



Thermodynamica van het Weston-normaalelement

<https://hdl.handle.net/1874/259726>

A^{no} 192

Phys 6 Juli 1915

THERMODYNAMICA VAN HET
WESTON-NORMAALELEMENT

W. D. HELDERMAN

THERMODYNAMICA VAN HET
WESTON-NORMAALELEMENT

Diss Utrecht 1915

THERMODYNAMICA VAN HET WESTON-NORMAALELEMENT

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. SNELLEN JR.
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEES-
KUNDE VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-
DEDIGEN OP DINSDAG 6 JULI 1915 DES NAMIDDAGS
TE 4 UUR DOOR

WILLEM DERK HELDERMAN
GEBOREN TE DEVENTER



A. H. KRUYT
AMSTERDAM

AAN
MIJNE OUDERS EN MIJNE
AANSTAANDE VROUW

Bij het verlaten der Hoogeschool is het mij een aangename taak, U, Hoogleraren van de Philosophische Faculteit der Rijks-Universiteit te Utrecht, dank te zeggen voor het onderwijs, van U genoten.

U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte promotor, zij een bijzonder woord van dank gewijd.

De leiding en steun, die ik steeds van U heb mogen ontvangen, de belangstelling, die Gij steeds in mijn werk hebt getoond, zullen mij altijd met dankbaarheid blijven vervullen.

Dat ik als Uw particulier-assistent heb werkzaam mogen zijn, beschouw ik als een groot voorrecht.

Ontvangt ook Gij, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, mijn hartelijken dank voor het onderricht, dat ik van U heb mogen ontvangen. De korte tijd, gedurende welken ik Uw assistent ben geweest, zal mij steeds in dankbare herinnering blijven.

INHOUD

	Bladz.
HOOFDSTUK I. Inleiding	1
HOOFDSTUK II. Stand van het Vraagstuk.	3
HOOFDSTUK III. De gebruikte materialen	21
1. Het kadmiumsulfaat.	
a. $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$	21
b. Anhydrisch CdSO_4	23
2. Het Kwik	23
3. Het Kadmium-amalgaam.	23
4. Het Mercurosulfaat	24
HOOFDSTUK IV. De electrische metingen	25
A. De gebruikte apparaten	25
1. De WESTON-elementen	25
2. De Thermostaat.	26
3. De Thermometers	29
4. De Weerstandsbanken	29
5. De Galvanometer	29
B. E. M. K. en Temperatuur-coëfficiënt van het WESTON-element.	30
C. Berekening der chemische energie van het WESTON-normaalement bij $18^\circ.0$ uit electrische metingen	31

	Blz.
HOOFDSTUK V. Berekening der chemische energie van het WESTON-normaalement uit calorische gegevens I	36
A. Electriscbe bepalingen	37
1. De warmtehoeveelheid, benooidgd voor het onttrekken van 1 gram-atoom kadmium aan een onbegrensde hoeveelheid 8 gew. proc. amalgaam	37
2. Het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat . . .	41
B. Calorimetriscbe bepalingen	49
I. De calorimeter-inrichting	49
a. De calorimeter	49
b. De thermometers	51
II. De voorproeven	52
III. De definitieve proeven	58
a. De oploswarmte $\text{CdSO}_4 - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$	58
b. De oploswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$	59
c. De verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$	60
d. De verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 440.61 \text{H}_2\text{O}$	62
HOOFDSTUK VI. Berekening der chemische energie van het WESTON-normaalement uit calorische gegevens II	64

HOOFDSTUK VII. Contrôle op eenige der boven be- paalde electriche en calorische grootheden	66
HOOFDSTUK VIII. Vergelijking van de langs verschil- lende wegen gevonden waarden van $(E_c)_{18^{\circ}.0}$ van het WESTON-element	70
SAMENVATTING	73

LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN.

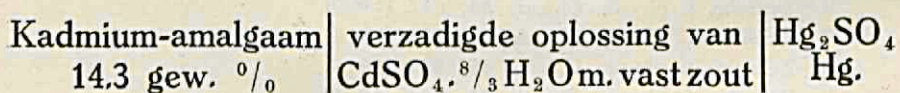
Atoomgewicht van Zuurstof	:	O = 16.00
" " " Zwavel	:	S = 32.07
" " " Waterstof	:	H = 1.008
" " " Kadmium	:	Cd = 112.40
" " " Kalium	:	K = 39.10
" " " Chloor	:	Cl = 35.46
Soortelijke warmte van Koper	:	0.09
" " " Glas	:	0.20
" " " Kwik	:	0.033
Waarde der Watt-secunde:		0.2389 gr. cal.
" van F	:	96494 Coulombs
E. M. K. van het WESTON-element met vaste phase bij 20°.0		1.0183 Volt
E. M. K. van het CLARK-element bij 15°.0		1.4325 Volt
Oplosbaarheid van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ bij 18°.0 in water: 43.29 gr. CdSO_4 anhydr. in 100 gr. oplossing.		

HOOFDSTUK I

INLEIDING

De groote behoefte, die er steeds heeft bestaan aan een element met constante en reproduceerbare electromotorische kracht (E. M. K.), heeft aan vele galvanische combinaties het leven geschonken. Verreweg de meeste daarvan hebben echter niet aan het beoogde doel beantwoord. Het is de groote verdienste geweest van LATIMER CLARK ¹⁾, dat hij een cel heeft geconstrueerd, die zeer goed aan bovengenoemde eischen voldeed.

Het CLARK-normaalelement, zooals het in zijn verschillende vormen tegenwoordig wordt gebruikt, zou inderdaad uitstekend als standaardelement kunnen worden aangewend, hadde het niet één bezwaar: zijn grooten temperatuur-coëfficiënt, die het gebruik van een nauwkeurig geregelden thermostat steeds noodig maakt. Uit de veelvuldige pogingen, speciaal aangewend in de *Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg*, een combinatie samen te stellen, die alle voordeelen van de CLARK-cel, maar een zoo klein mogelijken temperatuur-coëfficiënt bezat, is het WESTON- of Kadmium-normaalelement ontstaan, samengesteld volgens het schema:



¹⁾ Phil. Trans. London 164, 1 (1874).

Dit element is zeer constant, wat betreft zijn E. M. K.; het is uitstekend reproduceerbaar, mits men de voorschriften, voor de samenstelling opgegeven, nauwlettend opvolgt; bovendien bezit deze cel een zoo geringen temperatuur-coëfficiënt, dat men, waar het niet de uiterste nauwkeurigheid geldt, van een thermostaat niet gebruik behoeft te maken.

Het stroomleverend proces in deze cel is vijftien jaren geleden door COHEN ¹⁾ verklaard, die tevens uit de warmte-effecten der reacties, die daarbij een rol spelen, haar chemische energie heeft berekend.

Gelijk eenigen tijd geleden, naar aanleiding van een onderzoek van VON STEINWEHR ²⁾, door COHEN en HELDERMAN ³⁾ reeds werd opgemerkt, is een nieuw en volledig onderzoek der thermodynamica van het WESTON-element noodig geworden, daar niet slechts ons inzicht in het electromotorisch gedrag der kadmium-amalgamen sinds COHEN's eerste publikatie een geheel ander is geworden, dank zij de uitvoerige studie van BIJL ⁴⁾, maar bovendien twijfel is gerezen aan de juistheid der calorische gegevens, toenmaals gebruikt. Immers, deze waren aan metingen van THOMSEN ⁵⁾ en aan die van HOLSBOER ⁶⁾ ontleend. Wat de eerstgenoemde betreft, worde opgemerkt, dat méér dan een onderzoek der laatste jaren heeft geleerd, dat herziening dier cijfers noodzakelijk moet worden geacht. Wat HOLSBOER's metingen aangaat, hieromtrent zijn wij van meening, dat de nieuwere hulpmiddelen der calorimetrie het bereiken van grooter nauwkeurigheid mogelijk maken.

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

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

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 287 (1915).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

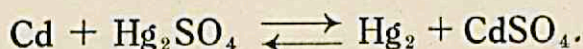
⁵⁾ Thermoch. Unters. 3, 285 (Leipzig 1883).

⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902).

HOOFDSTUK II

STAND VAN HET VRAAGSTUK

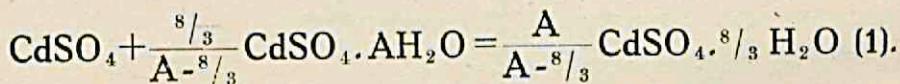
Oorspronkelijk stelde men, evenals van het CLARK-element ¹⁾ het reactie-mechanisme van de WESTON-cel voor door de vergelijking:



Dat dit schema niet met de werkelijkheid overeenkomt, is aangetoond door COHEN ²⁾, die het reactieverloop bij doorgang van 2 F aldus beschreef:

- a. Aan het kadmium-amalgaam wordt 1 gram-atoom kadmium onttrokken (warmte-effect W_1);
- b. Dit vrijgeworden kadmium verbindt zich met SO_4 van Hg_2SO_4 tot CdSO_4 (warmte-effect W_2);
- c. Het gevormde CdSO_4 onttrekt aan de verzadigde kadmiumsulfaatoplossing water en vormt $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, dat zich uit de verzadigde oplossing afzet (warmte-effect W_3).

Dit laatste proces vindt plaats volgens de vergelijking:



waarin A het aantal molen water voorstelt, dat zich

¹⁾ NERNST. Theor. Chemie. 3. Auflage, 644 (1900).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

naast 1 mol Cd SO_4 in de bij t^0 verzadigde oplossing bevindt.

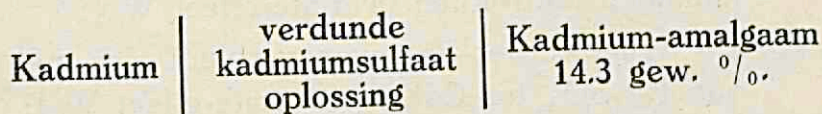
Telt men deze drie warmte-hoeveelheden bij elkaar op, dan moet haar som ons de chemische energie van het WESTON-element leveren.

Om nu de juistheid der bovenstaande voorstelling van het reactieverloop te bewijzen, heeft COHEN deze sommatie uitgevoerd en bovendien de chemische energie van het element berekend uit E. M. K. en temperatuur-coëfficiënt.

Deze berekeningen geschieden als volgt:

- a. De hoeveelheid warmte, welke benodigd is tot het onttrekken van 1 gram-atoom Cd aan eene onbegrensde hoeveelheid 14.3 gew. $\%$ amalgaam, werd door COHEN experimenteel bepaald.

Hiertoe werd een element geconstrueerd van het volgend schema:



Bij stroomdoorgang gaat in dit element kadmium van de Cd-electrode naar het amalgaam.

Bepaalt men van deze cel E. M. K. en temperatuur-coëfficiënt, dan kan men, gebruik makende van de vergelijking van GIBBS-v. HELMHOLTZ:

$$E_e = \frac{E_c}{nF} + T \frac{dE_e}{dT} \quad (2)$$

haar chemische energie berekenen.

In dit geval is deze grootheid de warmte-hoeveelheid, die optreedt, wanneer 1 gram-atoom kadmium oplost in het amalgaam, en deze waarde,

met tegengesteld teeken genomen, is juist de gezochte.

Als E. M. K. werd gevonden:

bij $0^{\circ}.0$: 0.05577 Volt,

bij $25^{\circ}.0$: 0.04993 „ .

Als temperatuur-coëfficiënt volgt hieruit:

$$\frac{dE}{dT} = -0.000233 \frac{\text{volt}}{\text{graad}},$$

zoodat de E. M. K. tusschen 0° en 25° zich als temperatuur-functie laat voorstellen door de vergelijking:

$$E_t = E_{25} + (25 - t) 0.000233. \quad (3)$$

Hieruit volgt nu:

$$(E_e)_{18^{\circ}.0} = 0.0515 \text{ Volt.}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0} = -0.000233 \frac{\text{volt}}{\text{graad}}.$$

Deze waarden, zoomede $T = 291$ in vergelijking (2) substitueerende, vindt men voor de chemische energie dezer cel bij $18^{\circ}.0$:

$$\begin{aligned} (E_c)_{18^{\circ}.0} &= 2 \times 96540 \times 0.2362 (0.0515 + 291 \times 0.000233) = \\ &= 5441 \text{ gram-calorieën.} \end{aligned}$$

Hierbij is gebruik gemaakt van de door JAHN ¹⁾ bepaalde waarde der Watt-secunde.

Het warmte-effect, dat optreedt, wanneer aan het 14.3 gew. $\%$ amalgaam 1 gram-atoom kadmium wordt onttrokken, is dus:

$$W_1 = -5441 \text{ gram-calorieën.}$$

¹⁾ Wied. Ann. N. F. 25, 49 (1885).

- b. Het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat is berekend uit de in de litteratuur voorkomende waarden.

De vormingswarmte van kadmiumsulfaat is bepaald door THOMSEN ¹⁾, die van mercurosulfaat door VARET ²⁾; ze bedragen resp. 219900 en 175000 gram-calorieën, zoodat haar verschil wordt:

$$219900 - 175000 = 44900 \text{ gram-calorieën.}$$

- c. Worden de systemen aan beide zijden van het gelijkteken van vergelijking (1) op pag. 3 in zooveel water opgelost, dat de eindconcentratie $\text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O}$ bedraagt, dan kan de warmtehoeveelheid W_3 op de volgende wijze worden berekend:

Uit de oplosbaarheidsbepalingen van MYLIUS en FUNK ³⁾ en uit die van KOHNSTAMM en COHEN ⁴⁾, die bijna identische waarden hebben opgeleverd, volgt, dat bij $18^\circ.0$

$$A = 15.17.$$

Door HOLSBOER ⁵⁾ zijn verder de volgende verdunningswarmten van kadmiumsulfaatoplossingen bepaald:

$\text{CdSO}_4 \cdot 13.6 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 30 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 1034$	gr.-calor.
$\text{CdSO}_4 \cdot 15.6 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 20.6 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 405$	"
$\text{CdSO}_4 \cdot 20.6 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 30.6 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 285$	"
$\text{CdSO}_4 \cdot 30.6 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 50.8 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 231$	"
$\text{CdSO}_4 \cdot 50 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 220$	"
$\text{CdSO}_4 \cdot 100 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 171$	"
$\text{CdSO}_4 \cdot 200 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O}$	$= + 108$	"

¹⁾ Thermoch. Unters. 3, 284; 2, 245 (Leipzig 1882).

²⁾ Ann. de Chim. et de phys. (7) 8, 117 (1896).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 824 (1897).

⁴⁾ Wied. Ann. N.F. 65, 344 (1898).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902).

Door interpolatie werden hieruit berekend de verdunningswarmten:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 20.6 \text{H}_2\text{O} & = \frac{405}{5} 0.43 + 405 = + 440 & \\
 \text{CdSO}_4 \cdot 20.6 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 30.6 \text{H}_2\text{O} & = & + 285 \\
 \text{CdSO}_4 \cdot 30.6 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 50 \text{H}_2\text{O} & = & + 222 \\
 \text{CdSO}_4 \cdot 50 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O} & = & + 499 \\
 \hline
 \text{Verdunn.warmte} \quad \text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O} & = & + 1446
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array}} \right\} \text{gram-calorieën.}$$

THOMSEN ¹⁾ heeft de oploswarmten bepaald van CdSO_4 anhydr. en $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ tot $\text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ en hiervoor gevonden, resp. + 10740 gram-calorieën en + 2660 gram-calorieën.

De warmtehoeveelheid W_3 wordt dus:

$$10740 + 0.212 \times 1446 - 1.212 \times 2660 = + 7822 \text{ gram-calorieën.}$$

Uit de bovenberekende waarden wordt ten slotte de chemische energie van het WESTON-element bij 18°.0 gevonden:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = -5441 + 44900 + 7822 = 47281 \text{ gram-calorieën.}$$

Uit de E.M.K. en den temperatuur-coëfficiënt werd de chemische energie aldus berekend:

De afhankelijkheid van E.M.K. en temperatuur is door JAEGER en WACHSMUTH ²⁾ neergelegd in de vergelijking:

$$E_t = 1.0186 - 0.000038(t-20) - 0.00000065(t-20)^2 \text{ Volt.} \quad (4)$$

Hieruit volgt:

$$(E_e)_{18^\circ.0} = 1.0186 \text{ Volt};$$

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_{18^\circ.0} = -0.0000354 \frac{\text{volt}}{\text{graad}};$$

¹⁾ Thermoch. Unters. 3, 201 (Leipzig 1882).

²⁾ Wied. Ann. N.F. 59, 575 (1896).

en dus

$$\begin{aligned} \left(E_c\right)_{18.0} &= 2 \times 0.2362 \times 96540 (1.0186 + \\ &+ 291 \times 0.0000354) = 46923 \text{ gram-calorieën.} \end{aligned}$$

In deze laatste berekening is bij COHEN een rekenfout ingeslopen (er staat 47880 calorieën), waarop reeds HULETT ¹⁾ attent heeft gemaakt. LEHFELDT ²⁾ en later POLLITZER ³⁾ wijzen er op, dat bij bovenstaande berekeningen gebruik is gemaakt van de door JAHN ⁴⁾ bepaalde waarde der Watt-secunde, die, naar nieuwere metingen, zeker te laag is. Voert men de nieuwere waarde in, dan valt de overeenstemming tusschen de electrisch en thermodynamisch bepaalde waarde weg, zoodat het vraagstuk nog niet tot oplossing is gekomen.

HULETT ⁵⁾ heeft, nadat BIJL's onderzoekingen ons een inzicht in het electromotorisch gedrag der kadmium-amalgamen hadden gegeven, het vraagstuk opnieuw ter hand genomen en wijst erop, dat COHEN bij de bepaling van de warmtehoeveelheid, welke optreedt, wanneer aan het amalgaam 1 gram-atoom kadmium wordt onttrokken, gebruik heeft gemaakt van cellen (zie pag. 4), welke amalgaam met 14.3 gew. % kadmium bevatten.

Uit de onderzoekingen van BIJL ⁶⁾ is echter gebleken, dat dit amalgaam beneden 25° een twee phasensysteem zeker niet meer is, wat, bij het meten van E. M. K. en temperatuur-coëfficiënt van een element, geconstrueerd met dit amalgaam, fouten zou kunnen opleveren.

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

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 745 (1903).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 748 (1910).

⁴⁾ Wied. Ann. N.F. 25, 49 (1885); Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 385 (1898).

⁵⁾ Trans. Americ. Electrochem. Soc. 15, 435 (1909).

⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

Ten einde deze moeilijkheden te voorkomen, heeft HULETT ¹⁾ amalgamen gebruikt met $12\frac{1}{2}$ en 10 gew. % kadmium, en vindt dan voor de afhankelijkheid van E. M. K. en temperatuur zijner cellen met 10 gew. % amalgaam:

$$E_t = 0.05047 - 0.0002437 (t-25) \quad (5).$$

Met behulp van vergelijking (5) de chemische energie zijner cellen berekenend, komt hij tot het volgende resultaat:

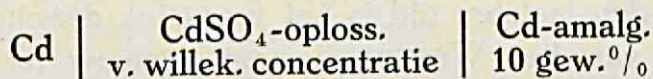
$$\left(E_e\right)_{18^{\circ}.0} = 0,05217 \text{ Volt};$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0} = -0.0002437 \frac{\text{volt}}{\text{graad}};$$

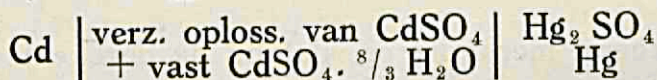
$$\left(E_c\right)_{18^{\circ}.0} = (0.05217 + 291 \times 0.0002437) 46092 = 5674 \text{ gram-calorieën.}$$

De door COHEN ²⁾ bepaalde warmtehoeveelheid W_1 , dient dus te worden vervangen door de waarde $W_1 = -5674$ gram-calorieën.

Om nu aan de complicaties met het amalgaam te ontkomen, stelt HULETT zich een WESTON-cel voor, gecombineerd met een element van de samenstelling:



Worden de amalgaam-polen dezer elementen verbonden, dan krijgt men zodoende de combinatie:



E. M. K. en temperatuur-coëfficiënt dezer cel zijn de som der corresponderende grootheden van de samen-

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

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

stellende cellen. Uitgaande van de door WOLFF¹⁾ opgestelde temperatuurformule van het kadmium-element:

$$E_t = 1.0184 - 0.00004075 (t-20) - 0.000000944 (t-20)^2 + 0.0000000098 (t-20)^3 \quad (6),$$

en van de door hemzelf bepaalde temperatuurformule, die vergel. 5 (pag. 9) weergeeft, vindt hij:

$$(E_e)_{18.0} = 1.0185 + 0.052176 = 1.07067 \text{ Volt},$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0} = -0.000036866 - 0.0002437 = -0.0002806 \frac{\text{volt}}{\text{graad}},$$

en dus voor de chemische energie dezer cel:

$$(E_c)_{18.0} = (1.07067 + 291 \times 0.0002806) \times 2 \times 23046 = 53113 \text{ gram-calorieën}.$$

Met behulp der calorimetrische waarden, die in de litteratuur voorkomen, vindt hij hiervoor 52722 gram-calorieën.

De overeenstemming tusschen beide waarden is hier niet beter, dan vroeger door COHEN is gevonden.

In den laatsten tijd is het vraagstuk der chemische energie van het WESTON-element opnieuw ter sprake gebracht door VON STEINWEHR²⁾, naar aanleiding van zijn bepaling van de theoretische oploswarmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$.

Allereerst merkt hij op, dat bij de berekening van de chemische energie uit E. M. K. en temperatuur-coëfficiënt, de nieuwste waarden van de Watt-secunde

¹⁾ Bull. of the Bureau of Standards, Washington 5, 309 (1908).

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

en van F, welke resp. 0.2389 en 96494 ¹⁾ zijn, moeten worden ingevoerd.

Wat nu de berekening van $(E_c)_{18^{\circ}.0}$ uit calorische grootheden betreft, zij het volgende opgemerkt:

Het verschil der vormingswarmten van kadmium-sulfaat en mercuriosulfaat wordt, als ook te voren steeds werd gedaan, door VON STEINWEHR berekend uit de door THOMSEN ²⁾ en VARET ³⁾ bepaalde vormingswarmten dezer zouten.

Het warmte-effect W_3 (zie pag. 3) bepaalt VON STEINWEHR op eenigszins andere wijze, dan vroeger door COHEN is geschied.

Hij redeneert hierbij als volgt:

Men kan zich het proces zóó voorstellen, dat eerst aan een onbegrensde hoeveelheid bij t^0 verzadigde oplossing $\frac{8}{3}$ mol water worden onttrokken. Hierbij treedt een

warmte-effect $-\frac{8}{3} \frac{dQ_i}{dm}$ op, waarin $m = \frac{\text{aantal molen water}}{1 \text{ mol anhydriede}}$ de verdunning van de oplossing, Q_i de integrale oploswarmte voorstelt, d. i. de oploswarmte van 1 mol hydraat in $m-c$ molen H_2O . Hierin beteekent c het aantal molen water, dat naast 1 mol anhydrisch zout in het vaste, kristalwaterhoudende zout voorkomt.

$\frac{dQ_i}{dm}$ is dus de differentieele verdunningswarmte in gram-calorieën, d. w. z. het warmte-effect, dat optreedt, wanneer 1 mol water wordt toegevoegd aan een onbegrensde hoeveelheid oplossing van bovengenoemde samenstelling.

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenk. 33, 364 (1913).

²⁾ Thermoch. Unters. 3, 275 en 2, 245 (Leipzig 1882).

³⁾ Ann. de Chim. et de phys. (7) 8, 79 (1896).

Vervolgens stelt hij zich voor, dat bovengenoemde $\frac{8}{3}$ mol water zich verbinden met 1 mol anhydrisch zout. De hierbij optredende hydratatie-warmte zij $+H$.

Ten slotte kristalliseeren uit een onbegrensde hoeveelheid bij t^0 verzadigde oplossing $\frac{\frac{8}{3}}{m - \frac{8}{3}}$ mol hydraat uit, hetgeen een warmte-effect van $-\frac{\frac{8}{3}}{m - \frac{8}{3}} \frac{dq}{dh}$ vertegenwoordigt. Hierin is $\frac{dq}{dh}$ de differentieele oploswarmte, d.w.z. de oploswarmte bij het oplossen van 1 mol hydraat in een onbegrensde hoeveelheid der genoemde oplossing.

Is deze oplossing verzadigd, dan stelt $\frac{dq}{dh}$ de theoretische oploswarmte voor.

De som dezer drie warmtehoeveelheden levert ons W_3 .

De hydratatie-warmte H is door THOMSEN ¹⁾ gelijk 8080 gr. calorieën gevonden.

$\frac{dQ_i}{dm}$ en $\frac{dq}{dh}$ heeft v. STEINWEHR ²⁾ zelf bepaald en daarvoor $+162.8$ resp. -967 gr.-calorieën gevonden. De totale warmtehoeveelheid W_3 wordt dus gelijk aan

$$+H - \frac{8}{3} \frac{dQ_i}{dm} - \frac{\frac{8}{3}}{m - \frac{8}{3}} \frac{dq}{dh} = 8080 - 434.7 + 206.6 = +7852 \text{ gr.-cal.}$$

Ter berekening van het warmte-effect W_1 , dat het onttrekken van 1 mol kadmium aan een onbegrensde hoeveelheid amalgaam begeleidt, wordt hier weer gebruik gemaakt van de oude metingen van COHEN ³⁾, waarbij echter de nieuwe waarden van F en van de Watt-secunde dienst doen.

¹⁾ Thermoch. Unters. 3, 284 (Leipzig 1883.)

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

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

Op deze wijze vindt men $W_1 = -5500$ gr.-calorieën.
Abusievelijk wordt in de verhandeling de waarde
— 5551 gram-calorieën opgegeven, hetgeen op een reken-
fout berust.

De totale chemische energie van het WESTON-element
berekent VON STEINWEHR ten slotte, gebruik makende
van de bovengevonden waarden, op:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = +44900 + 7852 - 5500 = 47252 \text{ gr.-calorieën.}$$

Voert men in de oorspronkelijke berekening van
COHEN de tegenwoordig gebruikelijke waarde van de
Watt-secunde en van F in, dan verandert de door hem
langs thermodynamischen weg berekende chemische
energie van de WESTON-cel bij $18^{\circ}.0$ in

$$-5500 + (219900 - 175000) + 7822 = 47222 \text{ gram-calorieën.}$$

Ten einde nu verder de chemische energie uit E. M. K.
en temperatuur-coëfficiënt te berekenen, maakt VON
STEINWEHR gebruik zoowel van de temperatuur-formule
van JAEGER en WACHSMUTH, als van die, welke door
WOLFF is opgesteld.

Deze luiden resp.:

$$E_t = E_{20} - 0.000038 (t-20) - 0.00000065 (t-20)^2 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{en} \\ E_t = E_{20} - 0.0000406 (t-20) - 0.00000095 (t-20)^2 + \\ + 0.00000001 (t-20)^3. \end{aligned} \quad (8)$$

Voor E_{20} wordt de nieuwste waarde 1.01830 Volt
genomen. Gebruik makende van deze waarde, wordt uit
vergelijking (7) afgeleid:

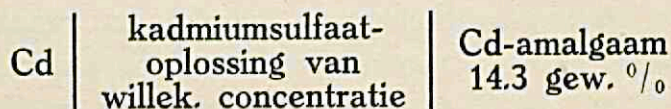
$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = 47427 \text{ gram-calorieën}$$

en uit vergelijking (8):

$$\left(E_c\right)_{18^{\circ}.0} = 47447 \text{ gram-calorieën. } ^1)$$

De overeenstemming tusschen de langs electrischen weg berekende, en de uit calorische grootheden door VON STEINWEHR en door COHEN bepaalde $\left(E_c\right)_{18^{\circ}.0}$ (het verschil bedraagt 175 gr.-caloriën, resp. 205 gr.-calorieën) schijnt zeer bevredigend.

Toch is deze overeenstemming slechts een toevallige, zooals COHEN en HELDERMAN²⁾ hebben aangetoond. In de eerste plaats heeft, zooals reeds boven werd opgemerkt, VON STEINWEHR het warmte-effect, dat intreedt, wanneer aan het kadmium-amalgaam in het WESTON-element 1 gram-atoom kadmium wordt onttrokken, berekend uit electrische metingen, vroeger door COHEN³⁾ uitgevoerd aan een cel van de samenstelling:



HULETT⁴⁾ heeft echter reeds eenige jaren geleden er op gewezen, dat deze berekening van het bedoelde warmte-effect uit metingen, aan dit element uitgevoerd, niet geoorloofd is.

Bij 0° (zie pag. 5), eene der temperaturen, welke in de beschouwingen van COHEN en in die van VON STEINWEHR

¹⁾ V. STEINWEHR gebruikt abusievelijk verg. (8); de eindformule, door WOLFF gegeven, luidt:

$E_t = E_{20} - 0.00004075(t-20) - 0.000000944(t-20)^2 + 0.0000000098(t-20)^3.$

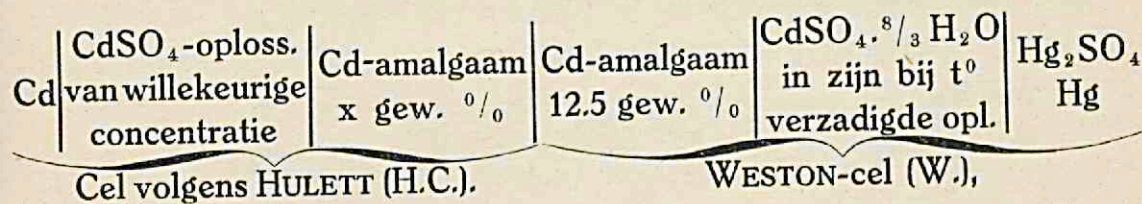
²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 287 (1915); Chem. Weekbl. 31, 740 (1914).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

⁴⁾ Trans. Americ. Electrochem. Soc. 15, 435 (1909).

een rol heeft gespeeld, is het aanwezige amalgaam volgens BIJL's¹⁾ onderzoekingen zeker niet een tweefasensysteem.

Stelt men zich een element voor, van de samenstelling:



dan moet, wanneer men de chemische energie (bij t⁰) berekent, deze *onafhankelijk* zijn van de waarde van x, indien het amalgaam van x gew. % zich electromotorisch gedraagt, als dat van 12.5 gew. %.

Deze berekening is uitgevoerd voor x = 14.3, x = 12¹/₂ en x = 10.

De volgende gegevens liggen er aan ten grondslag:

$$x = 14.3 \text{ gew. \% Cd.}$$

$$(E_e)^{18^{\circ}.0}_{W.} = 1.018374 \text{ Volt (volgens VON STEINWEHR). } ^3)$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)^{18^{\circ}.0}_{W.} = -0.0000354 \text{ (volgens JAEGER en WACHSMUTH). } ^4)$$

$$(E_e)^{18^{\circ}.0}_{H.C.} = 0.0515 \text{ Volt (ERNST COHEN } ^5), \text{ VON STEINWEHR } ^6)$$

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

²⁾ Trans. Americ. Electrochem. Soc. 15, 435 (1909).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914).

⁴⁾ Wied. Ann. N. F. 59, 575 (1896).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914).

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{H.C.}^{18^{\circ}.0} = -0.000233 \text{ (dezelfden).}$$

Men vindt hieruit voor de chemische energie bij $18^{\circ}.0$ der geheele cel:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = (1.069874 + 291 \times 0.0002684) \times 46105 = 52927 \text{ gr.-calorieën.}$$

$$x = 12.5 \text{ gew. } \% \text{ Cd.}$$

$$(E_e)_{W.}^{18^{\circ}.0} = 1.018374 \text{ Volt (volgens v. STEINWEHR } ^1 \text{)}. \quad 471$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{W.}^{18^{\circ}.0} = -0.0000354 \text{ (volgens JAEGER en WACHSMUTH } ^2 \text{)}.$$

$$(E_e)_{H.C.}^{18^{\circ}.0} = 0.052238 \text{ (volgens HULETT } ^3 \text{)}.$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{H.C.}^{18^{\circ}.0} = -0.000244 \text{ (volgens HULETT } ^3 \text{)},$$

waaruit we vinden:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = (1.07061 + 291 \times 0.0002794) \times 46105 = 53109 \text{ gr.-calorieën.}$$

$$x = 10 \text{ gew. } \% \text{ Cd.}$$

$$(E_e)_{W.}^{18^{\circ}.0} = 1.018374 \text{ (volgens v. STEINWEHR } ^1 \text{)}.$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{W.}^{18^{\circ}.0} = -0.0000354 \text{ (volgens JAEGER en WACHSMUTH } ^2 \text{)},$$

$$(E_e)_{H.C.}^{18^{\circ}.0} = 0.05217 \text{ (volgens HULETT } ^3 \text{)}.$$

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 88, 229 (1914).

²⁾ Wied. Ann. N. F. 59, 575 (1896)

³⁾ Trans. Americ. Electroch. Soc. 15, 435 (1909).

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{H.C.}^{18^{\circ}.0} = - 0.0002437 \text{ (volgens HULETT } ^1 \text{)}.$$

Hieruit vindt men:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = (1.070544 + 291 \times 0.0002791) \times 46105 = 53102 \text{ gr.-calorieën.}$$

Met behulp der calorische cijfers van v. STEINWEHR vindt men voor de chemische energie der geheele cel bij $18^{\circ}.0$:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = 219900 - 175000 + 7852 = 52752 \text{ gram-calorieën.}$$

Tabel 1 geeft een overzicht der resultaten.

TABEL 1.

Chemische energie der WESTON-cel met Cd-electrode ($18^{\circ}.0$).

	Vershil
Berekend met behulp der H.C. met 14.3 gew. $\%$ amalgaam 52927 gr.cal.	175 gr.cal.
" " " " " " 12 $\frac{1}{2}$ gew. $\%$ amalgaam 53109 gr.cal.	357 "
" " " " " " 10 gew. $\%$ amalgaam 53102 gr.cal.	350 "
" uit calorische cijfers (COHEN en ook v. STEINWEHR) 52752 gr.cal.	

De tweede kolom bevat de waarden der verschillen tusschen de chemische energie, berekend uit de calorische en de elektrische metingen. Alleen die waarden van de

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

$(E_c)_{18.0}$, welke bepaald zijn met behulp der H.C., die 12.5 of 10 gew. % amalgaam bevatten, zijn *onafhankelijk* van de concentratie van het amalgaam, zooals de theorie dit verlangt.

Na deze uiteenzettingen laat de stand van het vraagstuk, zooals die bij den aanvang van ons onderzoek was, zich aldus beschrijven:

De chemische energie van de WESTON-cel bij 18.0 , bepaald langs electrischen weg met behulp der temperatuur-formule van JAEGER en WACHSMUTH en met de metingen van HULETT, is ongeveer 350 gram-calorieën hooger, dan die, welke men uit calorische gegevens (COHEN, v. STEINWEHR) berekent.

De volgende redenen kunnen van dit verschil een verklaring geven:

- 1°. Uit de onderzoekingen van ERNST COHEN, HELDERMAN en MOESVELD ¹⁾, is gebleken, dat kadmium, dat langs electrolytischen weg uit zijne oplossingen is neergeslagen, bij gewone temperatuur in metastabielen toestand verkeert. Zoo is het kadmium, dat in de H.C. de negatieve pool vormt, metastabiel (γ -kadmium). De warmte-effecten, die in de WESTON-cel met kadmium-electrode plaats vinden, hebben dus, voor zoover zij langs electrischen weg zijn bepaald (zie Tabel 1), betrekking op cellen, in welke γ -kadmium de negatieve pool vormt.
- 2°. Het cijfer voor het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercuriosulfaat is gebaseerd

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 419 (1913); 87, 409 (1914); 89, 493 (1915); Verslagen Kon. Ak. v. Wet. te Amsterdam 22, 1294 (1914); 23, 60 (1914).

op de door THOMSEN en door VARET bepaalde waarden.

THOMSEN, die de vormingswarmte van kadmiumsulfaat heeft gemeten, legt aan deze bepaling ten grondslag de oploswarmte van dit metaal in zoutzuur. Over het gebruikte materiaal zegt hij: „Das Metall wurde in Plattenform angewendet" ... m. a. w.: THOMSEN is uitgegaan van geheel ongedefinieerd kadmium, dat willekeurige en onbekende hoeveelheden van den α -, β -, en γ -vorm bevatte.

De door hem gevonden waarde der oploswarmte in zoutzuur moet dus als een geheel toevallige worden beschouwd en bijgevolg ook de daaruit afgeleide vormingswarmte van kadmiumsulfaat.

Bovendien bevat deze laatste grootheid ook nog de verbrandingswarmte van de zwavel, een getal, dat zeer onvoldoende bekend is. De waarden, door THOMSEN¹⁾ en BERTHELOT²⁾ hiervoor gevonden, verschillen niet minder dan ± 2000 gram-calorieën. Wat de vormingswarmte van mercurosulfaat betreft, hieromtrent zij nog het volgende opgemerkt: Deze calorische grootheid is door VARET bepaald langs een zeer ingewikkelden weg, waarbij verschillende andere vormingswarmten werden gebruikt. Bovendien geeft deze onderzoeker geen uitsluitsel omtrent de betrouwbaarheid zijner proeven, de nauwkeurigheid zijner thermometrie enz., redenen, waarom ook de vormingswarmte van mercurosulfaat als niet voldoende vaststaande kan worden beschouwd.

3°. Reeds op pag. 2 werden enkele redenen genoemd, die een geheel nieuw onderzoek wenschelijk deden

¹⁾ Thermoch. Unters. 2, 245 (Leipzig 1882).

²⁾ Thermochimie 2, 89 (Paris 1897).

schijnen. Hier moge er nog op worden gewezen, dat b.v. de *directe* bepaling der verdunningswarmte, die in het mechanisme der WESTON-cel een rol speelt (zie pag. 6) boven de *indirecte*, die men tot dusverre heeft gevolgd, de voorkeur verdient, daar zij ons in staat stelt, tal van kleine fouten te vermijden, die een interpolatie der experimenteel bepaalde grootheden met zich brengt.

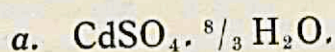
Het doel van het onderzoek, welks resultaten in de volgende bladzijden zijn neergelegd, kan dus worden omschreven als de bepaling der calorische en elektrische grootheden, die worden vereischt ter numerische berekening van de chemische energie van het WESTON-normalelement.

Als temperatuur, voor welke de berekening is uitgevoerd, werd $18^{\circ}.0$ C. gekozen.

HOOFDSTUK III

DE GEBRUIKTE MATERIALEN

1. Het kadmiumsulfaat.



Het voor de verschillende proeven gebruikte kadmiumsulfaat was een zuiver praeparaat van KAHLBAUM (zur Arsenbestimmung), dat in de meeste gevallen zonder verdere reiniging of voorbehandeling werd gebruikt. Vroegere onderzoeken hadden bewezen, dat dit praeparaat aan alle eischen voldoet, die voor het gebruik in het WESTON-element behooren te worden gesteld. Daar het, voor de bepaling voor de oploswarmte van dit zout, van groot belang is, dat het het juiste bedrag aan kristalwater bevat, werd het praeparaat geanalyseerd, ten einde dit laatste te bepalen. De analyse geschiedde op de wijze, als EULER ¹⁾ voor zinksulfaat heeft uitgewerkt. Dat zij ook in dit

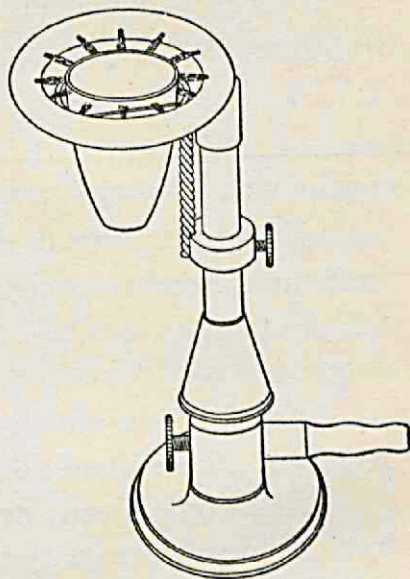


FIG. 1

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

geval betrouwbare resultaten levert, moge door hetgeen volgt, worden bewezen.

Een afgewogen hoeveelheid zout werd in een platina kroes, van een deksel voorzien, verwarmd op een ringbrander (Fig. 1), en wel zóó, dat alleen het bovenste deel van de kroes donker roodgloeiend werd, het onderste, waarin zich het zout bevond, echter niet. Het kadmiumsulfaat verloor op deze wijze zijn kristalwater, zonder zelf verder te worden ontleed en werd, zoodra het gewicht constant was geworden, als anhydrisch zout gewogen.¹⁾

Van het oorspronkelijk praeparaat werden aldus twee analyses gemaakt. Als voorbeeld volgen de gegevens eener volledige bepaling:

Gewicht kroes + kadmiumsulfaat	= 36.0007 gram.
" " leeg	= 19.8401 "
Gewicht kadmiumsulfaat	= 16.1606 gram.
Gew. kroes + anhydrisch zout na $\frac{3}{4}$ uur verhitten	= 32.9915 gr.
" " + " " $1\frac{1}{4}$ " "	= 32.9914 "
" " leeg	= 19.8401 "
Gewicht van het anhydrisch zout	= 13.1513 gr.

Voor het aantal moleculen water, dat op 1 mol kadmiumsulfaat voorkomt, vinden wij dus:

$$\text{CdSO}_4 : \text{H}_2\text{O} = \frac{13.1513}{208.47} : \frac{3.0093}{18.016} = 1 : 2.647.$$

Een tweede bepaling, uitgevoerd met 15.4645 gram zout, gaf als resultaat de samenstelling $\text{CdSO}_4 \cdot 2.650 \text{H}_2\text{O}$.

Het zout bleek dus eenigszins verweerd te zijn. Ten einde nu een praeparaat van de samenstelling $\text{CdSO}_4 \cdot 2.66 \text{H}_2\text{O}$ te verkrijgen, werd het sulfaat ge-

¹⁾ Vgl. COHEN en KOHNSTAMM, Wied. Ann. N.F. 65, 344 (1898);
VON STEINWEHR, Ann. der Physik 9, 1046 (1902).

durende eenigen tijd met zeer weinig water in een mortier samengewreven, daarna gebracht op een trechter volgens BUCHNER en met drogen aether gewasschen. Vervolgens werd het tusschen filtreerpapier aan de lucht gedroogd. Twee, na deze behandeling uitgevoerde, analyses gaven als samenstelling:

$\text{CdSO}_4 \cdot 2.663 \text{ H}_2\text{O}$ en $\text{CdSO}_4 \cdot 2.661 \text{ H}_2\text{O}$, terwijl theoretisch $\text{CdSO}_4 \cdot 2.666 \text{ H}_2\text{O}$ wordt vereischt.

Op bovenstaande wijze verkrijgt men dus een zout, dat, binnen de fouten der analyse, de vereischte samenstelling bezit.

b. Anhydrisch CdSO_4 .

Het anhydrisch kadmiumsulfaat, benoodigd voor de later te beschrijven bepalingen der oploswarmte, werd eveneens bereid door het waterhoudende zout op den ringbrander te verhitten tot constant gewicht, waarna het onmiddellijk in kleine kolfjes werd gebracht, die men dichtsmolt.

2. Het kwik.

Het gebruikte kwik werd gezuiverd door het eerst in fijne druppels in verdund salpeterzuur te doen vallen. Daarna werd het nog tweemaal onder verminderden druk gedestilleerd, waarbij een stroom lucht door een kapillair door het metaal werd gezogen, teneinde mogelijk aanwezige vreemde metalen te oxydeeren. ¹⁾

3. Het kadmium-amalgaam.

Aangewend werden amalgamen met $12\frac{1}{2}$ en 8 gewichtsprocent kadmium (d.w.z. $12\frac{1}{2}$ resp. 8 gram kadmium op 100 gram amalgaam).

¹⁾ HULETT en MINCHIN, Phys. Rev. 21, 388 (1905).

Meestal werden de amalgamen bereid door smelten van de berekende hoeveelheden kwik en zuiver kadmium („KAHLBAUM"), een enkele maal door electrolyse, waarbij een kadmiumstaaf als anode, kwik als kathode, en een kadmiumsulfaat-oplossing als electrolyt werd gebruikt.

De juiste concentratie verkrijgt men door een constanten stroom, welks sterkte met een WESTON-milliampèremeter werd gemeten, gedurende een berekenden tijd te doen doorgaan.

4. Het mercurosulfaat.

Dit werd langs electrolytischen weg bereid volgens de methode van HULETT ¹⁾ en WOLFF ²⁾, waarbij kwik als anode, zwavelzuur 1 : 6 als electrolyt en een platina-blik als kathode werden gebruikt. Het praeparaat werd van zuur bevrijd door zorgvuldig uitwasschen met absoluten alcohol en aether, waarna het in een goedsluitende flesch in het donker werd bewaard.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 485 (1904).

²⁾ Trans. Americ. Electrochem. Soc. 5, 49 (1904).

HOOFDSTUK IV

DE ELECTRISCHE METINGEN

A. De gebruikte apparaten.

1. De WESTON-elementen.

Bij de bepaling der E. M. K. bij verschillende temperaturen dienden als normalen twee kadmium-normaal-elementen, die reeds gedurende een jaar bij E. M. K. metingen waren gebruikt en die steeds in een thermostaat op $25^{\circ}.0$ werden gehouden. Van tijd tot tijd werden zij vergeleken met twee CLARK-cellen, die zich eveneens in denzelfden thermostaat bevonden.

De gevonden verhoudingen $\left(\frac{\text{CLARK}}{\text{WESTON}} \right)_{25^{\circ}.0}$ bleken te zijn:

10 Sept. 1914	1.3947
31 Oct. 1914	1.3948
17 Dec. 1914	1.3947
19 Jan. 1915	1.3947

Als eenheid bij alle metingen werd de waarde 1.0181 Volt aangenomen, zooals die zich uit de temperatuur-formule van het WESTON-element voor $25^{\circ}.0$ laat berekenen. Voor $20^{\circ}.0$ levert zij de waarde 1.0183, welke op het oogenblik als de meest waarschijnlijke moet worden

beschouwd. De temperatuur van 25° werd gekozen, omdat de beide, als normalen dienende, elementen amalgaampolen hadden met $12\frac{1}{2}\%$ kadmium en dit amalgaam bij 25° zeker een heterogeen systeem vormt.

2. De Thermostaat.

Hiervoor diende een inrichting, die reeds meermalen had dienst gedaan en steeds uitstekend had voldaan (fig. 2). In den langwerpigen, koperen bak A kunnen 24 elementen worden geplaatst. De positieve polen zijn alle verbonden met een dikken metaaldraad RR_1 , waaraan zich twaalf zijstukjes bevinden, die in afzonderlijke kwiknapjes zijn gedompeld. In elk daarvan steken twee koperdraden, die telkens met de positieve pool van een element verbonden zijn. De negatieve polen staan in verbinding met de kwiknapjes K_3, K_4 , waarvan aan elken kant van den thermostaat een rij van twaalf is opgesteld. De elementen hangen afzonderlijk aan koperen haken, die in den vorm van davids over den thermostaat heenreiken.

De napjes $K_3, K_4 \dots$ staan door middel van geïsoleerde draden $B_1, B_2 \dots$ in verbinding met kwiknapjes, die in twee rijen aan weerszijden van een met kwik gevulde goot HH zijn bevestigd. Door middel van een koperen haak C kunnen de napjes afzonderlijk met de goot in contact worden gebracht. Elk der korte zijwanden van den thermostaat wordt doorboord door een as, waarop een drievleugelige schroef is bevestigd. Op de assen, die door den wand van den thermostaat heengaan en waarop de schroeven zijn bevestigd, bevindt zich een kamrad (1), dat zijne beweging ontvangt van

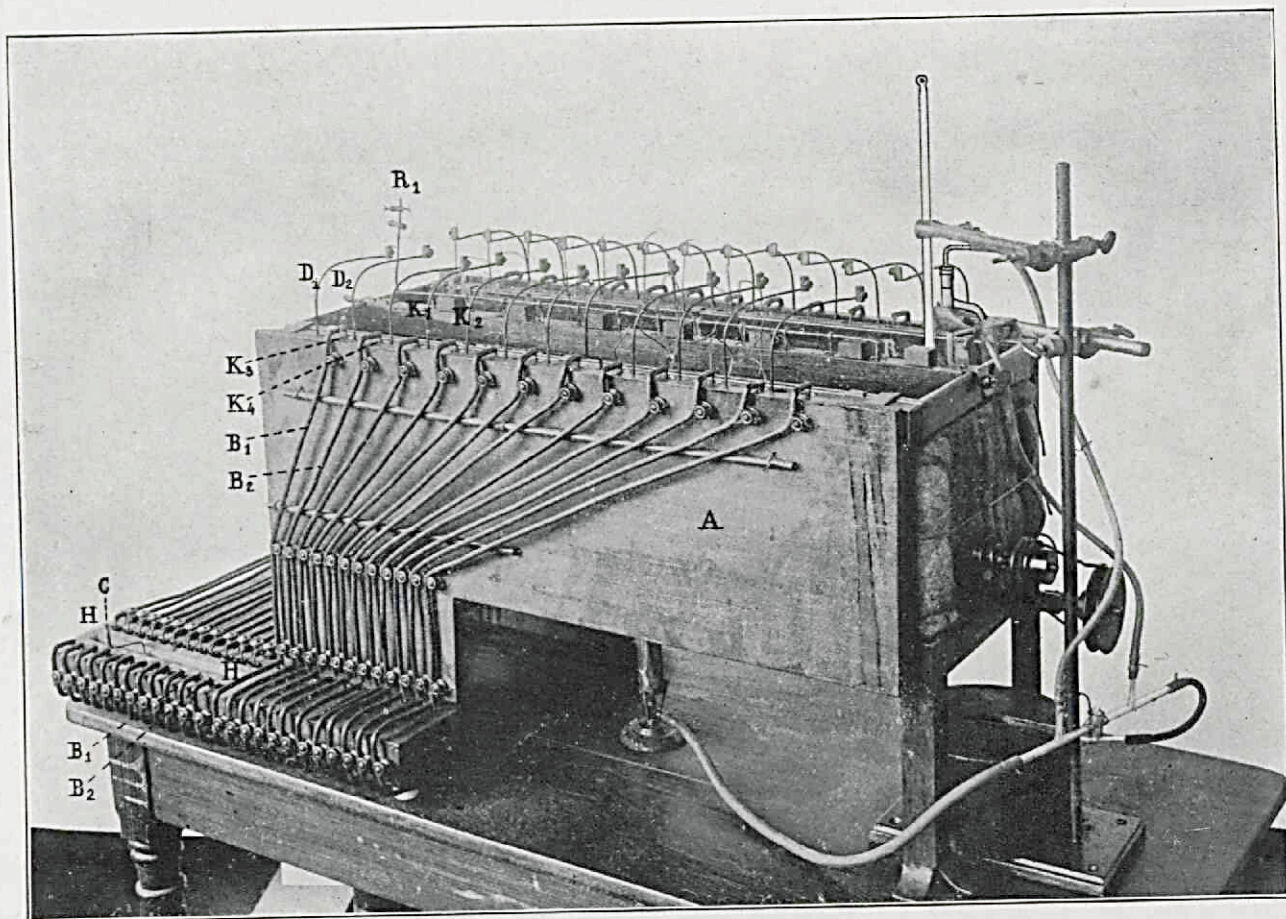


FIG. 2

een dergelijk rad (2), dat met het eerste door een rijwieltketting is verbonden. De raderen (2) zijn op een lange,

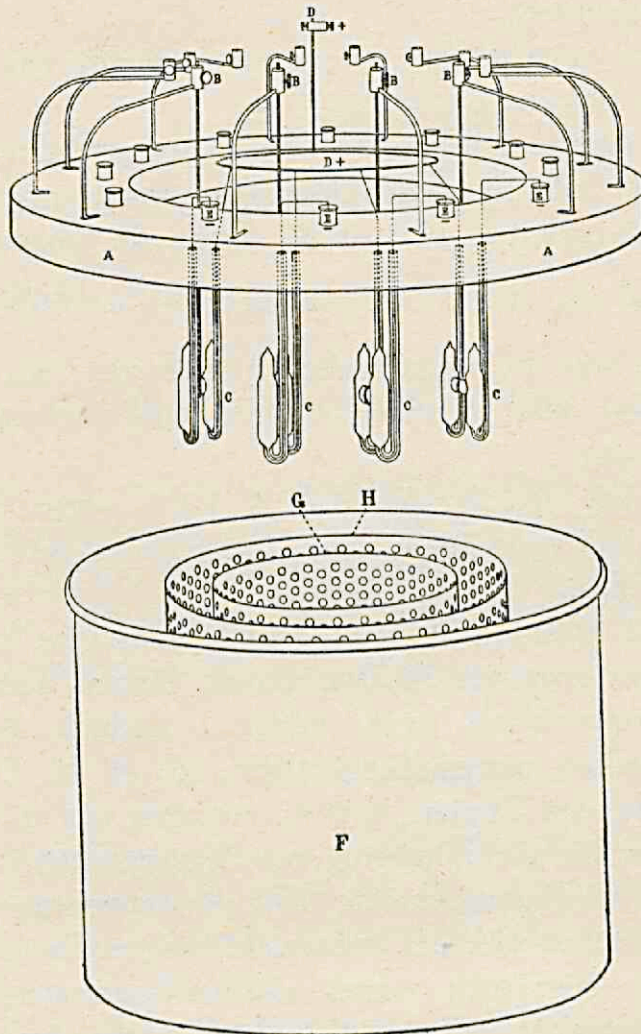


FIG. 3

gemeenschappelijke as bevestigd, die door een heetelucht-motor in draaiing wordt gebracht.

Wanneer nu de draad R_1 als positieve pool, de

goot HH als negatieve, in een schakeling volgens POGGEN-DORFF worden opgenomen, kan door middel van den haak C elk der elementen afzonderlijk in de combinatie worden gebracht.

Voor regeling der temperatuur diende een toluol-regulator volgens OSTWALD.

De temperatuur werd afgelezen op een thermometer, die in 0.05° was verdeeld. De temperatuurschommelingen bedroegen minder dan 0.03° . Daar de temperatuur-coëfficiënt der E. M. K. bij 18° slechts $-0.0000354 \frac{\text{volt}}{\text{graad}}$ bedraagt, zijn die schommelingen hier niet van eenige beteekenis, daar de nauwkeurigheid der metingen 0.02 millivolt was.

Bij het bepalen der E. M. K. bij 0° werd van een speciaal daarvoor ingerichten thermostaat gebruik gemaakt (Fig. 3).

Deze bestond uit een cylindervormigen, koperen bak F van ongeveer 20 liter inhoud. Binnen dezen bak waren concentrisch twee, verticaal staande, geperforeerde zinken platen aangebracht, G en H. Op den bak rustte een houten ring A, voorzien van davids B, welke dienden ter ophanging van de elementen C. Deze ring was zoo aangebracht, dat de elementen in de ruimte tusschen G en H kwamen te hangen. De positieve polen der elementen waren alle verbonden met den kopering ring D, terwijl de negatieve elk afzonderlijk met kwiknapjes E in contact stonden.

De binnenste en buitenste ruimte waren geheel met ijs gevuld, zoodat de cellen voortdurend in ijswater hingen, dat bovendien altijd zeer kleine stukjes ijs bevatte.

Eer de cellen werden onderzocht, waren ze te voren vijf dagen aldus op 0° gehouden. Behalve tijdens de metingen, werd het geheel voortdurend in een ijskast bewaard.

3. De Thermometers.

Alle gebruikte thermometers waren vergeleken met een in $\frac{1}{10}^{\circ}$ verdeelden thermometer, welke door de *Phys. Techn. Reichsanstalt* was geijkt.

4. De Weerstandsbanken.

Bij alle metingen werd gebruik gemaakt van twee weerstandsbanken, elk van 11111.11Ω (van de firma HARTMANN en BRAUN te Frankfurt a. M.), die met een door de *Reichsanstalt* in Charlottenburg geijkten normaalweerstand waren vergeleken.

5. De Galvanometer.

Als nulinstrument in de volgens POGGENDORFF opgestelde schakeling werd een spiegel-galvanometer gebruikt volgens DEPREZ-D'ARSONVAL, die naar JULIUS ¹⁾ trilvrij was opgehangen.

Een potentiaalverschil van 0.02 millivolt kon nog nauwkeurig worden afgelezen, door gebruik te maken van een schaal en kijker.

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenkunde 16, 267 (1896); Wied. Ann. N. F. 56, 151 (1895).

B. E. M. K. en Temperatuur-coëfficiënt van het WESTON-element.

Door de *Phys. Techn. Reichsanstalt* te Charlottenburg is uit een zeer groot aantal metingen een interpolatie-formule afgeleid, die het verband tusschen E.M.K. en temperatuur van WESTON-elementen aangeeft van 10° tot 30° .

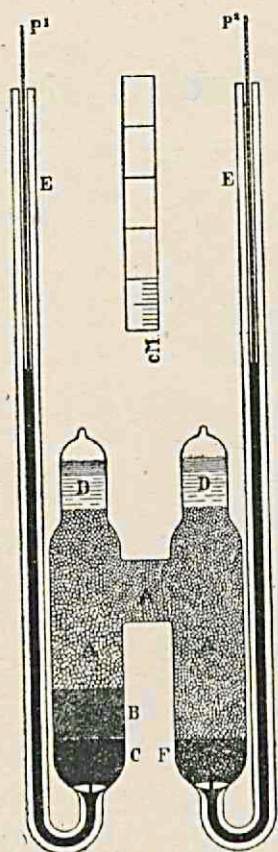
Daar dezemetingen echter zijn uitgevoerd aan elementen, die met $12\frac{1}{2}\%$ amalgaam waren geconstrueerd, en volgens BIJL's ¹⁾ onderzoekingen het $12\frac{1}{2}\%$ kadmium-amalgaam beneden $\pm 15^{\circ}$ een tweefasensysteem niet meer vormt, zou het zeer goed mogelijk kunnen zijn, dat elementen, die dit amalgaam bevatten, beneden die temperatuur afwijkingen vertoonden.

Daar men voor de later uit te voeren berekening der chemische energie van het WESTON-element uit E. M. K. en temperatuur-coëfficiënt, van bovengenoemde formule gebruik moet maken, was het wenschelijk het gedrag van elementen, welke met $12\frac{1}{2}\%$ en 8% amalgaam waren geconstrueerd, nog eens nader bij temperaturen beneden 25° te onderzoeken. Het laatstgenoemde amalgaam vormt zelfs bij 0° nog een tweefasensysteem.

Te dien einde werden 24 WESTON-elementen geconstrueerd, 12 met $12\frac{1}{2}\%$ en 12 met 8% amalgaam en deze bij 25° , 20° , 15° en 0° onderzocht. Deze elementen hadden den bekenden H-vorm (Fig. 4); de beenen A A waren van onderen met email-glas, waardoor een platinadraadje stak, dat aan den binnenkant spiraalvormig

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 641 (1902).

was opgerold, dichtgesmolten. Na de vulling werden de bovineinden der beide beenen afgesmolten.



coëfficiënt de chemische energie van de WESTON-cel bij 18.°0 berekenen. Uit de temperatuurformule van dit element, volgens JAEGER en WACHSMUTH: ¹⁾

$$E_t = 1.0183 - 0.000038 (t-20) - 0.00000065 (t-20)^2$$

volgt voor bovengenoemde grootheden bij 18°0:

$$(E_e)_{18^{\circ}.0} = 1.01837 \text{ Volt.}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0} = - 0.0000354 \frac{\text{volt}}{\text{graad}}.$$

Uit (2) volgt:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = nF \left\{ (E_e)_{18^{\circ}.0} - T \left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0} \right\} \quad (9)$$

Hierin de waarden van $(E_e)_{18^{\circ}.0}$ en $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0}$ substitueerende, vinden wij:

$$\left(E_e - T \frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0} = 1.01837 + 291 \times 0.0000354 \text{ Volt} = 1.02867 \text{ Volt.}$$

Voeren wij ten slotte de waarden van de Watt-secunde en van F in, welke resp. 0.2389 en 96494 zijn, dan vinden wij voor de chemische energie van het WESTON-element bij 18°0:

$$\begin{aligned} (E_c)_{18^{\circ}.0} &= 2 \times 0.2389 \times 96494 \times 1.02867 \text{ gram-calorieën} = \\ &= 47427 \text{ gram-calorieën.} \end{aligned}$$

¹⁾ Wied. Ann. N. F. 59, 575 (1896).

TABEL 2.

E. M. K. (in Volt) van WESTON-cellen bij 25°.0 en 20°.0.

DATUM	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	TEMPE- RATUUR	GEMIDDELDE E. M. K.
Sept. 10	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01809	1.01809	1.01809	1.01809	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	25°.0	1.01810
" 11	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01807	1.01810	1.01810	1.01810	25°.0	
" 12	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01811	1.01808	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808	25°.0	
" 14	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01815	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01809	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	25°.0	
" 15	1.01810	1.01812	1.01812	1.01810	1.01812	1.01810	1.01210	1.01810	1.01810	1.01810	1.01814	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	25°.0	
" 16	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	25°.0	
" 17	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	1.01810	1.01814	1.01806	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808	0.10808	1.01806	1.01808	1.01808	1.01808	25°.0	
" 18	1.01812	1.01812	1.01812	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01810	1.01806	1.01806	1.01808	1.01808	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01812	1.01812	1.01812	25°.0	
" 19	1.01811	1.01811	1.01811	1.01811	1.01810	1.01811	1.01811	1.01811	1.01811	1.01810	1.01811	1.01810	1.01811	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01808	1.01808	1.11808	25°.0	
" 21	1.01808	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01808	1.01808	1.01808	1.01808	1.01810	1.01810	1.01812	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	1.01814	1.01812	1.01812	1.01810	1.01810	1.01810	1.01812	1.01812	25°.0	
Sept. 24	—	—	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01860	1.01882	1.01842	1.01838	1.01834	1.01834	1.01839	1.01831	1.01838	1.01838	1.01838	10.1842	1.01838	1.01838	20°.0	1.01834
" 26	—	—	1.01833	1.01833	1.01834	1.01833	1.01833	1.01833	1.01834	1.01834	1.01877	1.01882	1.01851	1.01833	1.01833	1.01833	1.01834	1.01834	1.01834	1.01834	1.01834	1.01836	1.01834	1.01834	20°.0	
" 28	—	—	1.01833	1.01831	1.01831	1.01131	1.01831	1.01831	1.01833	1.01831	1.01862	1.01881	1.01849	1.01831	1.01831	1.01834	1.01834	1.01831	1.01831	1.01834	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	20°.0	
" 29	—	—	1.01831	1.01831	1.01833	1.01831	1.01131	1.01831	1.01831	1.01831	1.01861	1.01886	1.01835	1.01833	1.01833	1.01835	1.01835	1.01835	1.01835	1.01835	1.01833	1.01835	1.01833	1.01833	20°.0	
" 30	—	—	1.01835	1.01833	1.01933	1.01833	1.01831	1.01833	1.01831	1.01833	1.01859	1.01886	1.01837	1.01831	1.01831	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	1.01833	20°.0	
Oct. 1	—	—	1.01835	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01838	1.01860	1.01892	1.01838	1.01829	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01831	1.01833	1.01831	1.01833	20°.0

E. M. K. in Volt van WESTON-cellen bij 15°0 en 0°0.

Datum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Tempe- ratuur	GEMIDDELDE E. M. K.
Oct. 21	—	—	1.01853	1.01853	1.01853	1.01851	1.01851	1.01851	1.01851	1.01851	1.02007	1.02041	1.01853	1.01851	1.01853	1.01853	1.01851	1.01851	1.01853	1.01853	1.01851	1.01853	1.01853	1.01851	15°0	1.01847
" 22	—	—	1.01847	1.01846	1.01846	1.01846	1.01846	1.01846	1.01846	1.01844	1.02003	1.02027	1.01847	1.01847	1.01847	1.01846	1.01846	1.01846	1.01847	1.01844	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	15°0	
" 23	—	—	1.01847	1.01847	1.01849	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01848	1.02041	1.02063	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01845	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01845	1.01847	15°0	
" 24	—	—	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01845	1.01847	1.01847	1.01847	1.02003	1.02035	1.01847	1.01847	1.01846	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	15°0	
" 26	—	—	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01846	1.01847	1.01847	1.01997	1.02031	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01847	1.01846	1.01846	1.01846	1.01847	1.01847	15°0	
" 27	--	—	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	0.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.02026	1.02053	1.01845	1.01845	1.01845	1.01843	1.01845	1.01843	1.01845	1.01845	1.01845	1.01843	1.01845	1.01845	15°0	
" 28	--	—	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01745	1.01845	1.02023	1.02042	1.01847	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01845	1.01847	1.01845	1.01845	15°0	
Nov. 5	—	—	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01868	1.01868	1.02438	1.02477	—	1.01870	1.01868	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	0°0	1.01869
" 6	—	—	1.01870	1.01868	1.01872	1.01870	1.01868	1.01868	1.01868	1.01868	1.02419	1.02421	—	1.01868	1.01865	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01868	1.01868	1.01868	1.01872	1.01870	0°0	
" 7	—	—	1.01864	1.01864	1.01864	1.01862	1.01862	1.01864	1.01862	1.01861	1.02407	1.02447	—	1.01864	1.01864	1.01864	1.01864	1.01862	1.01864	1.01862	1.01864	1.01862	1.01864	1.01864	0°0	
" 9	—	—	1.01870	1.01870	1.01868	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01870	1.02411	1.02447	—	1.01870	1.01870	1.01868	1.01868	1.01870	1.01868	1.01868	1.01870	1.01870	1.01870	1.01870	0°0	
" 10	—	—	1.01873	1.01873	1.01871	1.01873	1.01875	1.01875	1.01871	1.01871	1.02420	1.02457	—	1.01873	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	0°0	
" 11	—	—	1.01869	1.01871	1.01871	1.01871	1.01871	1.01869	1.01869	1.01869	1.02425	1.02463	—	1.01869	1.01869	1.01869	1.01869	1.01869	1.01871	1.01871	1.01871	1.01869	1.01871	1.01871	0°0	
Nov. 12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.01812	1.01810	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25°0	—

Wij willen niet nalaten hier ook het resultaat der berekening te geven, indien men in plaats van de temperatuurformule van JAEGER en WACHSMUTH die van WOLFF (verg. 6 pag. 10) gebruikt, die eveneens met behulp van een groot materiaal is verkregen. Zonder twijfel geeft zij van theoretisch standpunt den gang van zaken beter weer, dan de zoeven genoemde. Dit moge blijken uit hetgeen volgt:

Den temperatuur-coëfficiënt der E. M. K. bij T° van een WESTON-element met vast zout op den bodem $\left(\frac{dE}{dT}\right)_Z$ kunnen wij voorstellen door:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_Z = \left(\frac{dE}{dT}\right)_H + \left(\frac{dE}{dC}\right)_T \frac{dC}{dT}. \quad (10)$$

Hierin stelt $\left(\frac{dE}{dT}\right)_H$ den temperatuur-coëfficiënt der E.M.K. voor van een WESTON-cel, die eene bij T° verzadigde oplossing bevat, echter *zonder* vast zout op den bodem.

C is de oplosbaarheid van het vaste zout bij T° .

Nu is $\left(\frac{dE}{dT}\right)_H$ practisch nul, hetgeen o.m. daaruit blijkt, dat de E.M.K. der WESTON-cel, zooals die door de European WESTON Electrical Instrument Co. in den handel wordt gebracht en welke eene (bij ongeveer 4°C.) verzadigde oplossing van kadmiumsulfaat (*zonder* vast zout) bevat, onafhankelijk is van de temperatuur.

Verder is uit de bepalingen van MYLIUS en FUNK¹⁾,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 824 (1897).

welke in Tabel 3 zijn geresumeerd, gebleken, dat $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ een *minimum* van oplosbaarheid bij ongeveer 3° bezit ¹⁾).

TABEL 3.

Oplosbaarheid van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$.

t	Gram CdSO_4 in 100 gram oplossing
— 18°	43.35
— 10	43.27
0	43.01
+ 10	43.18
+ 15	43.20
+ 20	43.37

Bij deze temperatuur is dus $\frac{dC}{dT} = 0$.

Hieruit volgt, in verband met $\left(\frac{dE}{dT}\right)_H = 0$, dat de E.M.K. der WESTON-cel met vast zout op den bodem bij ongeveer $+3^\circ$ een *maximum* moet bereiken.

Berekent men nu met behulp der temperatuurformule van JAEGER en WACHSMUTH de ligging van dit maximum, dan vindt men:

$$\frac{dE}{dT} = 0 = -0.000038 - 0.0000013(t - 20)$$

of $t = -9^\circ\text{C}.$

Wordt daarentegen de temperatuurformule van

¹⁾ De nauwkeurigheid der temperatuur-metingen bedraagt ongeveer $0^\circ.5$.

WOLFF als grondslag van deze berekening gekozen, dan vinden wij:

$$\frac{dE}{dT} = 0 = 0.0000000294 t^2 - 0.000003064 t + 0.00000877,$$

of

$$t^2 - 104 t + 298 = 0.$$

$$t = + 3^\circ \text{C}.$$

M.a.w. de temperatuurformule van WOLFF bevindt zich in zeer bevredigende overeenstemming met de resultaten der *directe* oplosbaarheidsbepalingen van MYLIUS en FUNK.

Eene te groote beteekenis mag intusschen aan deze overeenstemming niet worden gehecht, daar zoowel de formule van WOLFF als die van JAEGER en WACHSMUTH verkregen is uit metingen van cellen, die een $12\frac{1}{2}$ gew. $\%$ amalgam bevatten en dit bij de temperaturen beneden 15° een tweefasensysteem niet vormt.

Berekenen wij thans met behulp der vergelijking van WOLFF de chemische energie der WESTON-cel bij $18^\circ.0$, dan vinden wij:

$$(E_e)_{18^\circ.0} = 1.018378 \text{ Volt};$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^\circ.0} = -0.0000368 \frac{\text{volt}}{\text{graad}};$$

Waaruit volgt:

$$(E_e)_{18^\circ.0} = (1.018378 + 291 \times 0.0000368) 46105 = 47446 \text{ gram-calorieën}$$

HOOFDSTUK V

BEREKENING DER CHEMISCHE ENERGIE VAN HET WESTON-NORMAALELEMENT UIT CALORISCHE GEGEVENS I.

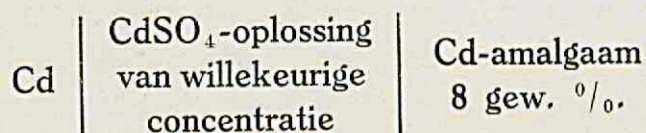
In verband met hetgeen boven (pag. 3) over het mechanisme van het WESTON-element is medegedeeld, moeten wij, ter berekening van de chemische energie dezer cel, de volgende calorische gegevens kennen:

- a. De warmte-hoeveelheid, welke optreedt bij het onttrekken van 1 gram-atoom kadmium aan een onbegrensde hoeveelheid amalgaam van 8 (of 10) gew. proc.
- b. Het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercuriosulfaat.
- c. De oploswarmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ tot een bepaalde, doch overigens willekeurige verdunning.
- d. De oploswarmte van anhydrisch CdSO_4 tot dezelfde verdunning.
- e. De verdunningswarmte van de bij $18^\circ.0$ verzadigde kadmiumsulfaatoplossing tot dezelfde verdunning.

A. Electriscche Bepalingen.

1. *De warmte-hoeveelheid, benoodigd voor het onttrekken van 1 gram-atoom kadmium aan een onbegrensde hoeveelheid amalgaam van 8 gew. proc.*

Deze warmte-hoeveelheid is ook hier weder op de vroeger door COHEN ¹⁾ gevolgde wijze berekend uit de E. M. K. van elementen, geconstrueerd volgens het schema:



Deze elementen zijn zeer zorgvuldig bestudeerd door HULETT ²⁾; daarom werd er van afgezien, haar E. M. K. nogmaals bij verschillende temperaturen te bepalen.

Als resultaat zijner metingen geeft HULETT voor de afhankelijkheid der E. M. K. van de temperatuur de volgende uitdrukking:

$$(E_e)_{t^{\circ}} = 0.05047 - 0.0002437 (t - 25) \text{ Volt.} \quad (11)$$

Hieruit laat zich nu de chemische energie der cel als volgt berekenen:

$$(E_e)_{18^{\circ}.0} = 0.05217 \text{ Volt;}$$

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_{18^{\circ}.0} = - 0.0002437 \frac{\text{volt}}{\text{graad}}$$

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

²⁾ Trans. Americ. Electroch. Soc. 15, 435 (1909).

Met behulp dezer waarden vindt men:

$$\begin{aligned} (E_c)_{18^{\circ}.0} &= 2 \times 0.2389 \times 96494 (0.05217 + 291 \times 0.0002437) = \\ &= 5675 \text{ gram-calorieën.} \end{aligned}$$

Het warmte-effect, dat de onttrekking van 1 gram-atoom kadmium aan een onbegrensde hoeveelheid amalgaam van 8 gew. $\%$ begeleidt, is dus bij $18^{\circ}.0$ C. op — 5675 gram-calorieën te stellen.

Uit de onderzoekingen van COHEN en HELDERMAN¹⁾ is echter gebleken, dat het kadmium, dat zich op de negatieve pool dezer elementen bevindt en daarop electrolytisch is neergeslagen, γ -kadmium is. Om nu de boven berekende calorische grootheid ook op α -kadmium, den bij kamertemperatuur stabielen vorm, te kunnen betrekken, werd getracht elementen te maken, die deze modificatie als negatieve pool bevatten. Langs den volgenden weg is dit gelukt: Eerst werden elf cellen volgens HULETT gemaakt, met γ -kadmium als negatieve pool. De formatie dezer elementen geschiedde als volgt:

In het eene been eener H-vormige cel werd kadmium-amalgaam met ongeveer 1 gew. $\%$ kadmium gebracht; bij gewone temperatuur is dit amalgaam geheel vloeibaar. In het andere been bevond zich een spiraalvormig opgerolde platinadraad. Als electrolyt werd een bij 15° halfverzadigde kadmiumsulfaatoplossing gebruikt.

Nadat de elementen aldus waren geprepareerd, werd zoolang een stroom van bekende sterkte, meestal 5 milliampère, door de cellen gezonden, tot ± 10 milligram kadmium zich op de spiralen had afgezet. Dan werd de stroom afgebroken, het vloeibare amalgaam, benevens de electro-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 493 (1915).

lyt aan de waterstraalluchtpomp volledig afgezogen en vervangen door 8 gew. $\%$ kadmiumamalgaam en versche kadmiumsulfaatoplossing.

Nadat de elf elementen aldus waren geformeerd, werd hun E.M.K. bij $25^{\circ}0$ gemeten. Zij bleek 0.0504 Volt te zijn. Deze cellen bleven gedurende 14 dagen in een thermostaat op $25^{\circ}0$. Het γ -kadmium was toen overgegaan in β -kadmium, hetgeen hieruit bleek, dat de E.M.K. bij $25^{\circ}0$ gedaald was tot 0.048 Volt en verder constant bleef¹⁾.

TABEL 4

Elementen volgens HULETT met Electrode van α -Cd.

DATUM	H ₂	H ₄	H ₅	H ₆	TEMPE- RATUUR	GEMIDDELD
Jan. 14	0.04751	0.04740	0.04763	0.04758	25. ^o 0	0.04742
" 15 v.m.	0.04725	0.04797	0.04710	0.04714	25.0	
" 15 n.m.	0.04721	0.04790	0.04710	0.04710	25.0	
" 16	0.04728	0.04794	0.04731	0.04731	25.0	
Jan. 18	0.04848	0.04837	—	—	20. ^o 0	0.04841
" 19 v.m.	0.04843	0.04833	—	—	20.0	
" 19 n.m.	0.04849	0.04841	—	—	20.0	
" 19's av.	0.04832	0.04836	—	—	20.0	
" 20	0.04840	—	—	—	20.0	
" 21	0.04843	—	0.04850	0.04860	20.0	
" 22	0.04833	—	0.04833	0.04843	20.0	
Jan. 23 v.m.	0.04908	—	0.04944	0.04947	15. ^o 0	0.04943
" 23 n.m.	0.04925	—	0.04966	0.04968	15.0	
" 24	0.04959	—	0.04948	0.04956	15.0	
" 25	0.04924	—	0.04928	0.04937	15.0	
Jan. 25	0.04752	—	0.04759	0.04761	25. ^o 0	

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 493 (1915).

Ten einde nu den β -vorm in α -kadmium over te voeren, werden de cellen in een oliethermostaat geplaatst, die op $47^{\circ}.5$ werd gehouden. Hierin bleven zij gedurende 14 dagen, waarna het amalgaam, alsmede de electrolyt werden vernieuwd. De elementen werden nu opnieuw bij $25^{\circ}.0$ onderzocht. Van 4 der cellen was het β -kadmium in den α -vorm overgegaan, hetgeen daaruit bleek, dat de E.M.K. tot 0.0474 Volt was gedaald.¹⁾ Deze vier cellen, H_2-H_6 , werden vervolgens systematisch bij $25^{\circ}.0$, $20^{\circ}.0$, en $15^{\circ}.0$ onderzocht, ten einde haar E.M.K. en haren temperatuur-coëfficiënt te leeren kennen. Tabel 4 geeft een overzicht der metingen. Volgens deze resultaten laat de afhankelijkheid der E.M.K. van de temperatuur zich voorstellen door volgende vergelijking:

$$(E_e)_{t^{\circ}} = 0.04742 - 0.000200 (t-25) \text{ Volt.} \quad (12)$$

Dat de reproduceerbaarheid dezer cellen even goed is, als die der γ -cellen, kan blijken uit het feit, dat de E.M.K. eener α -cel, die geruimen tijd eerder met andere materialen was geconstrueerd, bij 0° de waarde 0.05225 Volt leverde, terwijl uit bovenstaande vergelijking voor $(E_e)_{0^{\circ}.0}$ volgt 0.05245 Volt.

Berekenen wij nu uit de waarden der E. M. K. en den temperatuur-coëfficiënt der α -cellen hare chemische energie, dan komen wij tot het volgende resultaat:

$$(E_e)_{\alpha}^{18^{\circ}.0} = 0.04885 \text{ Volt;}$$

$$\left(\frac{dE_e}{dT}\right)_{\alpha}^{18^{\circ}.0} = -0.000200 \frac{\text{volt}}{\text{graad}};$$

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 493 (1915).

$$\left(E_e - T \frac{dE_e}{dT}\right)_\alpha^{18^{\circ}.0} = 0.04885 + 291 \times 0.000200 = 0.10705 \text{ Volt.}$$

$$(E_c)_\alpha^{18^{\circ}.0} = 2 \times 0.2389 \times 46494 \times 0.10705 = 4936 \text{ gram-calorieën.}$$

Het onttrekken van 1 gram atoom α -kadmium aan een onbegrensde hoeveelheid van het 8 gew. % amalgaam gaat dus gepaard met een warmte-absorptie van 4936 gram-calorieën.

Uit deze en de op pag. 38 gevonden waarde volgt tevens, dat de overgangswarmte van 1 gram-atoom kadmium $\gamma \rightarrow$ kadmium α (bij $18^{\circ}.0 \text{ C.}$) $5675 - 4936 = 739$ gram-calorieën bedraagt.

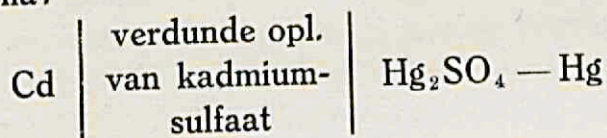
2. *Het verschil der vormingswarmten van Kadmium-sulfaat en Mercurosulfaat.*

Het zou voor de hand liggen, elk der bovengenoemde vormingswarmten afzonderlijk te bepalen en daaruit het verschil dezer grootheden af te leiden (alleen dit treedt in de berekening op).

Deze wijze voor berekening is vroeger door COHEN ¹⁾ en later door allen, die zich met dit onderwerp hebben bezig gehouden, toegepast. Echter treden hierbij moeilijkheden op, die reeds op pag. 19 zijn genoemd.

Deze bezwaren worden ondervangen, indien men het verschil der genoemde vormingswarmten bepaalt op grond der volgende beschouwing:

Stroomt bij T° door een cel, geconstrueerd volgens het schema:



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

eene hoeveelheid electriciteit $2F$, dan hebben daarbij de volgende processen plaats:

- a. 1 gram-atoom kadmium treedt aan de kadmium-pool in oplossing en verbindt zich met het benoodigde SO_4 tot CdSO_4 . (Warmte-effect Q_1).
- b. Het gevormde anhydrisch CdSO_4 lost op in de verdunde oplossing (Warmte-effect Q_2).
- c. 1 mol Hg_2SO_4 wordt ontleed (Warmte-effect Q_3).

$Q_1 + Q_3$ is nu niets anders dan het gezochte verschil tusschen de vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat, terwijl Q_2 het warmte-effect voorstelt, dat intreedt, indien 1 mol CdSO_4 anhydried bij T° oplost in een onbegrensd groote hoeveelheid der verdunde oplossing.

Deze laatste grootheid kan langs directen weg calorimetrisch worden bepaald, indien men 1 mol CdSO_4 anhydried bij T° tot zoodanige concentratie oplost, dat de eindtoestand dezelfde is, als die der verdunde oplossing in de cel.

Wordt nu anderzijds de chemische energie dezer cel bij T° lang electrischen weg bepaald en vermindert men het gevonden bedrag (E_c calorieën) met de zooeven genoemde warmte-hoeveelheid Q_2 , dan is dit verschil gelijk aan het gezochte verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat.

Ter uitvoering dezer metingen werden eenige cellen (C_{1-6}) volgens genoemd schema geconstrueerd en haar E.M.K. gemeten bij $15^\circ.0$, $20^\circ.0$ en $25^\circ.0$. De verdunde oplossing bevatte 2.559 gram anhydrisch CdSO_4 in 100 gram oplossing (1 mol CdSO_4 op 440.61 molen H_2O).

Deze cellen hadden den bekenden H-vorm; het kadmium was electrolytisch neergeslagen, en was dus γ -kadmium.

De E. M. K. dezer elementen was echter op den duur niet constant, maar begon na eenigen tijd langzamerhand af te nemen. Dit bleek een gevolg te zijn van het feit, dat kadmium, in aanraking met een oplossing van mercurosulfaat, daaruit kwik neerslaat, waardoor het kadmium geamalgameerd wordt.

Toch bleef de E. M. K. voldoende lang constant, om haar bij de drie genoemde temperaturen te bepalen. Haar waarde vindt men in Tabel 5. (Pag. 44).

Daar het echter veiliger was, deze complicatie te voorkomen, werden 2 nieuwe serieën elementen gemaakt (A_{1-6} en D_{1-5}) van de samenstelling:

Cd-amalgaam	CdSO ₄ -oplossing	Hg ₂ SO ₄
8 gew. %	440. 61 H ₂ O	Hg.

en hiervan de E. M. K. gemeten bij 15°, 20° en 25°.

Stelt men zich een dergelijk element voor, verbonden met een cel volgens HULETT, welke de samenstelling heeft

Cd- γ	CdSO ₄ -oplossing van willekeurige concentratie	Cd-amalgaam 8 gew. %,
--------------	--	--------------------------

zóó, dat de amalgaampolen onderling verbonden zijn, dan is het reactiemechanisme dezer combinatie bij doorgang voor 2 F. hetzelfde, als beschreven is voor de cellen C_{1-6} , en zal de chemische energie, berekend uit E. M. K. en temperatuur-coëfficiënt, dezelfde waarde moeten hebben, als die van eerstgenoemde elementen.

Daar de E. M. K. en haar afhankelijkheid van de temperatuur voor de elementen volgens HULETT met

TABEL 5.

Element Cd- γ — CdSO₄-opl. 2.559 % — Hg₂SO₄ — Hg.

DATUM	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	TEMPE- RATUUR	GEMIDDELDE WAARDE
Nov. 14	1.12297	1.12289	1.12284	1.12295	1.12285	1.12269	25°.0	1.12273
" 15	1.12256	1.12275	1.12290	1.12277	1.12295	1.12251	25.0	
" 16	1.12255	1.12237	1.12272	1.12246	1.12299	1.12248	25.0	
Nov. 17	1.12561	1.12559	1.12568	1.12555	1.12585	1.12537	15°.0	1.12560
" 18	1.12563	1.12554	1.12586	1.12558	1.12591	1.12539	15.0	
" 19	1.12548	1.12546	1.12559	1.12548	1.12587	1.12542	15.0	
" 20	1.12555	1.12555	1.12566	1.12555	1.12587	1.12545	15.0	
Nov. 21	1.12435	1.12481	1.12450	1.12422	1.12488	1.12428	20°.0	1.12398
" 22	1.12410	1.12397	1.12421	1.12400	1.12442	1.12399	20.0	
" 23	1.12398	1.12383	1.12383	1.12353	1.12429	1.12384	20.0	
" 24	1.12396	1.12214	1.12401	1.12357	1.12426	1.12370	20.0	
" 25	1.12397	1.12328	1.12404	1.12356	1.12425	1.12371	20.0	

groote nauwkeurigheid door dezen onderzoeker zelf zijn bepaald, werd van zijn metingen gebruik gemaakt, en bepaalde men deze grootheden alleen voor de elementen A_{1-6} en D_{1-5} . Haar waarden vindt men in de Tabellen 6 en 7.

TABEL 6.

Element Cd-amalg. 8% — $CdSO_4$ opl. 2.559% — Hg_2SO_4 — Hg.

DATUM	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	TEMPE- RATUUR	GEMIDDELD
Nov. 11	1.07231	1.07251	1.07200	1.07180	1.07180	25°.0	1.07175
" 13	1.07211	1.07207	1.07147	1.07138	1.07173	25.0	
" 14	1.07202	1.07191	1.07144	1.07146	1.07161	25.0	
" 15	1.07202	1.07196	1.07149	1.07157	1.07175	25.0	
" 16	1.07202	1.07219	1.07146	1.07157	1.07181	25.0	
" 30	1.07165	1.07160	1.07177	1.07160	1.07160	25.0	
Dec. 1	1.07168	1.07159	1.07177	1.07159	1.07153	25.0	
" 2	1.07170	1.07166	1.07172	1.07179	1.07157	25.0	
Nov. 21	1.07256	—	1.07294	1.07198	1.07228	20°.0	1.07208
" 22	1.07218	1.07179	1.07228	1.07202	1.07226	20.0	
" 23	1.07209	1.07183	1.07213	1.07194	1.07217	20.0	
" 24	1.07212	1.07195	1.07214	1.07197	1.07203	20.0	
" 25	1.07212	1.07199	1.07214	1.07199	1.07208	20.0	
Dec. 3	1.07199	1.07175	1.07211	1.07187	1.07181	20.0	
" 4	1.07224	1.07203	1.07278	1.07196	1.07213	20.0	
" 7	1.07203	1.07197	1.07234	1.07147	1.07183	20.0	
Nov. 17	1.07251	1.07332	1.07218	1.07229	1.07248	15°.0	1.07239
" 18	1.07250	1.07302	1.07220	1.07226	1.07242	15.0	
" 19	1.07244	1.07293	1.07224	1.07227	1.07248	15.0	
" 20	1.07242	1.07285	1.07224	1.07224	1.07250	15.0	
" 26	1.07234	1.07202	1.07236	1.07221	1.07227	15.0	
" 27	1.07232	1.07225	1.07238	1.07221	1.07227	15.0	
" 28	1.07233	1.07220	1.07239	1.07222	1.07226	15.0	

TABEL 7.

Element Cd-amalg. 8 % — CdSO₄-opl. 2.559 % — Hg₂SO₄ — Hg.

DATUM	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	TEMPE- RATUUR	GEMIDDELDE WAARDE
Dec. 23	1.07175	1.07203	—	1.07196	1.07118	1.07218	25°.0	1.07170
" 24	1.07174	1.07198	1.07123	1.07153	1.07137	1.07185	25.0	
" 24	1.07193	1.07193	1.07123	1.07133	1.07189	1.07172	25.0	
" 26	1.07187	1.07183	1.07180	1.07142	1.07194	1.07150	25.0	
Dec. 27	1.07231	1.07199	1.07210	1.07182	1.07196	1.07214	20°.0	1.07202
" 28	1.07199	1.07214	1.07195	1.07197	1.07204	1.07193	20.0	
" 29	1.07195	1.07202	1.07206	1.07195	1.07204	1.07200	20.0	
Dec. 30	1.07243	1.07226	1.07239	1.07233	1.07235	1.07237	15°.0	1.07235
Jan. 2	1.07233	1.07231	1.07235	1.07231	1.07243	1.07241	15.0	
" 3	1.07233	1.07229	1.07235	1.07231	1.07238	1.07235	15.0	

De overeenstemming tusschen de waarden der E. M. K. van de cellen onderling, zoowel als tusschen die der twee verschillende serieën A en D, is zeer bevredigend.

De afhankelijkheid der E. M. K. en de temperatuur in het interval van $15^{\circ}.0$ tot $25^{\circ}.0$ laat zich door de volgende interpolatie-formules voorstellen:

Voor de cellen C_{1-6} :

$$E_t = 1.13268 - 0.000583 t + 0.0000074 t^2 \quad (13)$$

Voor de elementen A_{1-6} en D_{1-5} :

$$E_t = 1.07173 - 0.0000645 (t - 25). \quad (14)$$

Met behulp dezer gegevens kunnen wij nu de chemische energie dezer cellen bij $18^{\circ}.0$ berekenen:

Voor de elementen C_{1-6} vinden wij dan het volgende:

Uit de temperatuurformule (13):

$$E_t = 1.13268 - 0.000583 t + 0.0000074 t^2$$

volgt:

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_{18^{\circ}.0} = -0.000583 + 2 \times 18 \times 0.0000074 = -0.0003166 \frac{\text{volt}}{\text{graad}}$$

Eveneens:

$$(E_e)_{18^{\circ}.0} = 1.13268 - 18 \times 0.000583 + 324 \times 0.0000074 = 1.12458 \text{ Volt},$$

$$\left(E_e - T \frac{dE}{dT} \right)_{18^{\circ}.0} = 1.12458 + 291 \times 0.0003166 = 1.21671 \text{ Volt},$$

zoodat de chemische energie dezer cellen bij $18^{\circ}.0$ wordt:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = 2 \times 0.2389 \times 96494 \times 1.21671 = 56096 \text{ gram-calorieën}.$$

Voeren wij nu deze berekening uit voor de elementen A_{1-6} en D_{1-5} , dan komen wij tot het volgende resultaat:

Uit de temperatuurformule (14):

$$E_t = 1.07173 - 0.0000645 (t-25)$$

vinden wij:

$$(E_e)_{18^{\circ}.0} = 1.07173 + 7 \times 0.0000645 = 1.07218 \text{ Volt,}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0} = -0.0000645 \frac{\text{volt}}{\text{graad}};$$

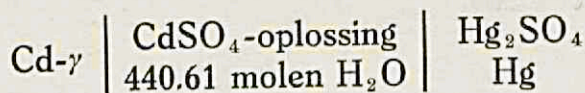
$$\left(E_e - T \frac{dE}{dT}\right)_{18^{\circ}.0} = 1.07218 + 291 \times 0.0000645 = 1.09095 \text{ Volt,}$$

en dus:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = 2 \times 0.2389 \times 96494 \times 1.09095 = 50298 \text{ gram-calorieën.}$$

Tellen wij nu bij deze waarde op de chemische energie bij dezelfde temperatuur van een cel volgens HULETT, dan moet de som dezer grootheden ons weer de waarde opleveren, gevonden voor de cellen C_{1-6} .

Voeren wij deze berekening uit, dan vinden wij voor de chemische energie eener cel van de samenstelling



$$50298 \text{ calor.} + 5675 \text{ calor.} = 55973 \text{ gram-calorieën.}$$

De overeenstemming met de directe metingen (56096, zie pag. 47) is zeer voldoende (0.2 %). Bij de verdere berekening zal, om de reden, vermeld op pag. 43 van de indirect gevonden chemische energie (55973 gram-calorieën) gebruik worden gemaakt.

Deze waarde is dus de som der warmte-effecten $Q_1 + Q_2 + Q_3$ (zie pag. 42).

De oploswarmte Q_2 bedraagt $10760 + 28 = 10788$ gram-calorieën (zie Tabel 10 op pag. 59 en pag. 63), zoodat wij ten slotte vinden voor het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat:

$$Q_1 + Q_3 = 55973 - 10788 = 45185 \text{ gram-calorieën.}$$

B. Calorimetriscche bepalingen.

I. DE CALORIMETER-INRICHTING.

a. De Calorimeter.

Ter bepaling van de benoodigde calorische grootheden werd gebruik gemaakt van een calorimeterinrichting, die ons in staat stelde deze waarden nauwkeurig te meten. Voor de grootere warmte-effecten, als bijv. de oploswarmte van anhydrisch kadmiumsulfaat, bedraagt de bereikte nauwkeurigheid $\pm 0.4 \%$; voor de kleinere waarden zijn de procentische afwijkingen uit den aard der zaak grooter; toch treedt hier bij de meest uiteenliggende bepalingen nooit een grooter verschil dan 40 gram-calorieën op.

THOMSEN, die deze reactiewarmten ook heeft bepaald, garandeert voor groote calorische effecten een nauwkeurigheid van 1% , voor de uit vier cijfers bestaande waarden een van 100 gram-calorieën.

De hier bereikte nauwkeurigheid is dus veel grooter, en, gelijk nader zal blijken, voor het gestelde doel geheel voldoende.

De samenstelling van de calorimeterinrichting was als volgt: (zie fig. 5).

De eigenlijke calorimeter bestond uit een cylindrisch, roodkoperen vat C van ± 1 Liter inhoud, dat uit één stuk roodkoper was geklopt, zoodat het gebruik van soldeer

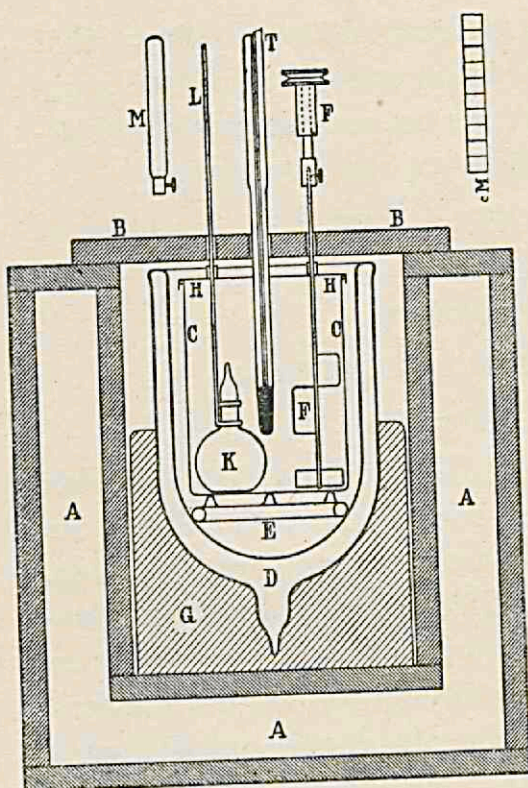


FIG. 5

was vermeden. Het kon worden gesloten door een roodkoperen deksel H, voorzien van drie openingen, welke dienden tot het doorlaten van den thermometer T, den koperen roerder F en de koperen staaf L, welke voorzien was van een ebonieten handvat M. Deze staaf, die aan het einde van twee boven elkaar liggende ringen was voorzien, diende om het kolfje K, dat de te onderzoeken stof bevatte, vast te houden, en te verbrijzelen op het oogenblik, waarop

men de reactie in gang wilde zetten.

Het geheel rustte op een met drie punten voorzienen, glazen ring E, welke in een vacuumglas volgens WEINHOLD(-DEWAR) was geplaatst.

Dit laatste was bevestigd in een houten voet G, die in een kistje A stond, voorzien van dubbele wanden, waartusschen een luchtlaag; het geheel was gedekt door een houten deksel BB.

Aanvankelijk werd de roerder gedreven door een heetelucht-motor, maar toen gebleken was, dat deze een zeer onregelmatige omwentelingssnelheid bezat, werd hij vervangen door een kleinen electromotor, gedreven door een batterij van acht accumulatoren.

De snelheid van dezen motor was zeer constant, en kon bovendien, door gebruik te maken van een voor-schakelweerstand, naar willekeur worden geregeld.

De stoffen, welker oploswarmte (c.q. verdunningswarmte) moest worden bepaald, bevonden zich in afgewogen hoeveelheden in zeer dunwandige, glazen kolfjes K, van boven dichtgesmolten, die op het juiste oogenblik werden verbrijzeld, door ze met behulp der staaf L op den bodem van den calorimeter te stooten.

b. De Thermometers.

Voor het meten der temperatuurverschillen diende een thermometer volgens BECKMANN (P. T. R. 52839), welke verdeeld was in $1/100^\circ$, zoodat $1/1000^\circ$ met de loupe nog gemakkelijk kon worden geschat.

Om de kleine temperatuurveranderingen, welke optraden bij het bepalen der verdunningswarmten, nog voldoende nauwkeurig te kunnen meten, werd gebruik gemaakt van een thermometer volgens BECKMANN (P. T. R. 63671), verdeeld in $1/500^\circ$. De schaal van dezen thermometer omvatte 1 graad, en had een lengte van 22 c.M.; $1/5000^\circ$ kon met behulp van een loupe nog worden geschat.

Beide thermometers waren geijkt door de *Phys. Techn. Reichsanstalt* te Charlottenburg. De (geringe) correcties voor graadwaarde en kaliber werden telkens in rekening gebracht.

Ten einde het blijven hangen van de kwikzuil bij temperatuurdalingen te beletten, werd gedurende de proeven steeds op den thermometer geklopt. Als klopinrichting bedienden wij ons van het electromagneet-systeem eener gewone elektrische bel. De bel zelf werd

verwijderd, terwijl de metalen klepel met een kurk werd bedekt, die op het boven einde van den thermometer tikte, wanneer de stroom doorging. Een accumulator bracht het geheel in beweging. De snelheid van kloppen kon worden geregeld door middel van een voorschakelweerstand.

II. DE VOORPROEVEN.

Ten einde de bruikbaarheid van de boven beschreven calorimeter-inrichting te onderzoeken, werden, alvorens tot de definitieve proeven over te gaan, bepalingen der oploswarmte van chloorkalium uitgevoerd. Speciaal dit zout werd gekozen, omdat het zeer zuiver kan worden verkregen, kristalwater niet bevat, zeer snel oplost en een voldoende groote (negatieve) oploswarmte bezit. Gebruikt werd een zuiver praeparaat van KAHLBAUM, dat, na droging, zonder verdere behandeling, direct werd aangewend.

Het verloop van een proef was nu als volgt:

Nadat in het calorimetervat de berekende hoeveelheid water was afgewogen, werd het op zoodanige temperatuur gebracht, dat de eindtemperatuur, na afloop der reactie, $\pm 18^\circ$ bedroeg. Bij de bepaling der oploswarmte van chloorkalium, waar een temperatuurdaling van ± 1.2 optrad, werd voor deze temperatuur 19° gekozen. Vervolgens werd de calorimeter in den vacuummantel geplaatst, het kolfje met het zout in den calorimeter gebracht, waarna deksel, thermometer, roerder enz. op hun plaats werden bevestigd. Daarna bracht men den motor in gang en las elke minuut de temperatuur af. Was de temperatuurverandering per tijdseenheid,

de „voorgang,” constant geworden, dan werd het kolfje stuk gestooten. Ook nu werd tijdens de hoofdperiode elke minuut de temperatuur afgelezen en men zette dit voort tot de optredende temperatuurveranderingen per min. constant waren geworden, de „nagang” dus constant was.

Om uit de waarden van voorgang, hoofdperiode en nagang het door de reactie veroorzaakte temperatuurverschil te kunnen berekenen, moet een correctie worden aangebracht voor de warmtehoeveelheid, die tijdens den duur van de proef aan de omgeving wordt afgestaan, of daarvan wordt opgenomen.

Bij alle bepalingen is hiertoe gebruik gemaakt van de correctie-formule van REGNAULT, zooals die door PFAUNDLER ¹⁾ is medegedeeld.

Zijn v en v' de temperatuur-dalingen per tijdseenheid tijdens den vóór- en nagang, t en t' de gemiddelde temperaturen dezer perioden; zijn verder $\Theta_1, \Theta_2 \dots \Theta_{n-1}$ de waarden, afgelezen tijdens de hoofdperiode, welke n tijdsintervallen duurt en waarvan begin- en eindtemperatuur resp. Θ_0 en Θ_n zijn, dan wordt de aan te brengen correctie voorgesteld door:

$$C = n v + \frac{v' - v}{t' - t} \left(\Theta_1 + \Theta_2 \dots \Theta_{n-1} + \frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} - n t \right).$$

Heeft tijdens den vóór- en nagang een temperatuurstijging plaats, dan moet, in plaats van $+v$ en $+v'$, $-v$ en $-v'$ worden gesubstitueerd.

Wat nu de waterwaarden betreft, die in de bepalingen een rol spelen, hieromtrent worde het volgende opgemerkt:

Voor den calorimeter, den roerder, het deksel enz.,

¹⁾ Pogg. Ann. 129, 113 (1866).

kon ze op bekende wijze zonder meer worden berekend.

Het vaststellen der waterwaarde van den thermometer bood eenige moeilijkheid, daar de gewichten van het kwik en het glas (voor zoover dit het ondergedompelde gedeelte betreft) niet nauwkeurig konden worden bepaald. Het feit echter, dat gelijke volumina glas en kwik practisch een even groote specifieke warmte bezitten (0.47 per cc.), maakte de bepaling dezer grootheid toch mogelijk. Men bepaalt n.l. het gezamenlijk volumen van glas en kwik van den thermometer, voor zoover hij in den calorimeter onder de vloeistof is gedompeld, waarna men het gevonden getal vermenigvuldigt met 0.47.

Om ten slotte de waterwaarde van de ontstane oplossing te berekenen, moeten wij haar specifieke warmte kennen. Deze doorloopt echter gedurende de proef alle mogelijke waarden, van die van zuiver water af, tot die der ontstane oplossing toe. Daar echter gedurende de eerste minuut der reactie het overgrootste deel van het zout in oplossing ging, zooals bleek uit de temperatuurverandering in dien tijd, en gedurende de volgende minuten nog slechts een zeer klein gedeelte der totale temperatuurverandering werd verkregen, was het alleszins gemotiveerd, met de specifieke warmte der eindoplossingen te rekenen.

Deze waarden zijn berekend volgens den regel van BERTHELOT, welke bij de gebruikte verdunningen, 1 mol zout op 200 of 400 molen water, mag worden toegepast.

Volgens dezen regel is de waterwaarde van een oplossing gelijk aan die van het daarin aanwezige water. Beschouwen wij bijv. een oplossing, die 1 mol kadmiumsulfaat bevat op 200 molen water. In 3811.67 gr. dezer oplossing zijn 3603.20 gr. water, zoodat de soortelijke

warmte dezer oplossing hieruit berekend wordt op:
 $\frac{3603.20}{3811.67} = 0.945$. Experimenteel heeft HOLSBOER¹⁾ hier-
 voor de waarde 0.940 gevonden.

De volgende tabel geeft nog eenige waarden, zooals ze berekend worden uit den regel van BERTHELOT (kolom 2) en experimenteel door HOLSBOER zijn bepaald (kolom 3), terwijl de eerste kolom het aantal molen water (m) geeft, waarin 1 mol kadmiumsulfaat is opgelost.

TABEL 8.

Spec. Warmten van CdSO_4 -opl.

m.	s (ber.)	s (gev.)
500	0.977	0.972
200	0.945	0.940
150	0.928	0.925
100	0.896	0.893

Zooals uit deze tabel blijkt, is de overeenstemming tusschen de berekende en de direct bepaalde waarden der soortelijke warmten zeer voldoende.

Als voorbeeld van berekening moge dienen de hieronder beschreven bepaling der oploswarmte van 1 mol chloorkalium in 200 molen water bij 18° C.

Aangewend werden 19.5543 gram zout of 0.2623 mol.

Het voor de oplossing benodigde water moest dus zijn:

$$200 \times 0.2623 \times 18.016 \text{ gr.} = 944.98 \text{ gram.}$$

Gedurende den voorgang werden de volgende

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

temperaturen afgelezen: $4^{\circ}.823$; $4^{\circ}.823$; $4^{\circ}.823$; $4^{\circ}.823$, waaruit volgt $v = 0$ en $t = 4^{\circ}.823$.

Onmiddellijk na het aflezen der laatste temperatuur ($\Theta_0 = 4^{\circ}.823$) werd het kolfje stuk gestooten, en nu traden, gedurende de hoofdperiode, de volgende temperaturen op:

$$\Theta_{1=n-1} = 3^{\circ}.750; \quad \Theta_{2=n} = 3^{\circ}.653.$$

Hierna begon de nagang, welke de volgende waarden opleverde: $3^{\circ}.659$; $3^{\circ}.664$; $3^{\circ}.669$; $3^{\circ}.673$; $3^{\circ}.678$, waaruit volgt: $v' = -0^{\circ}.005$ en $t' = 3^{\circ}.665$.

Voeren wij nu deze waarden, benevens $n = 2$ in de vergelijking op pagina 53 in, dan berekenen wij voor de correctie:

$$C = 2 \times 0 + \frac{-0.005 + 0}{3.665 - 4.823} \left(3.750 + \frac{4.823 + 3.653}{2} - 2 \times 4.823 \right) = -0^{\circ}.007.$$

Onze eindtemperatuur $\Theta_n = 3^{\circ}.653$ moet dus met $-0^{\circ}.007$ worden gecorrigeerd.

De aan te brengen kaliber-correctie is bij deze temperatuur $+0^{\circ}.001$, zoodat ten slotte Θ_n wordt:

$$\Theta_n = 3^{\circ}.653 - 0^{\circ}.007 + 0^{\circ}.001 = 3^{\circ}.647.$$

De kaliber-correctie voor de begin-temperatuur ($\Theta_0 = 4^{\circ}.823$) is $+0^{\circ}.002$, de graad-waarde is in dit interval $1^{\circ}.005$, zoodat de temperatuurdaling, teweeg gebracht door het oplossen,

$$\Delta t = 1.005 (-4.823 + 0.002 + 3.647) = -1^{\circ}.184 \text{ bedraagt.}$$

De waterwaarde van calorimeter, roerder enz. bedroeg 34.8 gr.; die van den thermometer 4.2 gr., van het kolfje 0.44 gr.

De totale waterwaarde is dus:

$$944.98 + 34.8 + 4.2 + 0.44 = 984.42 \text{ gr.}$$

Bij het oplossen van 1 mol chloorkalium in 200 molen water wordt dus een warmtehoeveelheid geabsorbeerd, gelijk:

$$\frac{984.42 \times 1.184}{0.2623} = 4443 \text{ gram-calorieën.}$$

Alle verdere proeven, ook die met kadmiumsulfaat, zijn op dezelfde wijze berekend.

Tabel 9 geeft de waarden, gevonden voor de oploswarmte van chloorkalium.

TABEL 9.

Oploswarmte KCl — KCl 200 H₂O. (W)

gew. KCl in gr.	gew. H ₂ O in gr.	Θ_o corr.	Θ_n corr.	Δt corr.	W.	W Gemidd.
19.4964	942.24	4°.337	3°.161	—1°.182	—4437	—4440
19.4902	941.88	4°.705	3°.528	—1°.183	—4441	
19.5049	942.60	4°.802	3°.623	—1°.184	—4445	
19.5543	944.98	4°.825	3°.647	—1°.183	—4440	
19.4663	940.72	4°.751	3°.575	—1°.182	—4438	
19.5919	946.92	4°.771	3°.595	—1°.182	—4437	
19.4955	942.23	4°.930	3°.753	—1°.183	—4441	

Bij deze tabel (zoomede bij de volgende, die op de calorische metingen betrekking hebben), worde opgemerkt, dat de waarde van Δt ontstaat door vermenig-

vuldiging van $(\Theta_n - \Theta_0)$ met de graadwaarde van den gebruikten thermometer.

THOMSEN heeft voor dit calorisch effect in 1873 de waarde — 4440, in 1877 de waarde — 4413 gram-calorieën gevonden.¹⁾

III. DE DEFINITIEVE PROEVEN.

a. De oploswarmte $\text{CdSO}_4 - \text{CdSO}_4 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$.

Bij het bepalen der oploswarmte van anhydrisch kadmiumsulfaat, werden, evenals bij alle verder te beschrijven proeven, waar niet uitdrukkelijk het tegendeel wordt medegedeeld, de hoeveelheden stof en water zóó gekozen, dat de eindconcentratie der ontstane oplossing 1 mol anhydrisch zout op 400 molen water bedroeg. Daar het sulfaat slechts langzaam in water oplost, werd een groote roersnelheid aangewend. Toch was de duur van de eigenlijke reactie steeds nog ± 8 minuten, hetgeen, door het grooter worden der stralingscorrecties, eenige afbreuk deed aan de nauwkeurigheid der resultaten. Desniettegenstaande bedraagt het verschil tusschen de uitersten der gevonden waarden niet meer dan 0.4 %.

De waarden der oploswarmten vindt men in Tabel 10.

De waterwaarde van den calorimeter enz. was dezelfde, als bij het chloorkalium is beschreven. Vooraf was het water in den calorimeter op $\pm 17^\circ$ gebracht, zoodat de reactie bij $\pm 18^\circ$ verliep.

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie N. F. 17, 165 (1878); Thermochemische Untersuchungen (Leipzig 1883) 3, 197.

TABEL 10.

Oploswarmte CdSO_4 anhydried — $\text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ (W_1).

gew. CdSO_4 in gr.	gew. water in gr.	Θ_o corr.	Θ_n corr.	Δt corr.	W_1	W_1 gemidd.
28.6996	992.32	3°.068	4°.494	1°.433	10738	10760
25.5543	883.50	1°.665	3°.085	1°.427	10744	
25.4502	879.76	2°.660	4°.085	1°.432	10781	
25.3661	876.80	1°.217	2°.639	1°.429	10769	
25.2694	873.42	1°.388	2°.813	1°.432	10786	
28.2494	976.47	1°.981	3°.406	1°.432	10739	

b. De oploswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ —
 $\text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$.

Bij het bepalen van deze calorische grootheid stuitten wij in den beginne op groote moeilijkheden. Het zout toch, dat in een agaten mortier was fijngewreven, loste zoo langzaam op, dat het eigenlijke oplossingsproces soms 15 en meer minuten duurde, waarna nog dikwijls, aan het einde van de proef, onopgelost zout op den bodem van den calorimeter werd gevonden. Vergrooting van de roersnelheid had niet een merkbaren invloed.

Aanmerkelijke verkorting van den reactieduur werd eerst verkregen, toen het zout in uiterst fijn verdeelden toestand werd aangewend. Hiertoe werd het kadmiumsulfaat eerst in een agaten mortier fijngewreven, en het aldus behandelde zout daarna gezeefd door een zeer fijne, zijden zeef. Op deze wijze werd een praeparaat verkregen, dat door zijn fijnheid zeer snel oploste, en niet tot verdere moeilijkheden bij het bepalen zijner oploswarmte leidde.

Vóór de proef werd het water in den calorimeter op $\pm 18^\circ$ gebracht.

Tabel 11 geeft de gevonden waarden.

TABEL 11.

Oploswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{W}_2)$

gew. zout in gr.	gew. water in gr.	Θ_o corr.	Θ_n corr.	Δt corr.	W_2	W_2 gemidd.
31.8916	886.79	$1^\circ.371$	$1^\circ.710$	$0^\circ.341$	2566	2556
31.3117	874.04	$3^\circ.792$	$4^\circ.130$	$0^\circ.340$	2560	
31.4819	878.34	$3^\circ.584$	$3^\circ.992$	$0^\circ.340$	2560	
31.3442	874.76	$3^\circ.762$	$4^\circ.100$	$0^\circ.340$	2560	
31.2863	873.32	$3^\circ.867$	$4^\circ.202$	$0^\circ.337$	2536	

c. De verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$.

Bij de tot nu toe uitgevoerde berekeningen der chemische energie van het WESTON-normaalement is deze warmtehoeveelheid steeds geïnterpoleerd uit de door HOLSBOER experimenteel bepaalde verdunningswarmten (zie pag. 6).

Hier is deze weg echter niet gevolgd, maar heeft men haar direct bepaald, door een afgewogen hoeveelheid der bij $18^\circ.0$ verzadigde oplossing tot de vereischte concentratie te verdunnen.

De benoodigde verzadigde oplossing werd verkregen door fijngepoederd kadmiumsulfaat en water gedurende 24 uren in een thermostaat bij $18^\circ.0$ te schudden.

Nadat het zout was bezonken, werd de heldere vloeistof afgeperst en in een goed gesloten kolf bij $18^\circ.0$ bewaard.

Uit deze voorraadsflesch werden achtereenvolgens

de kolfjes gevuld, welke bij de proeven dienst deden. Ter contrôle analyseerde men de verzadigde oplossing. Dit geschiedde door een afgewogen hoeveelheid in een platinakroes op een waterbad tot droog in te dampen, en het aldus verkregen waterhoudende zout op den ringbrander (zie pag. 21) tot constant gewicht te verhitten.

Twee op deze wijze met 6.0766 gram en 5.6257 gram oplossing uitgevoerde analyses, gaven een gehalte aan anhydrisch zout van 43.29 $\%$, resp. 43.30 $\%$, in goede overeenstemming met de door KOHNSTAMM en COHEN¹⁾ en v. STEINWEHR²⁾ bepaalde waarde (43.29 $\%$).

De calorische proeven werden verder op geheel dezelfde wijze uitgevoerd, als voor de vaste zouten is beschreven.

Het water in den calorimeter werd te voren op $\pm 18^\circ$ gebracht.

Tabel 12 geeft de waarden der verdunningswarmte.

TABEL 12.

Verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{ H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O} (W_3)$.

gew. verz. oploss. in gr.	gew. water in gr.	Θ_o corr.	Θ_n corr.	Δt corr.	W_3	W_3 gemidd.
66.3442	954.68	3°.569	3°.745	0°.177	1327	1328
53.1594	764.71	3°.448	3°.624	0°.177	1339	
60.9772	897.02	3°.950	4°.125	0°.176	1324	
61.7269	888.12	0°.5428	0°.7160	0°.1735	1305	
61.2068	880.49	0°.7410	0°.9196	0°.1789	1345	

De eerste drie waarden zijn bepaald met den thermometer, verdeeld in $1/100^\circ$, de laatste twee, met dien

¹⁾ Wied. Ann. N. F. 65, 844 (1898).

²⁾ Ann. der Physik (4) 9, 1046 (1902).

verdeeld in $\frac{1}{500}^{\circ}$ (zie pag. 51). De overeenstemming is zeer bevredigend.

d. De verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{ H}_2\text{O}$ —
— $\text{CdSO}_4 \cdot 440.61 \text{ H}_2\text{O}$.

Bij de berekening van het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat moeten wij, zooals op pag. 42 is uiteengezet, de oploswarmte kennen van 1 mol anhydrisch kadmiumsulfaat in 440,61 molen water. Het zou voor de hand liggen, deze grootte direct te bepalen. Om de volgende reden is dit echter niet geschied:

Het anhydrisch kadmiumsulfaat lost slechts zeer langzaam in water op; de proeven, dienende ter bepaling van zijn oploswarmte, duren daardoor tamelijk lang (6 tot 8 minuten, zie pag. 58), hetgeen weer een vrij groote stralingscorrectie noodig maakt. De nauwkeurigheid der bepalingen wordt hierdoor verminderd en zeer

TABEL 13.

Verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{ H}_2\text{O}$ — $\text{CdSO}_4 \cdot 440.61 \text{ H}_2\text{O}$ (W_4).

gew. verz. opl. in gr.	gew. water in gr.	Θ_o corr.	Θ_n corr.	Δt corr.	W_4	W_4 gemidd.
52.8214	840.34	0°.2140	0°.3746	0°.1609	1336	1356
53.9462	858.46	0°.5100	0°.6760	0°.1663	1379	
54.4546	866.11	0°.3800	0°.5436	0°.1639	1359	
55.5697	883.73	0°.6710	0°.8337	0°.1630	1351	

waarschijnlijk zouden de gevonden waarden practisch niet van de in Tabel 10 voorkomende verschillen. Ten einde de bovengenoemde bezwaren te ondervangen, is de

verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 440.61 \text{H}_2\text{O}$
 bepaald als het verschil der verdunningswarmten $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ (zie Tabel 12) en $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 440.61 \text{H}_2\text{O}$.

Bij deze bepalingen verloopt de reactie zeer snel; dientengevolge zijn de aan te brengen correcties gering. De proeven geschieden op geheel dezelfde wijze als pag. 61 is beschreven voor de bepaling van de verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$.

De gevonden resultaten vindt men in Tabel 13.

Uit de in de tabellen 12 en 13 gevonden waarden volgt nu voor de verdunningswarmte

$$\text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 440.61 \text{H}_2\text{O}:$$

$$W_5 = 1356 - 1328 = 28 \text{ gram-calorieën.}$$

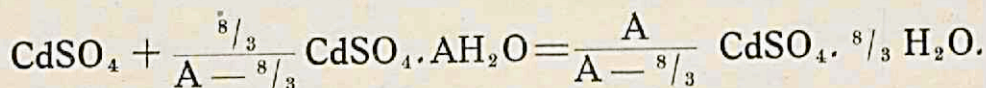
HOOFDSTUK VI

BEREKENING DER CHEMISCHE ENERGIE VAN HET WESTON-NORMAALELEMENT UIT CALORISCHE GEGEVENS II.

Met behulp van de calorische grootheden, in het voorafgaande hoofdstuk bepaald, kunnen wij nu de chemische energie van het WESTON-normaalement bij 18° C. berekenen.

Uit hetgeen op pag. 3 over het reactie-mechanisme is gezegd, volgt, dat de hieronder te berekenen warmtehoeveelheden daarvoor noodig zijn:

1. Het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat, dat op 45185 gram-calorieën is bepaald (zie pag. 49).
2. Het warmte-effect, dat voorgesteld wordt door de vergelijking:



Hierin stelt $A = 15.17$ het aantal molen water voor, dat in de verzadigde oplossing bij 18.0 naast 1 mol CdSO_4 voorkomt.

Deze warmte-hoeveelheid wordt dus:

$$10760 + 0.213 \times 1328 - 1.213 \times 2556 = 7943 \text{ gram-calor.}$$

3. De warmte-hoeveelheid, benodigd voor het onttrekken van 1 gram-atoom kadmium aan een

onbegrensde hoeveelheid 8 gew. % amalgaam, welke — 5675 gram-calorieën bedraagt (zie pag. 38).

De algebraïsche som dezer drie grootheden levert ons de chemische energie van het WESTON-element bij 18°.0 C.

Voeren wij deze sommatie uit, dan vinden wij:

$$(E_c)_{18^{\circ}.0} = 45185 + 7943 - 5675 = 47453 \text{ gram-calorieën.}$$

Bij bovenstaande berekening hebben alle grootheden betrekking op γ -kadmium. Uitgaande van α -kadmium, komen wij tot hetzelfde resultaat. Immers, het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercuriosulfaat moet dan met de overgangswarmte γ -kadmium $\rightarrow$ α -kadmium worden verminderd (739 gram-calorieën.).

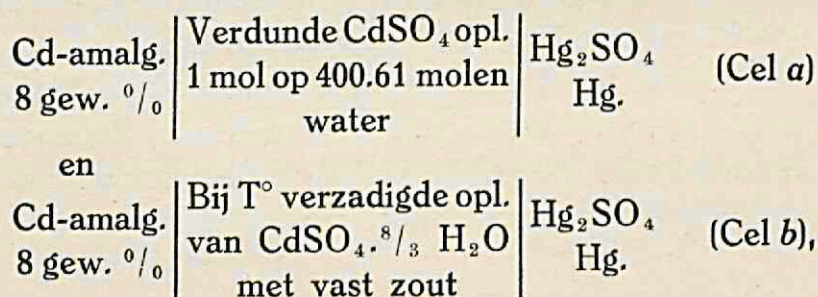
Echter wordt ook de warmtehoeveelheid, benodigd voor het onttrekken van 1 gram-atoom kadmium aan het amalgaam, hetzelfde bedrag kleiner, zoodat het eindresultaat onveranderd blijft.

HOOFDSTUK VII

CONTRÔLE OP EENIGE DER BOVEN BEPAALDE ELECTRISCHE- EN CALORISCHE GROOTHEDEN.

De volgende overwegingen maken het mogelijk een contrôle-rekening op te stellen, omtrent eenige der gevonden calorische en electrische waarden.

Stelt men zich twee tegen elkaar geschakelde elementen voor, welke de samenstelling hebben:



dan is het verschil der chemische energieën dezer cellen bij T° bepaald door het verschil der oploswarmten van 1 mol anhydrisch CdSO_4 in de verdunde en in de bij T° verzadigde oplossing. Immers, passen wij op beide elementen de vergelijking van GIBBS-V. HELMHOLTZ toe, dan krijgen wij het volgende: (De indices v en g hebben op de cel met verdunde, resp. met verzadigde oplossing betrekking).

Voor cel (a):

$$(\bar{E}_e)_v = \frac{(E_c)_v}{nF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \quad (15)$$

Voor cel (b):

$$(E_e)_g = \frac{(E_c)_g}{nF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_g \quad (16)$$

Uit (15) volgt:

$$(E_c)_v = nF \left\{ (E_e)_v - T \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \right\}$$

uit (16):

$$(E_c)_g = nF \left\{ (E_e)_g - T \left(\frac{dE}{dT} \right)_g \right\}$$

Het verschil der chemische energieën:

$$(E_c)_g - (E_c)_v = nF \left[(E_e)_g - (E_e)_v - T \left\{ \left(\frac{dE}{dT} \right)_g - \left(\frac{dE}{dT} \right)_v \right\} \right] = l_g - l_v \quad (17)$$

stelt het bovengenoemde verschil der oploswarmten voor.

In ons geval kunnen wij voor deze berekening gebruik maken van WESTON-elementen met verdunde (blz. 43) en met verzadigde oplossing.

Wij hebben vroeger gevonden (blz. 48):

$$(E_e)_v^{18^{\circ}.0} = 1.07218 \text{ Volt,}$$

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_v^{18^{\circ}.0} = - 0.0000645 \frac{\text{volt}}{\text{graad}}$$

Verder is:

$$(E_e)_g^{18^{\circ}.0} = 1.01837 \text{ Volt;}$$

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_g^{18^{\circ}.0} = - 0.0000354 \frac{\text{volt}}{\text{graad}}$$

Substitueeren wij deze waarden in vergelijking (17), dan krijgen wij het volgende:

$$l_g - l_v = (E_c)_g^{18^{\circ}.0} - (E_c)_v^{18^{\circ}.0} = 46105 \left\{ 1.01837 - 1.07218 - 291 \right. \\ \left. (-0.0000345 + 0.000654) \right\} = -0.62278 \times 46105 = -2871 \text{ gram-calorieën.}$$

Thermodynamisch kunnen wij $l_g - l_v$ op de volgende wijze berekenen:

Voor l_v , de warmtehoeveelheid, welke ontwikkeld wordt, wanneer 1 mol CdSO_4 anhydried oplost in een onbegrensde hoeveelheid der verdunde oplossing, ($\text{CdSO}_4 \cdot 440.61 \text{ H}_2\text{O}$) hebben wij gevonden + 10788 gram-calorieën (blz. 59 en 63).

Het warmte-effect, dat optreedt, wanneer 1 mol CdSO_4 anhydried oplost in de bij $18^{\circ}.0$ verzadigde oplossing van kadmiumsulfaat is + 7943 gram-calorieën (blz. 64).

Langs calorischen weg vinden wij dus voor het verschil der oploswarmten:

$$l_g - l_v = + 7943 - 10788 = -2843 \text{ gram-calorieën,}$$

in zeer bevredigende overeenstemming met de uit elektrische grootheden berekende waarde.

Een tweede, zeer gewenschte, contrôle verkrijgen wij door toepassing van vergelijking (17) op eene combinatie van het WESTON-Element met vaste phase, met een cel, zooals die door de WESTON Co. in den handel wordt gebracht. Deze bevat een oplossing, die bij 4°C. verzadigd is. Haar temperatuur-coëfficiënt is nul (zie pag. 33), terwijl haar E.M.K. 1.0190 Volt bedraagt.

Met behulp van verg. (17) is het mogelijk uit de chemische energie bij $18^{\circ}.0$ der WESTON-cel met vast

zout op den bodem die van het element der WESTON Co. bij die temperatuur te berekenen, terwijl deze laatste tevens uit de bekende E. M. K. dier cel kan worden gevonden.

Duiden wij met l_g resp. l_v de oploswarmten bij $18^{\circ}.0$ van CdSO_4 in de oplossingen met, resp. zonder vast zout aan, dan is:

$$l_g - l_v = (1.018374 - 1.0190 + 291 \times 0.0000354) \times \\ \times 46105 \text{ gram-calorieën} = + 446 \text{ gram-calorieën.}$$

Volgens pag. 64 is $l_g = 7943$ gram-calorieën, en dus $l_v = 7467$ gram-calorieën.

De chemische energie der cel van de WESTON Co. bedraagt dus (zie pag. 65)

$$45185 - 5675 + 7497 = 47007 \text{ gram-calorieën.}$$

Langs electrischen weg vindt men hiermede in overeenstemming:

$$\left(E_c\right)_{18^{\circ}.0} = 1.0190 \times 46105 = 46981 \text{ gram-calorieën.}$$

HOOFDSTUK VIII

VERGELIJKING VAN DE LANGS VERSCHILLENDE WEGEN GEVONDEN WAARDEN VAN $(E_c)_{18^{\circ}.0}$ VAN HET WESTON-ELEMENT.

In het vierde hoofdstuk is langs electrischen weg voor de chemische energie van het WESTON-element bij $18^{\circ}.0$ gevonden + 47446 gram-calorieën, terwijl de bepaling uit calorische grootheden (Hoofdstuk VI) ons de waarde + 47453 gram-calorieën heeft opgeleverd. De overeenstemming tusschen deze, op verschillende wijze bepaalde, grootheden is bijzonder bevredigend. Dat bij COHEN¹⁾ en VON STEINWEHR²⁾ beide waarden niet zoo goed overeenkwamen, (verg. pag. 14) is een gevolg van het feit, dat zij bij hun berekening gebruik hebben gemaakt van de calorische gegevens van THOMSEN en VARET.

Dat er tusschen de door deze onderzoekers en de in dit proefschrift bepaalde waarden niet onbelangrijke afwijkingen voorkomen, blijkt uit het volgend overzicht.

	OUDE BEPALINGEN	NIEUWE BEPALINGEN
Verschil der vormingswarmten van CdSO_4 en Hg_2SO_4	44900	45185
Oploswarmte CdSO_4 . anh. — CdSO_4 . 400 H_2O	10740	10760
" " CdSO_4 . $\frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ — CdSO_4 . 400 H_2O	2660	2556
Verdun.warmte CdSO_4 . 15.17 H_2O — CdSO_4 . 400 H_2O	1440	1328

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

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

Wat de verklaring dezer afwijkingen betreft, zij het volgende opgemerkt:

Omtrent het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat zijn reeds op pag. 18 en 19 eenige feiten genoemd, die aanleiding tot fouten konden geven.

Wanneer wij aannemen, dat de waarde van de vormingswarmte van mercurosulfaat door VARET ¹⁾ juist is bepaald, dan laten zich aan het verschil tusschen deze grootheid en de vormingswarmte van kadmiumsulfaat (door THOMSEN bepaald) nog enkele beschouwingen vastknoopen.

Daar THOMSEN bij het bepalen van de thermochemische gegevens van kadmium is uitgegaan van de oploswarmte van metallisch kadmium in verdund zoutzuur en hij een niet-gedefinieerd materiaal heeft gebruikt (zie pag. 19), zal in het cijfer voor de vormingswarmte van kadmiumsulfaat mede een deel der overgangswarmten $Cd\alpha - Cd\beta$ en $Cd\alpha - Cd\gamma$ opgesloten liggen. Bepalen wij nu het verschil der vormingswarmten van kadmiumsulfaat en mercurosulfaat eenmaal, uitgaande van $Cd\alpha$, een ander maal, uitgaande van $Cd\gamma$, dan zal de waarde, die met behulp van THOMSEN's cijfer is berekend, tusschen beide bovengenoemde waarden moeten liggen.

Voeren wij deze berekening uit, dan vinden wij voor het genoemde verschil der vormingswarmten:

- a. Uitgaande van $Cd\alpha$: 44446 gram-calorieën.
- b. Uitgaande van $Cd\gamma$: 45185 gram-calorieën.
- c. Uitgaande van THOMSEN's waarde: 44900 gram-calorieën.

Inderdaad blijkt de onder c. genoemde waarde tusschen de beide andere in te liggen.

¹⁾ Ann. de Chimie et de Physique (7) 8, 117 (1896).

Het verschil tusschen de door THOMSEN bepaalde oploswarmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$, en de in dit onderzoek gevondene, zal hoogstwaarschijnlijk hieraan zijn toe te schrijven, dat het door hem gebruikte zout niet de vereischte samenstelling had.

Over zijn kristalwaterhoudende zouten toch zegt hij ¹⁾: „Der Wassergehalt der krystallisierten, wasserhaltenden Salze wurde durch die Analyse bestimmt. Das Trocknen der Salze wurde demnach unterbrochen, sobald die Analyse einen Wassergehalt anzeigte, der nur ein geringes, z. B. $\frac{1}{10}$ Mol, grösser war, als der normale.“

Bij een dergelijke behandeling kan het zeer goed mogelijk zijn, dat, al is het totale gewicht aan water aanwezig, er toch een zeker deel van het zout in anhydrischen toestand is gebleven, hetgeen bij de bepaling van de oploswarmte een grootere warmte-ontwikkeling tengevolge moet hebben.

Bovengenoemde fout is buitengesloten bij de behandeling, die het zout heeft ondergaan, dat voor ons onderzoek is aangewend.

Ten slotte is de verdunningswarmte $\text{CdSO}_4 \cdot 15.17 \text{H}_2\text{O} - \text{CdSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ door COHEN ²⁾ geïnterpoleerd uit verschillende door HOLSBOER ³⁾ bepaalde verdunningswarmten. De directe meting dezer grootheid is hiervoor veel meer aan te bevelen, omdat 1e. de lineaire interpolatie zeker niet volkomen nauwkeurig is en 2e. bij directe meting mogelijke sommeering van de fouten, welke elke afzonderlijke bepaling aankleven, vermeden wordt.

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie 17, 165 (1878).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 612 (1900).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 691 (1902).

SAMENVATTING

Nadat de thermodynamica van het WESTON-normaal-element, gelijk zij tot dusverre was gegeven, in eenige voorafgaande hoofdstukken was geschetst en de mogelijke fouten, die aanleiding konden geven tot niet-overeenstemming tusschen de resultaten, langs electrischen en thermochemischen weg verkregen, waren overwogen, zijn de nieuwe onderzoekingen beschreven, in dit proefschrift neergelegd. Deze hebben de redenen der bestaande afwijkingen aan het licht gebracht.

Bij 18^o.0 C. bedraagt de chemische energie dezer cel :

- a. Berekend uit *thermochemische gegevens*: 47453 gr.-cal.
b. Berekend uit *electrische gegevens*: 47446 " "
-

f7866

STELLINGEN

I

De door WOLFF opgestelde formule [Bull. of the Bureau of Standards, Washington 5, 309 (1908)], die de afhankelijkheid aangeeft van E. M. K. en temperatuur van het WESTON-normalelement, verdient de voorkeur boven die, welke door JAEGER en WACHSMUTH gegeven is [Wied. Ann. N. F. 59, 575 (1896)].

II

De jongste onderzoeken van CARL BENEDICKS en RAGNAR ARPI [Zeitschr. f. anorg. Chemie 88, 237 (1914)] leveren geen bewijs op, voor het niet bestaan van de allotropie van zink.

III

De meening van SNESSAREW [Journ. f. pract. Chemie 89, 372 (1914)] over het ontstaan van de α -imino-nitrilen verdient de voorkeur boven die van STADNIKOFF [Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1014 (1907)].

IV

De bepalingen van het electrisch geleidingsvermogen van Tellurium bij verschillende drukken, welke door

B. BECKMAN zijn uitgevoerd [Ann. der Physik. (4) 46, 931 (1915)], geven een directen steun aan de opvatting van COHEN en KRÖNER, dat Tellurium dynamische allotropie vertoont [Zeitsch. f. physik. Chemie 82, 587 (1913)].

V

De door TSCHERMAK [Zeitschr. f. physik. Chemie 53, 349 (1905)] voorgestelde methode, om den aard der kiezelzuren in natuurlijke silicaten vast te stellen, is aan bedenkingen onderhevig.

VI

De door DIELS en WOLF [Ber. d. d. chem. Ges. 39, 689 (1906)] voorgestelde structuurformule van koolsuboxyde, verdient de voorkeur boven die, welke MICHAEL gegeven heeft. [Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1915 (1906)].

VII

De korrelgrootte van het mercurosulfaat heeft geen invloed op de E.M.K. van een WESTON-normaalement.

VIII

De tot heden opgestelde theorieën over de voortplanting van het geluid in de vrije atmosfeer zijn geen van alle in staat, de feiten voldoende te verklaren.

IX

Het is niet geoorloofd uit de osmotische drukken van waterige oplossingen, bepaald door vriespuntsdaling of kookpuntsverhoging, den osmotischen druk voor tusschengelegen temperaturen te berekenen.

X

De door MARCKWALD uitgevoerde synthese van Valeriaanzuur [Ber. d. d. chem. Ges. 37, 349 (1904)], moet als een asymmetrische synthese worden beschouwd.

XI

Voor de constructie van WESTON-normaalelementen zijn kadmium-amalgamen met 8 of 10 gew. % kadmium te verkiezen boven die, welke $12\frac{1}{2}$ gew. % kadmium bevatten.

XII

Uit de onderzoeken van RICHARDS en ANDEREGG [Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 7 (1915)] is gebleken, dat zoowel het electro-chemisch aequivalent van zilver, alsmede alle daarmee samenhangende grootheden, een herziening behoeven.

XIII

De oploswarmten van kristalwaterhoudende zouten, zooals die door THOMSEN zijn bepaald, zijn niet betrouwbaar.

XIV

Ten onrechte beweert E. ERLÉNMEYER [Biochem. Zeitschr. 68, 351 (1915)] een optisch-actief benaldehyde verkregen te hebben.

