de tweede plaats de concentratieverandering van aanwezige mengkristallen. De evenwichtsinstelling voor de laatste omzetting zou bij temperaturen beneden 20° vrij langzaam, die van de eerste echter nog veel langzamer plaats hebben [1]). Op deze wijze worden ook de storingen, die bij onze dilatometerbepalingen optraden, verklaard.

Het merkwaardig electromotorisch gedrag van het 10 % amalgaam, dat wij aan het begin van dit hoofdstuk vermeldden, is nu in allen deele opgehelderd. Wij hadden de electroden 1 en 2, toen zij uit het ijs genomen waren, omgespoeld en gevuld met zinksulfaatoplossing *van kamertemperatuur*, hadden het amalgaam dus tot ongeveer 18° opgewarmd. Daardoor had wel de omzetting plaats gehad, waarvoor het evenwicht zich bij 0° vrij snel, in een dag ongeveer, instelt; de omzetting bij 20°, die een week tot 10 dagen noodig heeft, eer bij 0° de evenwichtstoestand wordt bereikt, had echter niet plaats gevonden. In één dag bereikten dus de electroden 1 en 2 haar evenwicht, de electroden 4 en 6 bleven eerst konstant, en waren eerst na negen dagen tot denzelfden toestand omgezet.

Wij achten het bewezen, dat bij een temperatuur niet ver van 20° in het diagram een driephasenevenwicht aanwezig is, het 10 % amalgaam daar dus een overgangspunt heeft. Voorts achten wij waarschijnlijk gemaakt, dat er tusschen 20° en 0° een concentratieverschuiving van aanwezige mengkristallen plaats heeft, die langs electromotorischen weg kan worden aangetoond.

---

[1]) Men zou de veronderstelling kunnen maken, dat het phasenevenwicht tusschen de vloeibare en de vaste phase zich eerst na een dag instelde. Dit schijnt ons onwaarschijnlijk, omdat 1° locale elèctrische stroomen dit evenwicht aan de oppervlakte snel zullen doen intreden; 2° moesten, indien deze invloed aanwezig was, afwijkingen van veel grooter waarde voorkomen, zooals gemakkelijk uit een kleine berekening (met de smeltlijn van Cohen en Inouye als basis) volgt.

HOOFDSTUK V.

Het smeltdiagram der zinkamalgamen.

Wij hebben reeds vroeger de tabellen A, B en C besproken en ook reeds eenige malen van de daar weergegeven resultaten gebruik gemaakt. Voor wij deze gegevens gebruiken tot het opstellen van een smeltdiagram der zinkamalgamen, willen wij in 't kort even de waarde bespreken, die aan elk der verkregen cijfers moet worden gehecht.

Ten eerste behoeft het na het vorige hoofdstuk wel eenige motiveering, dat bij de metingen bij 0° het standaardamalgaam als zoodanig betrouwbaar is geweest, daar het zich immers bij 0° niet aanstonds in zijn stabielen toestand bevindt. Uit de cijfers van tabel C kan echter worden bewezen, dat uit dit oogpunt voor deze cijfers geen bezwaar bestaat. Het staat door de vroegere, zoowel dilatometrische als electromotorische waarnemingen vast, dat het 10 % amalgaam, indien het op nul graden wordt afgekoeld, zich spoedig begint om te zetten en de gevonden feiten zouden volstrekt niet te rijmen zijn met de veronderstelling, dat het gedurende een maand in den metastabielen toestand zou zijn gebleven. Nu hebben echter alle elementen, die gedurende dien geheelen tijd zijn opgemeten, reeds eenige dagen na den aanvang de waarde, die zij bij 't einde der metingen hadden. Het standaardamalgaam moet dus binnen eenige dagen reeds den stabielen toestand bij 0° hebben bereikt.

Voor de metingen bij 12°,1 gelden deze bezwaren niet, daar de elementen na de metingen bij nul graden terstond op deze temperatuur zijn gebracht. Zooals reeds vroeger werd mede-

gedeeld, werden zij zes dagen op deze temperatuur gehouden, aleer de eerste bepalingen plaats hadden.

Een tweede punt, dat wij kort zullen bespreken, is het volgende: Er werd reeds eenige malen op gewezen, dat de ervaring maant tot voorzichtigheid bij het trekken van conclusies uit de door potentiaalmetingen van vaste legeeringen verkregen cijfers. Wij hebben in verband hiermede ook eenige ervaring bij de zink-amalgamen opgedaan, waar het den invloed geldt, dien het

Tabel 19.

E.K. in 0,000 01 Volt van de elementen *9* en *30*.

Temperatuur.	75.3 At. %.	75.4 At. %.
	9	*30*
50°	— 2	— 2
35°	1	2
25°	6	16
12°,1	40	47
0°,2	40	84

„afschrikken" van een amalgaam kan hebben op de potentiaal daarvan. Als voorbeeld het volgende geval:

Zooals vroeger (pag. 69) werd medegedeeld, is het element *9* met 75,4 At. % amalgaam gevuld, door dit amalgaam in opgesmolten toestand in het elementje over te brengen. Al was hierbij het elementje op ongeveer honderd graden verhit, de afkoeling van het amalgaam is niettemin een vrij plotselinge geweest; immers, volgens PUSCHINS waarnemingen ligt het smeltpunt ongeveer bij 320°. Het element *9* werd bij alle temperaturen mede opgemeten, daar wij eerst meenden, dat de afwijkende waarden, die het vertoonde, wellicht moesten worden toegeschreven aan bij de vulling ingetreden concentratieveranderingen. Toen ons echter later uit de analyse (vergelijk pag. 72) bleek, dat het amalgaam zeer nabij dezelfde concentratie had, als het amalgaam van element *30*, dat 75,4 At. % amalgaam bevatte, was het zeker, dat het

„afschrikken" de oorzaak der afwijkingen van element *9* was geweest. Opmerkenswaard is daarom, dat de konstantheid van het element bij eene bepaalde temperatuur niet geringer was, dan die der andere elementen (vergelijk pag. 45). In Tabel 19 zijn de voor elke temperatuur verkregen waarden der E. K. voor het element *9* weergegeven. Zij zijn op de vroeger voor de andere gemiddelden aangegeven wijze berekend.

Wij hebben er tevens de voor element *30* verkregen cijfers in vermeld. Zooals men ziet, is bij lage temperatuur het verschil niet zoo gering. Bij de hoogere temperaturen is het gedrag van het „afgeschrikte" amalgaam analoog aan dat der andere: de E.K. wordt kleiner, naarmate men de temperatuur van 42°,9 nadert. Dit is echter niet zoo verwondelijk. Het amalgaam in de bovenste laag heeft een concentratie gehad, welke waarschijnlijk een weinig geringer was, dan door de lijn M E (fig. 20 pag. 101) wordt aangegeven. Daar echter de amalgamen van nagenoeg alle concentraties boven 42°,9 met het standaardamalgaam in hetzelfde gebied komen te liggen, moet boven deze temperatuur de E.K. ook van dit element gelijk nul worden.

Uit dit laatste kunnen wij inzien, dat, ook al mocht de absolute waarde der overige door ons verkregen cijfers door den besproken storenden invloed zijn veranderd, het algemeen karakter der verschijnselen daardoor niet is geïnfluenceerd. Het schijnt ons echter, dat de met zorg langzaam afgekoelde amalgamen potentialen hebben gegeven, die wel niet ver van de met de totaalconcentratie der massa overeenkomende waarde zullen zijn afgeweken. De zeer goede onderlinge overeenstemming tusschen al de zoo behandelde amalgamen leidt ons tot deze conclusie. De grootste afwijking tusschen de gemiddelden van de langzaam afgekoelde, gepoederde amalgamen van 82,1, 87,7, 92,5, 96,5 en 98,3 At. % bedraagt slechts éénmaal 0,025 millivolt.

Wij hebben nu met behulp der gevonden totaal-gemiddelden lijnen geconstrueerd, die het verband tusschen E.K. en concentratie bij eenige temperaturen weergeven. Om het overzicht te vergemakkelijken, hebben wij deze lijnen voor de verschillende temperaturen in figuur 19 tezamen gebracht, en daarbij de punten aangegeven, die tot constructie der lijnen hebben geleid.

De ligging der punten in fig. 19, tezamen met den uitslag der in

de vorige hoofdstukken medegedeelde experimenten, voerde ons tot het opstellen van een Hg-Zn-diagram, als in fig. 20 is weergegeven. De concentraties der in fig. 20 op de horizontale lijnen geteekende punten stemmen overeen met die der punten in fig. 19.

De geteekende smeltlijn in fig. 20 is geconstrueerd met behulp der door COHEN en INOUYE bepaalde cijfers. Slechts zijn bij A en C willekeurige, kleine knikjes in de lijnen geteekend, gelijk in samenhang met de vroeger waargenomen verschijnselen noodzakelijk is.

Uit hetgeen in het derde hoofdstuk is medegedeeld, stond de ligging van de lijn A B vast. Het was zeker, dat de lijn zich tot zeer hooge concentraties uitstrekte. Wij hebben naar aanleiding van

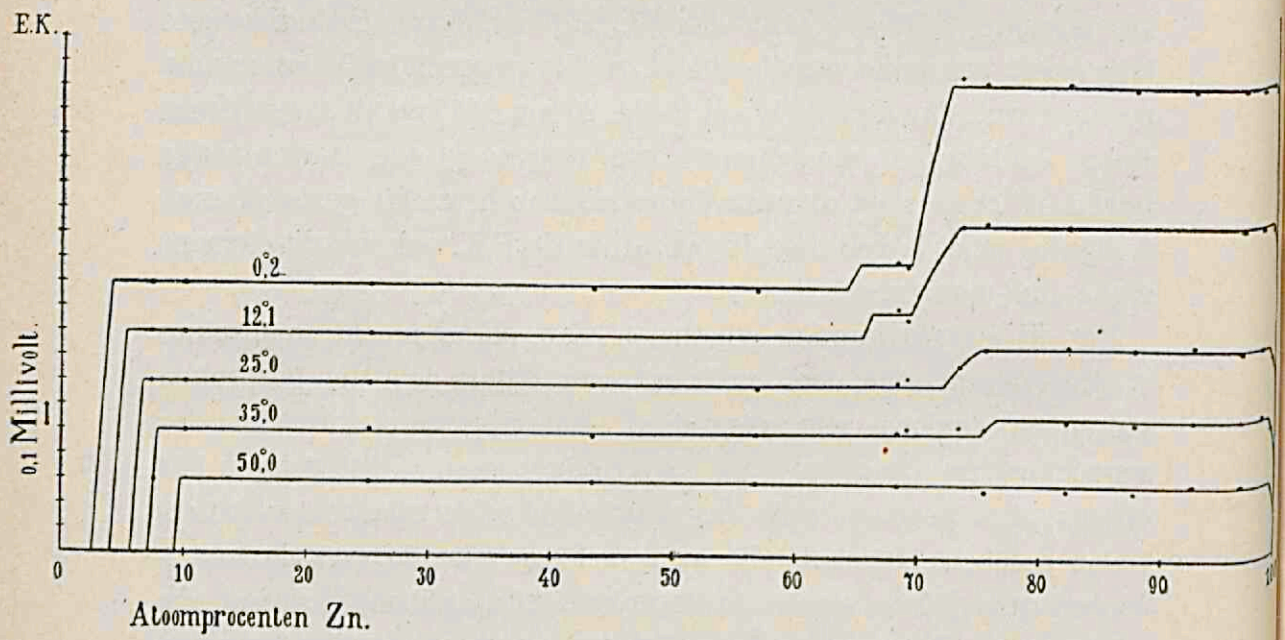

FIG. 19.

den uitslag der metingen bij 25° een oogenblik gedacht aan het bestaan eener verbinding, daar de laagste concentratie, waar bij 25° een E. K. van 0,16 millivolt werd waargenomen, 75,4 At. % bedraagt, dus zeer dicht bij die eener verbinding Zn_3Hg is gelegen. Dit is echter niet in overeenstemming met de overige feiten en zulks wordt vooral duidelijk uit de waarden, welke voor het 75,4 At. % amalgaam bij 35°, en voor het 73,3 At. % bij verschillende temperaturen werden gevonden. Daaruit blijkt, dat bij 35° het 75.4 Atoom % reeds buiten het gebied der hooger geconcentreerde amalgamen (M E B N Fig. 20) ligt, en dat bij

lager temperaturen (reeds bij 12°,1) ook het 73.3 % binnen hetzelfde gebied is gelegen. De lijn E M heeft daarom het beloop, als in de figuur is geteekend. Een op zichzelf bestendige verbin-

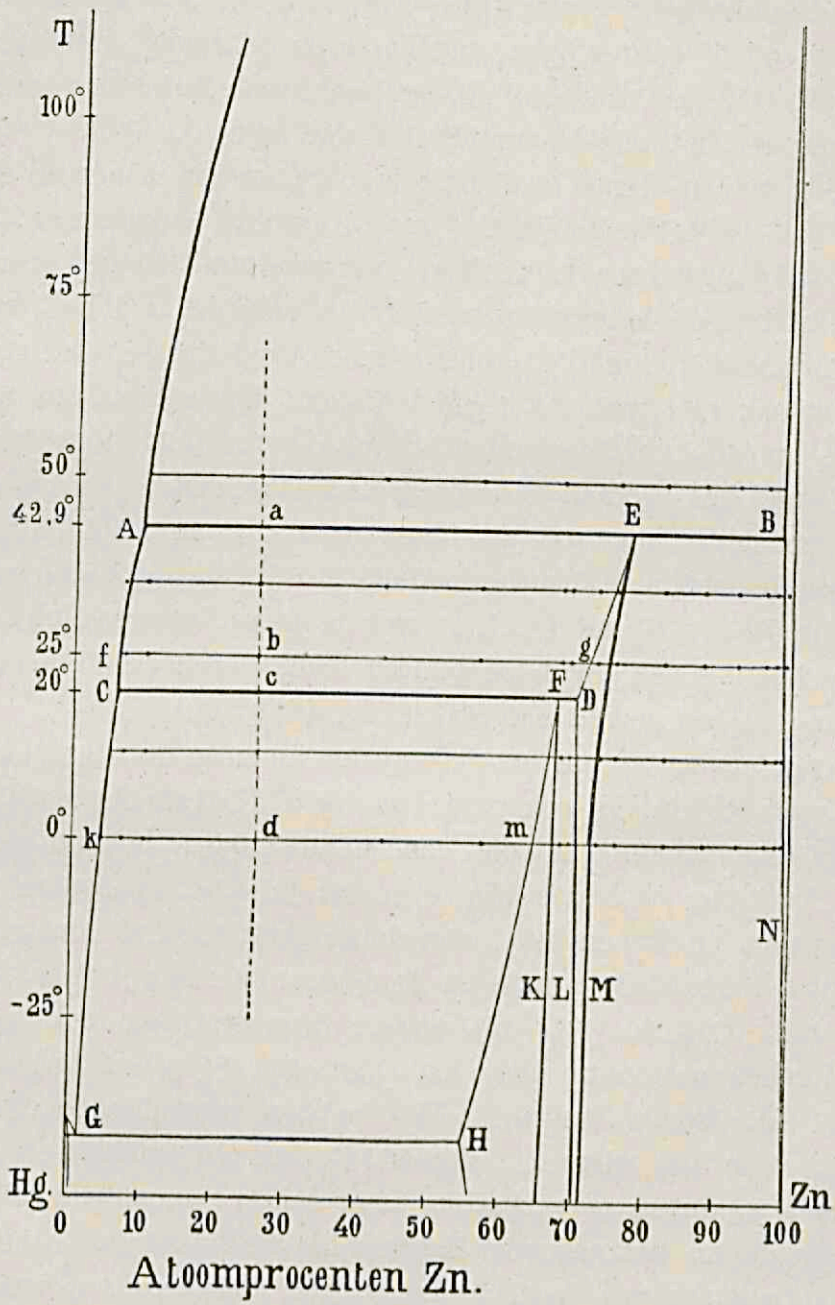

FIG. 20.

ding treedt dus niet op, doch E M geeft de veranderlijke samenstelling van mengkristallen aan.

In het gebied M E B N coëxisteeren deze met mengkristallen

van een andere reeks, welker samenstelling door de lijn B N wordt aangegeven. Het blijkt n.l. uit de cijfers, die voor het 99,4 At. % amalgaam bij 35°, 25° en 0° zijn gevonden, zeer duidelijk, dat dit amalgaam bij de eerste twee temperaturen buiten het gebied M E B N, bij 0° daarentegen daarbinnen is gelegen. Het spreekt van zelf, dat zich hier bij B een reeks mengkristallen van het zinktype aansluit, die boven 42°,9 stabiel zijn.

Uit de in het vierde hoofdstuk beschreven experimenten stond vast, dat bij 20° een lijn C D moest worden aangenomen. Dat deze overgangstemperatuur haar oorzaak vindt in het optreden van een tweede heterogeen mengkristallengebied K F D L, zooals fig. 20 aanduidt, is niet zonder meer duidelijk en beschouwen wij dan ook niet met zekerheid bewezen. Het schijnt ons echter slechts mogelijk de feiten en cijfers bevredigend te verklaren, indien men het bestaan van dit gebied aanneemt.

De gedaante, die wij de lijnen voor 0°,2 en 12°,1 in fig. 19 gegeven hebben, met het horizontale stukje, dat zich een weinig beneden 70 At. % uitstrekt, is wel de meest waarschijnlijke, die tot verbinding der gevonden punten leidt. De horizontale stukjes komen met het gebied K F D L in fig. 20 overeen.

Er zouden echter om het beloop der lijnen in fig. 19 met zekerheid vast te stellen, ook waarden der E. K. van elementen met andere amalgamen in dit concentratiegebied bekend moeten zijn. In 't oog vallend is (fig. 19), dat juist het amalgaam, welks potentialen bij 0° en 12°,1 aanleiding geeft tot het construeeren van het horizontale stukje in de lijnen voor deze temperaturen, (n.l. het 69,0 At. %) bij andere temperaturen ook geringe afwijkingen vertoont. Ook het 73,3 At. % geeft bij 35° een ietwat afwijkende waarde. Wij hebben verschillende mogelijkheden voor het diagram uitgewerkt, om te trachten ook deze kleine afwijkingen te verklaren. Daar echter geen enkele volkomen bevredigde en het gegeven diagram het best met de feiten overeenkomt, zullen wij deze beschouwingen niet verder uitbreiden [1]).

---

[1]) De door WILLOWS verkregen resultaten wijzen erop, dat opheldering wellicht zou kunnen worden verwacht van bepalingen van het geleidingsvermogen voor amalgamen van verschillende concentratie, onder gebruikmaking van de door GUERTLER [Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 397 (1906);

Het onderste gedeelte van het diagram, welks gedaante van het al of niet bestaan van een eutecticum afhing, hebben wij als in fig. 20 geteekend, daar door eenige bepalingen van TAMMANN [1]) de aanwezigheid van zulk een eutecticum als bewezen moet worden beschouwd.

Na het bovenstaande willen wij er echter op wijzen, dat naar onze meening het bestaan van een overgangstemperatuur bij 20° niet twijfelachtig is. Wij hebben in fig. 20 die lijnen, welker ligging ons toescheen vast te staan, dikker geteekend. De lijnen E D en B N behooren ook hiertoe.

Wij zullen hier niet ingaan op het verband, dat tusschen oudere onderzoekingen en de onze bestaat en de verklaring, die de laatste voor de eerste geven zullen. Dat men door uitpersen verbindingen als Zn_2Hg heeft gemeend te bereiden [2]), is niet te verwonderen. In het volgende hoofdstuk, waarin het gedrag van het zinkamalgaam in het CLARK-element zal worden besproken, zullen nog eenige oudere vraagpunten ter sprake worden gebracht.

Ibid. **54**, 58 (1907)] gevonden regelmatigheden, indien tenminste de technische moeilijkheden, die zich hierbij zouden voordoen, konden worden overwonnen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 443 (1889).

[2]) JOULE, Chem. gaz. 1850, pag. 339. Institut, 1850, pag. 327. Zie Jahresber. d. Chem, 1850, pag. 333.

HOOFDSTUK VI.

Het zinkamalgaam in het Clark-element.

Indien men het 10 % amalgaam in gesmolten toestand in het element brengt, en daarna laat afkoelen, heeft men boven 42°,9 een heterogeen amalgaam, dat bestaat uit een metallische oplossing en mengkristallen van het zinktype, die zeer weinig kwik bevatten. Beneden 42°,9 zetten deze mengkristallen met behulp der vloeibare phase zich om in mengkristallen eener andere reeks, welker kwikgehalte veel grooter is en welker samenstelling in fig. 20 voor de verschillende temperaturen door de lijn E D wordt aangegeven. Deze omzetting geschiedt, zooals uit onze dilatometrische en electromotorische bepalingen blijkt, vrij snel, zoodat men haar (bij 25°) na een dag zeker, waarschijnlijk reeds na korter tijdsverloop, als voltooid mag beschouwen. Het bestaan van het overgangspunt voor het 10 % amalgaam bij 42°,9 zal dus in 't algemeen op de E. K. van het bij lager temperatuur gebruikte CLARK-element geen storenden invloed hebben. En daar voor het gebruik bij hooger temperatuur het overgangspunt van het $ZnSO_4.7H_2O$ reeds 38° als uiterste grens stelt, zal door het genoemde overgangspunt in het zinkamalgaam ook in dit opzicht de bruikbaarheid van het CLARK-element niet worden verminderd.

Koelt men echter beneden 20° af, dan treden twee complicaties op: 1°. De mengkristallen der reeks E D zetten zich (met behulp der vloeistof) in die der reeks F H om. Deze omzetting geschiedt zeer langzaam. Volgens onze eerste waarneming (Tabel 13 pag. 88) duurde het bij nul graden minstens negen dagen, eer zij was voltooid; bij de seriemetingen der amalgaamelementen bij 0°,

(Tabel C), schijnt zij slechts twee à drie dagen te hebben noodig gehad. Bij temperaturen boven 0° verloopt de omzetting nog veel langzamer en kan zeer langen tijd in beslag nemen.

2°. De instelling der evenwichtsconcentratie der mengkristallen beneden 20°, (reeks F H) geschiedt bij dalende temperatuur vrij langzaam. Zij vordert b.v. bij afkoeling van 18° tot 0° ongeveer een dag. (Zie einde 4de hoofdstuk pag. 95).

De onder 1° genoemde omzetting is natuurlijk de meest storende. Wanneer men een 10 % amalgaam van 25° op 15° of 10° heeft afgekoeld, is men er na eenigen tijd geheel onzeker van, in welken toestand het zich bevindt. Uit Willows' waarnemingen volgt, dat het bij „kamertemperatuur" soms zes weken kan duren, eer het amalgaam in zijn stabielen toestand is gekomen, terwijl onze dilatometerbepalingen de langzaamheid der omzetting bij 15° geheel hebben bevestigd.

Wij willen hier even wijzen op de beteekenis, die aan de cijfers in Tabel 18 en de lijn in fig. 18 moet worden gehecht. Een Clark-element met het beneden 20° metastabiele amalgaam zal (beneden 20°) een grootere E. K. hebben, dan een element, dat het stabiele bevat. Uit fig. 18 kan men nu voor een bepaalde temperatuur beneden 20° het bedrag der nadaling der E. K. van het Clark-element aflezen, die zal intreden, indien men dit van een temperatuur boven 25° tot op die temperatuur afkoelt.

Het is wellicht ook deze langzame omzetting geweest, die bij lager temperatuur mede oorzaak was van de bekende, o.a. door Kahle [1]) vermelde langzaamheid, waarmee het Clark-element temperatuurwisselingen volgt. De door hem waargenomen afwijkingen zijn echter te groot om geheel op deze wijze te worden verklaard; zij zullen dan ook wel grootendeels moeten worden toegeschreven aan de langzame evenwichtsinstelling tusschen het vaste zinksulfaat en zijne verzadigde oplossing, gelijk die door vroegere onderzoekers veelal is geconstateerd.

Zou men bij temperaturen tusschen 0° en 20° nauwkeurig de E. K. van het Clark-element met stabiel amalgaam willen bepalen, dan zou men het eerst gedurende den benoodigden tijd op nul graden moeten afkoelen en het daarna op de gewenschte

[1]) Zeitschr. f. Instrum. **12**, 117 (1892); Wied. Annalen **51**, 174 (1894).

temperatuur moeten brengen. Dit is natuurlijk bij de vroegere bepalingen in het algemeen niet geschied. De in gebruik zijnde, zonder deze voorzorgen bepaalde, temperatuurcoëfficiënten zullen dan ook voor nauwkeurige doeleinden in 't algemeen niet meer kunnen dienen. Die formules, welke zijn afgeleid uit bepalingen, niet ver beneden 20° en daarboven uitgevoerd, zouden wellicht boven 20° geldig kunnen zijn. Zoo b.v. die van KAHLE [1]), welke uit bepalingen bij temperaturen van 12° tot 28° bij stijgende en dalende temperaturen werden afgeleid. Hij heeft echter later de formule op 0° uitgebreid [2]).

Het is uit de toelichtende mededeelingen bij onderzoekingen ter bepaling van den temperatuurcoëfficiënt van het CLARK-element niet altijd gemakkelijk uit te maken, in welken toestand het amalgaam zich bij de metingen heeft bevonden. Zoo vermelden CALLENDAR en BARNES [3]), dat zij hun elementen vier en twintig uur in smeltend ijs hielden en resp. zes, achttien en vier en twintig uur na het begin der afkoeling de E. K. bepaalden; vervolgens hielden zij de elementen gedurende vier en twintig uur op 5°, daarna gedurende een zelfden tijd op 10° enz. Het hangt nu geheel van de voorgeschiedenis af, in welken toestand het amalgaam zich gedurende de metingen heeft bevonden. Uit de opgaven van CALLENDAR en BARNES blijkt, dat hunne elementen te voren op 15° waren geweest. De vraag is dan echter weer, of zij niet kort te voren op 25° waren gebracht.

KAHLE hield de elementen langer op temperatuur, zoodat bij zijne bepalingen meer kans is, dat de metingen beneden 20° zijn uitgevoerd met stabiel amalgaam. De resultaten der genoemde auteurs loopen dan ook uiteen en wel juist in het temperatuurtraject beneden 20°. CALLENDAR en BARNES [4]) zeggen dan ook: „Having satisfied ourselves by various preliminary trials that the crystal cells were practically free from diffusion-lag, and finding that the temperature coefficient between 15° en 0° C. appeared to be somewhat higher than that given by KAHLE and other

---

[1]) Zeitschr. f. Instrum. **13**, 293 (1893); Wied. Annalen **51**, 174 (1894).
[2]) Zeitschr. f. Instrum **18**, 161 (1898); Wied. Annalen **65**, 926 (1898).
[3]) Proc. Royal Soc. **62**, 129 (1897).
[4]) l. c. pag. 128.

authorities, we determined to make a systematic series of observations under definite and uniform conditions."

Stelt men de resultaten naast elkaar, zooals is geschied in Tabel 20, die overgenomen is uit JAEGERS „die Normalelemente" [1]), dan ziet men, dat bij 0° de afwijking tusschen de metingen der beide onderzoekers zelfs in getallenwaarde gelijk is aan de meermalen door ons geconstateerde waarde van 0,26 millivolt.

Tabel 20.

E_t—E_{15} für CLARK-Elemente in Millivolt.

Temp.	REICHSANSTALT.	CALLENDAR und BARNES.
0°	+ 16,41*	+ 16,67
10°	+ 5,78	+ 5,84
15°	0	0
20°	— 6,12	— 6 15
30°	— 19,42	— 19,40

Bij deze tabel plaatst JAEGER bij het cijfer dat wij van een * hebben voorzien, de volgende noot: „Diese Zahl ist direkt beobachtet, aus der Formel ergiebt sich infolge der Abrundung der Werte + 16,28." De betrekkelijk groote afwijking van 0,13 Millivolt tusschen de waargenomen waarde en die, welke uit de temperatuurformule der E. K. wordt berekend, zal nu hierdoor moeten worden verklaard, dat deze temperatuurformule niet in overeenstemming *kan* zijn met de feiten, daar men nooit door eene continu verloopende functie, gelijk de Phys. Techn. Reichsanstalt e. a. haar geven, het inderdaad discontinue verloop der E. K. met de temperatuur kan voorstellen, dat een gevolg is van het eigenaardig gedrag van het amalgaam.

De op pag. 105 onder 2° genoemde invloed zal over 't algemeen wel niet zoozeer storend hebben ingewerkt op de voor het element verkregen waarden. Toch vindt men in de literatuur ook feiten,

[1]) Pag. 61.

die er op wijzen, dat dit verschijnsel, hoewel niet begrepen, toch reeds is waargenomen. KAHLE [1]) onderzocht o.a. verschillende soorten elementen. Hij spreekt daarbij over het achterblijven der Engelsche (B.O.T.) en der elementen volgens FEUSSNER bij temperatuurveranderingen, en over het zeer zwak optreden van dit verschijnsel bij de H-elementen. Nadat hij nu heeft meegedeeld, dat bij dalende temperatuur het bezwaar zich in 't algemeen minder doet voelen, wijst hij op het gedrag daarbij der H-elementen: „Für die H-förmigen Elemente scheint die electromotorische Kraft sogar den berechneten Werten voranzueilen." Dit wordt hierdoor verklaard, dat de niet-instelling van het mengkristallen-evenwicht de E. K. van het element bij afkoeling iets te hoog zal doen zijn. KAHLE schrijft het. wel eenigszins „pour le besoin de la cause", toe aan temperatuuronregelmatigheden.

Een andere aanduiding vinden wij bij CALLENDAR en BARNES [2]), die altijd eenig verschil vonden tusschen de waarnemingen na zes uur en die na achttien en vier en twintig uur. Het verschil is zeer klein, doch schijnt ons niet, als CALLENDAR en BARNES meenen, door een *konstant optredende* fout in de temperatuurmeting te zijn veroorzaakt [3]).

Wij zouden op deze wijze kunnen voortgaan, en verschillende opgaven uit de literatuur verder kunnen analyseeren. We wilden echter slechts eenige voorbeelden geven.

Volgens onze waarnemingen zet het 10 % amalgaam zich boven 20° (en wel van 21° à 22° af) vrij snel in den bij deze temperaturen stabielen toestand om. Ook van langzame instelling der mengkristallen-evenwichtsconcentratie bemerkt men boven 20°, bij niet te vlugge temperatuurveranderingen, heel weinig. Indien men dus het CLARK-element langen tijd bij kamertemperatuur heeft bewaard, en het op 25° brengt, zal men (voor zoover het het amalgaam betreft) reeds na betrekkelijk korten tijd (uren) een konstante en met die temperatuur overeenstemmende E.K. bereiken.

---

[1]) Zeitschr. f. Instrum. **13**, 293 (1893); Wied. Annalen **51**, 174 (1894).

[2]) l. c. pag. 129.

[3]) Daar wij niet bij alle temperaturen zoolang hebben gewacht als C. en B., is dus ook onze Tabel 18 pag. 94, hier en daar met zulke fouten behept. De door C. en B. waargenomen afwijkingen bedroegen echter slechts 0,02 millivolt van het gemiddelde.

Wil men het CLARK-element voor nauwkeurige onderzoekingen gebruiken, dan zal men het in 't algemeen moeten aanwenden bij temperaturen boven 20° en daarbij moeten toepassen een temperatuurformule, die alleen uit waarnemingen boven 20° is afgeleid.

Daar nu de formule, die JAEGER in zijn werkje „die Normalelemente" pag. 61 aanhaalt, aan dezen eisch niet voldoet, zal zij ook niet ter berekening der E. K. van het CLARK-element boven 20° mogen worden toegepast. Het dichtst bij de waarheid is wellicht de formule van CALLENDAR en BARNES, juist omdat ze beneden 20° onjuist is en, zooals wij hebben aangetoond, de grootte en de richting der afwijking aanduiden, dat zij is afgeleid uit bepalingen, bij welke het amalgaam zich ook bij lagere temperatuur in den boven 20° stabielen toestand bevond. Ook de eerste formule van KAHLE (zie pag. 106) zal wellicht kunnen dienen. Eenige zekerheid daaromtrent bestaat echter niet.

Wil men het CLARK-element toch beneden 20° gebruiken, dan moet men het òf zeer langen tijd bij 15° houden, òf, wat alleen veilig is, het minstens tien dagen in ijs zetten, waarna men het bij alle temperaturen beneden 20° kan gebruiken. Men moet dan echter gebruik maken van een temperatuurformule, afgeleid alleen uit waarnemingen beneden 20°. Deze zou uit de waarnemingen van de Reichsanstalt wellicht kunnen worden berekend. Men moet bovendien bij het gebruik van het element beneden 20° steeds blijven letten op het instellen der mengkristallen-evenwichtsconcentratie. Houdt men dus bij het gebruik beneden 20°, ook na het volgen van het bovengenoemde voorschrift, de temperatuur niet b.v. gedurende een dag te voren zeer konstant, dan hebben de bepalingen voor nauwkeurige doeleinden geen waarde.

Wij willen er echter ten slotte op wijzen, dat de afwijkingen slechts een geringe absolute waarde hebben Voor de afwijkingen, door het overgangspunt veroorzaakt, verwijzen wij naar fig. 18. Die, door de niet-instelling der mengkristallen-evenwichtsconcentratie veroorzaakt, zijn volgens onze waarneming pag. 95 bij temperatuurverandering van 18° op 0° niet grooter dan 0,20 millivolt.

Het is echter juist voor nauwkeurige onderzoekingen, dat het CLARK-element nog gebruikt wordt en voor deze geldt het bovengezegde. Slechts tusschen 20° en 38° schijnt het element ons bruikbaar, indien men een juiste temperatuurformule volgt.

Onze onderzoekingen geven niet aanleiding tot een voorstel om de gebruikelijke zinkconcentratie van het zinkamalgaam te veranderen. Een meer verdund amalgaam zou misschien beneden 20° iets vlugger den stabielen toestand bereiken, doch het grootste bezwaar, de discontinuïteit der E. K. met temperatuurveranderingen, zou blijven bestaan.

Een oude quaestie, die door onze onderzoekingen tevens is opgeklaard, is de vraag, of het zoo dikwijls waargenomen verschijnsel, dat de potentiaal van vast zink met amalgameeren toeneemt, werkelijk met een verandering van het metaal correspondeert, of slechts aan verontreinigingen of toevallige inkonstantheden van de potentiaal van het *vaste* metaal moet worden toegeschreven. Onze figuur 19 geeft onmiddellijk het antwoord, dat de potentiaaltoeneming inderdaad overeenstemt met een verandering van het metaal. Theoretisch is hierin sinds REINDERS' [1]) mededeelingen niets bevreemdends. Het is dus niet waar, dat geamalgameerd zink dezelfde potentiaal heeft, als zuiver zink, (zooals LINDECK [2]) en vele anderen meenen), evenmin als het juist is, wat tot nu toe de heerschende opvatting was, dat de potentiaal van het 10 % amalgaam aan die van zuiver zink volkomen gelijk zou zijn.

---

[1]) Verslag Kon. Akad. v. Wetenschappen **11**, (I) 121 (1902).
[2]) Wied. Annalen **35**, 330 (1888).

SAMENVATTING.

In het eerste gedeelte van dit proefschrift werden eenige actueele onderwerpen op het gebied der normaalelementen besproken. In het eerste hoofdstuk (pag. 4 tot 15) werd nagegaan, welke eischen op grond van den phasenregel aan een theoretisch juist geconstrueerd normaalelement behooren te worden gesteld; in het tweede hoofdstuk (pag. 16 tot 40) werden onderzocht de verklaringen, die voor het afwijkend gedrag van het mercurosulfaat in het CLARK- en WESTON-element zijn gegeven.

In 't bijzonder werd de aandacht gewijd aan HULETTS hydrolysetheorie. Deze werd gecritiseerd en door een andere, op phasentheoretischen grondslag opgebouwde, vervangen.

Een derde hoofdstuk (pag. 41 tot 46) geeft den stand onzer kennis van de cadmiumamalgamen.

In het tweede gedeelte zijn medegedeeld onze onderzoekingen over de zinkamalgamen. Na een korte uiteenzetting van den stand van het vraagstuk in het eerste hoofdstuk (pag. 47 tot 55) en de mededeeling van experimenteele gegevens in het tweede (pag. 56 tot 73), werden in het derde en vierde hoofdstuk (resp. pag. 74 tot 85 en pag. 86 tot 96) onze proeven daarover beschreven.

Het vijfde hoofdstuk (pag. 97 tot 103) bespreekt het opgestelde kwik-zinkdiagram, terwijl in het zesde en laatste hoofdstuk (pag. 104 tot 110) het gedrag van het zinkamalgaam in het CLARK-element wordt behandeld en toegelicht, terwijl werd aangetoond, dat de tot dusverre door de Phys. Techn. Reichsanstalt en anderen

aanbevolen temperatuurformules voor nauwkeurige metingen onbruikbaar zijn. Daarbij werd gewezen op het feit, dat het temperatuurgebied der bruikbaarheid van het CLARK-element voor nauwkeurige metingen tusschen 20° en 38° ligt. Continue temperatuurformules kunnen slechts den waren gang van zaken voorstellen in de temperatuurgebieden 0°—20° en 20°—38°.

STELLINGEN.

I.

De tot nu toe in gebruik zijnde temperatuurformules voor de E. K. van het CLARK-element zijn onjuist.

II.

Noch geamalgameerd zink, noch het 10 gew. % zinkamalgaam heeft dezelfde potentiaal als zuiver zink.

III.

De beslissing der Internationale Conferentie over de electrische eenheden en standaarden, in 1908 te Londen gehouden, waarbij voor het WESTON-element een cadmiumamalgaam met $12^1/_2$ gew. % cadmium wordt aanbevolen, terwijl de opgegeven temperatuurformule voor de E. K. van 0° tot 40° wordt geldig verklaard, behoeft dringend herziening.

IV.

Een theoretisch juist geconstrueerd normaalelement bevat in de beide deelen, waaruit het bestaat, dezelfde (vier) komponenten.

V.

De theorie van v. WEIMARN [Kolloïd Chem. Beihefte **1**, 331 (1910)] geeft geen bevredigende verklaring van den toestand van amorphe stoffen.

VI.

De vorming van lithium uit koperzout-oplossingen bij inwerking van Ra-emanatie is door RAMSAY niet bewezen; ook de vorming van neon uit Ra-emanatie bij aanwezigheid van water staat niet vast.

VII.

Waar de theorie van HANTZSCH over de betrekking tusschen kleur en constitutie met de fluorescentie- en auxochroomtheorie van KAUFMANN in strijd is, moet aan de verklaring van HANTZSCH de voorkeur worden gegeven.

VIII.

De meening, dat de vier valenties van een koolstofatoom niet gelijkwaardig zijn [NEF, Amer. Chem. Soc. **30**, 645 (1908)], is niet ongegrond.

IX.

De waarde der door WACKER [Ber. d. d. Chem. Ges. **42**, 2675 (1909)] toegepaste, colorimetrische methode ter bepaling van de moleculairgrootte van koolhydraten, kan worden betwijfeld.

X.

De bewering, dat in de mengreeks van stoffen met directe isomorphie een gaping zou kunnen optreden [GOSSNER, Zeitschr. f. Kristallogr. **44**, 417 (1908); Habilitationsschrift Leipzig, 1908] is niet houdbaar.

XI.

Het voorstel (WOLFF, Bulletin of the Bureau of Standards, Washington, **5**, n°. 2, pag. 257) om de internationale electrische eenheden in definitie te scheiden van de C.-G.-S.-eenheden, en de voor de eerste gegeven bepalingen gedurende langeren tijd te doen van kracht blijven, verdient aanbeveling.

XII.

Terecht critiseert VAN LAAR [Zeitschr. f. physik. Chem. **72**, 723 (1910)] de theorie der binaire mengsels en geconcentreerde oplossingen van DOLEZALEK.

XIII.

De formule van CLERGET is ongeschikt om voor de handelswaarde van melasse als basis te dienen; in elk geval worde er voor de uitvoering der methode naar eenheid gestreefd.

XIV.

De ongewijzigde methode der warme digestie blijft voor het bietenonderzoek in 't algemeen de beste contrôlemethode.

Tabel A.

E.K. in 0,000 01 Volt van elementen, welker eene pool bestond uit een amalgaam, dat 10 gew. % (= 25,4 At. %) Zn bevatte, en welker andere pool was samengesteld uit een amalgaam met de aangegeven At. % Zn. De waarden worden positief gerekend, als het 10 gew. %-amalgaam de positieve pool vormde.

(De cursief gedrukte cijfers geven de nummers der cellen aan).

Temperatuur 25°,0.

DATUM.	7,3 At. %.		10,0 At. %.		25,4 At. %.		43,3 At. %.		56,7 At. %.		68,2 At. %.		69,0 At. %.		73,3 At. %.		75,4 At. %.	82,1 At. %.		87,7 At. %.		92,5 At. %.		96,5 At. %.		98,3 At. %.		99,4 At. %.	
	71	*72*	*73*	*74*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*63*	*64*	*65*	*66*	*10*	*11*	*12*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*	*18*	*67*	*68*	*69*	*70*
1909.																													
Juli 2	—	—	—	—	— 1	1	4	— 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 4	—	—	—	—	0	0	— 1	0	0	— 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 5	—	—	—	—	0	1	— 1	0	0	— 1	1	2	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 6	—	—	—	—	0	1	— 2	— 2	— 1	— 2	0	2	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 7	—	—	—	—	0	1	— 1	0	0	— 4	0	1	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 8	—	—	—	—	0	2	— 1	0	0	— 4	0	2	—	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 9	—	—	—	—	0	2	0	1	— 1	— 4	— 2	1	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 12	—	—	—	—	0	3	+ 5	0	0	— 5	— 1	4	—	—	—	—	6	18	150	18	18	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 13	—	—	—	—	— 1	2	+ 3	— 1	— 1	— 5	— 2	2	—	—	—	—	5	18	140	18	17	—	—	—	—	—	—	—	—
„ 14	—	—	—	—	0	1	— 1	0	— 2	— 3	— 2	5	—	—	—	—	6	17	122	17	17	18	24	18	20	—	—	—	—
„ 15	—	—	—	—	0	0	0	0	— 4	— 2	0	*28*	—	—	—	—	*30*	17	— 13	16	16	18	19	17	18	—	—	—	—
„ 16	—	—	—	—	0	0	— 1	0	0	— 1	— 2	4	—	—	—	—	20	17	17	20	18	17	19	18	18	—	—	—	—
„ 19	—	—	—	—	*41*	2	— 1	— 2	0	0	— 2	4	—	—	—	—	18	16	15	16	16	17	17	17	17	—	—	—	—
„ 20	—	—	—	—	— 1	1	— 2	— 5	0	0	— 2	3	—	—	—	—	17	15	16	18	15	16	16	16	16	—	—	—	—
„ 21	—	—	—	—	— 1	0	— 5	— 2	— 1	— 1	— 2	5	—	—	—	—	18	15	—	18	15	17	16	16	—	—	—	—	—
„ 23	—	—	—	—	— 1	1	— 2	— 5	0	5	— 2	6	—	—	—	—	23	16	13	15	17	17	18	19	19	—	—	—	—
„ 24	—	—	—	—	— 1	0	— 5	— 4	— 2	5	0	3	—	—	—	—	13	13	9	9	11	11	13	14	19	—	—	—	—
„ 26	—	—	—	—	— 1	2	— 2	— 6	0	— 2	— 3	4	—	—	—	—	16	16	23	17	15	16	16	16	16	—	—	—	—
„ 27	—	—	—	—	— 1	2	— 1	— 7	0	— 2	— 2	6	—	—	—	—	15	16	17	11	15	17	16	16	16	—	—	—	—
„ 31	—	—	—	—	0	0	0	0	1	—	— 3	4	—	—	—	—	18	16	16	16	16	17	17	15	15	—	—	—	—
Aug. 2	—	—	—	—	0	0	0	— 5	— 3	2	— 3	—	—	—	—	—	16	16	15	22	15	16	17	16	18	—	—	—	—
„ 3	—	—	—	—	0	0	— 1	— 4	1	— 2	— 3	2	—	—	—	—	16	16	15	15	15	20	19	16	16	—	—	—	—
„ 4	—	—	—	—	— 1	0	0	— 6	1	— 2	— 2	3	—	—	—	—	16	16	15	15	15	19	19	15	15	—	—	—	—
„ 5	—	—	—	—	— 1	0	— 1	— 6	— 2	— 2	— 2	2	—	—	—	—	16	16	15	15	15	21	21	16	15	—	—	—	—
„ 6	—	—	—	—	— 1	0	— 1	— 4	— 1	— 1	— 2	2	—	—	—	—	16	16	12	15	15	15	19	15	15	—	—	—	—
„ 11	—	—	—	—	— 1	0	0	— 6	— 1	— 1	0	2	—	—	—	—	16	17	15	16	15	16	16	16	16	—	—	—	—
„ 12	—	—	—	—	0	0	0	— 6	— 1	0	0	2	—	—	—	—	17	16	16	16	17	17	15	16	17	—	—	—	—
„ 13	—	—	—	—	1	1	1	— 5	— 1	0	0	2	—	—	—	—	17	15	17	16	18	20	15	17	18	—	—	—	—
„ 16	—	—	—	—	— 1	1	0	defect	1	1	0	4	—	—	—	—	17	15	17	16	16	17	14	18	17	—	—	—	—
„ 23	—	—	—	—	0	0	0	—	0	— 1	— 3	2	—	—	—	—	17	15	16	16	15	16	15	15	16	—	—	—	—
„ 27	—	—	—	—	0	0	0	—	0	0	— 2	2	—	—	—	—	17	17	16	17	16	16	15	17	15	—	—	—	—
Gemiddeld	—	—	—	—	0	0	0	—	0	— 1	— 2	3	—	—	—	—	16	16	16	16	16	17	17	16	16	—	—	—	—
1910.											*27*							*51*											
April 5	0	— 4	0	0	2	—	—	—	—	—	4	6	3	3	8	7	—	13	—	—	—	—	—	15	15	17	16	13	13
„ 6	0	— 4	0	1	2	—	—	—	—	—	3	4	4	4	8	7	—	12	—	—	—	—	—	17	17	20	17	15	18
„ 7	2	+ 4	— 1	— 1	2	—	—	—	—	—	6	4	7	4	10	8	—	13	—	—	—	—	—	16	13	17	16	11	13
„ 9	2	+ 2	0	— 1	0	—	—	—	—	—	2	1	2	3	8	7	—	13	—	—	—	—	—	15	13	17	17	12	14
„ 10	1	— 1	+ 1	— 1	0	—	—	—	—	—	2	1	2	4	9	7	—	14	—	—	—	—	—	15	15	17	17	11	12
„ 11	0	0	+ 1	0	0	—	—	—	—	—	2	2	3	3	7	8	—	21	—	—	—	—	—	15	17	17	16	11	12
„ 12	0	0	+ 2	0	0	—	—	—	—	—	4	4	4	4	9	11	—	21	—	—	—	—	—	15	16	16	15	10	12
„ 13	0	0	+ 2	— 1	0	—	—	—	—	—	4	5	4	4	9	11	—	21	—	—	—	—	—	15	16	17	15	11	12
„ 14	— 1	— 1	0	— 1	0	—	—	—	—	—	4	4	4	4	10	8	—	18	—	—	—	—	—	14	14	18	16	12	13
„ 15	0	0	0	— 1	0	—	—	—	—	—	3	2	3	3	11	9	—	16	—	—	—	—	—	16	16	17	15	10	12
„ 16	0	0	0	— 1	0	—	—	—	—	—	3	2	*3*	*3*	10	9	—	16	—	—	—	—	—	15	16	17	15	10	12
„ 18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	2	3	9	9	—	16	—	—	—	—	—	15	13	18	15	11	10
„ 19	0	— 1	0	— 1	0	—	—	—	—	—	4	4	4	4	11	11	—	17	—	—	—	—	—	15	15	18	15	11	11
Gemiddeld	0	0	1	— 1	0	—	—	—	—	—	3	3	3	4	9	9	—	18	—	—	—	—	—	15	15	17	15	11	12
Totaal gemiddeld	**0**		**0**		**0**		**0**		**— 0,5**		**2**		**3,5**		**9**		**16**	**17**		**16**		**17**		**15,5**		**16**		**11,5**	

Tabel B.

E.K. in 0,000 01 Volt van elementen, welker eene pool bestond uit een amalgaam, dat 10 gew. % (= 25,4 At. %) Zn bevatte, en welker andere pool was samengesteld uit een amalgaam met de aangegeven At. % Zn. De waarden worden positief gerekend, als het 10 gew. %-amalgaam de positieve pool vormde.

(De cursief gedrukte cijfers geven de nummers der cellen aan).

Temperatuur 12°,1.

DATUM.	7,3 At. %.		10,0 At. %.		25,4 At. %.		43,3 At. %.		56,7 At. %.		68,2 At. %.		69,0 At. %.		73,3 At. %.		75,4 At. %.	82,1 At. %.		87,7 At. %.		92,5 At. %.		96,5 At. %.		98,3 At. %.		99,4 At. %.	
	71	*72*	*73*	*74*	*41*	*2*	*43*	*23*	*25*	*6*	*27*	*28*	*63*	*64*	*65*	*66*	*30*	*51*	*52*	*33*	*34*	*15*	*16*	*17*	*18*	*67*	*68*	*69*	*70*
1910.																													
April 1	— 2	— 2	— 1	— 2	1	—	—	—	—	—	17	19	9	10	50	49	47	47	—	—	—	—	—	47	54	46	45	44	44
„ 2	0	0	0	1	0	—	—	—	—	—	11	11	6	7	46	45	46	46	—	—	—	—	—	45	44	45	44	42	44
„ 3	0	0	— 1	0	1	—	—	—	—	—	14	14	7	9	47	46	47	46	—	—	—	—	—	46	47	45	44	43	44
„ 4	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	11	11	8	7	49	45	47	46	—	—	—	—	—	45	43	46	46	43	47
Gemiddeld	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—	12	12	7	8	47	45	47	46	—	—	—	—	—	45	45	45	45	43	45
Totaal gemiddeld	**0**		**0**		**0**		—		—		**12**		**7,5**		**46**		**47**	**46**		—		—		**45**		**45**		**44**	

Temperatuur 35°,0.

1909.																													
Sept. 17	—	—	—	—	2	— 2	0	— 1	50	— 18	— 4	0	—	—	—	—	0	7	7	5	5	40	4	4	5	—	—	—	—
„ 18	—	—	—	—	1	0	0	— 2	36	— 4	— 4	— 2	—	—	—	—	2	7	8	5	6	40	6	5	6	—	—	—	—
„ 20	—	—	—	—	2	0	— 1	— 3	40	— 2	— 2	— 2	—	—	—	—	2	5	7	5	5	17	8	7	8	—	—	—	—
„ 21	—	—	—	—	2	2	1	— 1	36	— 50	— 4	— 2	—	—	—	—	3	5	8	6	6	19	7	7	8	—	—	—	—
„ 22	—	—	—	—	0	2	1	— 1	defect	defect	— 3	— 1	—	—	—	—	3	4	7	7	7	18	7	5	6	—	—	—	—
„ 24	—	—	—	—	0	0	0	— 1	—	*26*	0	0	—	—	—	—	2	4	7	6	5	9	9	7	8	—	—	—	—
„ 25	—	—	—	—	0	2	0	0	—	0	1	1	—	—	—	—	3	4	7	7	8	6	7	6	6	—	—	—	—
„ 27	—	—	—	—	1	2	0	0	—	0	1	1	—	—	—	—	2	4	6	4	7	6	8	6	6	—	—	—	—
„ 29	—	—	—	—	0	0	0	— 2	—	0	1	0	—	—	—	—	2	4	5	4	5	8	7	5	6	—	—	—	—
Oct. 2	—	—	—	—	0	0	0	0	—	1	1	0	—	—	—	—	2	4	4	4	6	8	6	7	8	—	—	—	—
Gemiddeld	—	—	—	—	0	1	0	— 1	—	0	1	0	—	—	—	—	2	4	6	5	6	7	7	6	7	—	—	—	—
1910.												*47*																	
April 20	— 20	— 19	2	1	0	—	—	—	—	—	2	2	3	3	7	5	—	2	—	—	—	—	—	6	6	7	5	4	4
„ 21	— 20	— 19	2	2	1	—	—	—	—	—	4	2	4	4	8	5	—	7	—	—	—	—	—	7	8	8	7	4	4
„ 22	— 20	— 19	0	0	3	—	—	—	—	—	1	0	2	0	5	4	—	7	—	—	—	—	—	7	7	9	7	4	2
„ 24	— 19	— 19	1	1	1	—	—	—	—	—	2	2	4	2	4	2	—	7	—	—	—	—	—	7	8	9	8	4	0
„ 28	— 20	— 19	0	— 1	1	—	—	—	—	—	1	1	4	3	3	2	—	6	—	—	—	—	—	6	9	8	7	4	2
Gemiddeld	— 20	— 19	0	0	2	—	—	—	—	—	1	1	3	2	4	3	—	7	—	—	—	—	—	7	8	9	7	4	1
Totaal gemiddeld	**— 19,5**		**0**		**1**		**— 0,5**		**0**		**1**		**2,5**		**3,5**		**2**	**6**		**5,5**		**7**		**7**		**8**		**2,5**	

Temperatuur 50°,0.

1909.							*3*	*2*	*5*	*6*	*7*	*28*						*31*	*12*	*33*	*34*								
Aug. 30	—	—	—	—	0	4	— 2	—	— 2	—	—	—	—	—	—	—	— 2	—	—	—	—	0	— 2	2	— 3	—	—	—	—
„ 31	—	—	—	—	— 2	1	— 4	—	— 7	—	—	—	—	—	—	—	— 1	—	—	—	—	2	2	2	— 4	—	—	—	—
Sept. 2	—	—	—	—	— 1	0	— 2	—	— 6	—	—	—	—	—	—	—	— 3	1	0	—	—	1	1	2	2	—	—	—	—
„ 4	—	—	—	—	0	1	0	—	— 4	— 20	— 21	— 4	—	—	—	—	— 3	— 2	— 1	1	0	0	2	2	1	--	—	—	—
„ 6	—	—	—	—	— 4	1	1	—	— 6	— 10	— 22	— 2	—	—	—	—	— 4	— 2	0	0	0	2	2	5	— 1	—	—	—	—
„ 7	—	—	—	—	— 6	—	6	—	— 4	— 7	defect	— 2	—	—	—	—	— 4	— 6	0	0	0	0	0	— 1	0	—	—	—	—
„ 9	—	—	—	—	— 2	—	4	0	— 2	0	*27*	— 4	—	—	—	—	— 4	— 5	— 3	— 1	— 2	0	0	0	1	—	—	—	—
„ 11	—	—	—	—	— 2	—	4	0	0	— 1	— 1	— 1	—	—	—	—	— 3	— 6	0	0	— 2	0	0	1	0	—	—	—	—
„ 13	—	—	—	—	— 2	1	2	0	0	— 2	+ 4	— 2	—	—	—	—	— 2	— 5	0	— 2	— 2	1	0	2	0	—	—	—	—
„ 14	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	+ 6	— 1	—	—	—	—	— 3	— 4	0	— 2	— 2	0	0	1	1	—	—	—	—
„ 15	—	—	—	—	0	0	defect	0	0	0	defect	0	—	—	—	—	— 2	— 2	0	— 1	— 2	2	2	1	1	—	—	—	—
Gemiddeld	—	—	—	—	0	0	—	0	0	0	—	0	—	—	—	—	— 2	— 3	0	— 2	— 2	1	1	1	1	—	—	—	—
Totaal gemiddeld	**—**		**—**		**0**		**0**		**0**		**0**		**—**		**—**		**— 2**	**— 1,5**		**— 2**		**1**		**1**		**—**		**—**	

Tabel C.

E.K. in 0,000 01 Volt van elementen, welker eene pool bestond uit een amalgaam, dat 10 gew. % (= 25,4 At. %) Zn bevatte, en welker andere pool was samengesteld uit een amalgaam met de aangegeven At. % Zn. De waarden worden positief gerekend, als het 10 gew. %-amalgaam de positieve pool vormde.

Temperatuur 0,2°. *(De cursief gedrukte cijfers geven de nummers der cellen aan).*

DATUM.	7,3 At. %.		10,0 At. %.		25,4 At. %.		43,3 At. %.		56,7 At. %.		68,2 At. %.		69,0 At. %.		73,3 At. %.		75,4 At. %.	82,1 At. %.		87,7 At. %.		92,5 At. %.		96,5 At. %.		98,3 At. %.		99,4 At. %.	
	71	*72*	*73*	*74*	*41*	*2*	*43*	*44*	*45*	*46*	*27*	*28*	*63*	*64*	*65*	*66*	*30*	*51*	*52*	*33*	*53*	*15*	*16*	*17*	*18*	*67*	*68*	*69*	*70*
1910.																													
Febr. 25	—	—	—	—	0	—8	—8	—6	—6	—10	—7	—9	—	—	—	—	64	70	40	64	71	63	64	68	61	—	—	—	—
„ 26	—	—	—	—	—1	—1	—4	—2	—2	—5	4	1	—	—	—	—	75	79	73	73	78	74	75	77	62	—	—	—	—
„ 27	—	—	—	—	0	0	—3	—2	—3	—2	9	8	—	—	—	—	81	83	82	81	81	81	81	80	74	—	—	—	—
„ 28	—	—	—	—	0	0	—2	—1	—2	—1	9	10	—	—	—	—	82	83	82	82	83	82	82	82	74	—	—	—	—
Maart 1	—	—	—	—	0	0	0	—1	0	0	10	10	—	—	—	—	83	85	83	83	90	83	84	84	79	—	—	—	—
„ 2	—	—	—	—	0	0	0	—2	0	0	10	10	—	—	—	—	82	84	83	83	89	83	83	84	82	—	—	—	—
„ 3	—	—	—	—	0	—1	—1	—3	0	—1	9	8	—	—	—	—	82	85	85	84	84	83	84	84	82	—	—	—	—
„ 4	—	—	—	—	0	0	—1	—3	0	—1	9	9	—	—	—	—	81	83	83	81	82	82	82	82	80	—	—	—	—
„ 5	—	—	—	—	0	0	—1	—5	—2	—1	7	6	—	—	—	—	80	81	81	80	82	81	82	82	79	—	—	—	—
„ 7	—	—	—	—	—1	—1	—1	—6	0	—1	9	7	—	—	—	—	80	83	82	80	83	82	82	83	78	—	—	—	—
„ 8	—	—	—	—	0	0	0	defect	1	—1	11	11	—	—	—	—	84	85	85	84	87	84	85	84	83	—	—	—	—
„ 9	—	—	—	—	—1	—1	—1	—	0	—1	8	7	—	—	—	—	82	83	83	81	84	83	84	84	79	—	—	—	—
„ 10	—	—	—	—	—1	0	0	—	1	0	10	7	—	—	—	—	83	85	84	83	84	84	84	84	81	—	—	—	—
„ 11	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	14	15	4	2	9	7	85	85	—	—	—	—	—	84	85	58	57	62	56
„ 12	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	10	11	2	1	8	7	82	82	—	—	—	—	—	82	82	59	58	63	60
„ 13	2	0	—	—	0	—	—	—	—	—	11	11	14	5	27	15	84	85	—	—	—	—	—	82	83	71	71	74	70
„ 14	1	—1	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	15	13	34	29	84	84	—	—	—	—	—	83	84	66	78	81	81
„ 15	—2	—1	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	12	12	50	44	84	84	—	—	—	—	—	84	84	79	79	83	82
„ 16	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	10	11	67	59	83	84	—	—	—	—	—	83	84	81	80	84	83
„ 17	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	9	9	7	7	81	75	84	84	—	—	—	—	—	84	84	81	81	84	84
„ 18	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	8	9	85	84	84	85	—	—	—	—	—	84	84	82	81	83	83
„ 19	0	0	—	—	0	—	—	—	—	—	12	12	9	9	87	86	83	84	—	—	—	—	—	83	84	82	81	84	83
„ 20	0	0	—1	1	0	—	—	—	—	—	12	12	9	9	86	85	84	84	—	—	—	—	—	84	87	81	82	84	83
„ 22	0	0	—1	1	0	—	—	—	—	—	9	8	9	10	88	87	82	85	—	—	—	—	—	84	80	83	83	84	83
„ 23	1	1	—1	1	—1	—	—	—	—	—	11	10	9	9	88	86	84	85	—	—	—	—	—	84	82	82	82	83	83
„ 24	0	1	2	2	0	—	—	—	—	—	11	10	9	9	88	86	84	85	—	—	—	—	—	85	82	83	82	83	82
„ 25	0	0	1	0	0	—	—	—	—	—	12	11	9	9	88	86	85	86	—	—	—	—	—	85	84	83	82	83	82
„ 26	0	0	1	0	0	—	—	—	—	—	13	12	9	9	87	86	84	85	—	—	—	—	—	84	84	82	82	82	82
Gemiddeld	0	0	1	1	0	0	—1	—	0	—1	11	11	9	9	87	86	84	84	83	82	84	83	83	83	83	82	82	83	83
Totaal gemiddeld	**0**		**1**		**0**		**—1**		**—0,5**		**11**		**9**		**86,5**		**84**	**83,5**		**83**		**83**		**83**		**82**		**83**	