



Thermodynamica van het Clark-normaalelement

<https://hdl.handle.net/1874/261348>

ct 20 11

Phys 6 April 1916

THERMODYNAMICA VAN HET
CLARK-NORMAALELEMENT

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT
VAN R. T. A. MEES



A. qu.
192

THERMODYNAMICA VAN HET
CLARK-NORMAALELEMENT



THERMODYNAMICA VAN HET CLARK-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. ERNST COHEN
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS-
EN NATUURKUNDE
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 6 APRIL 1916
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR
DOOR
REGNERUS TJAARDA ALTING MEES
GEBOREN TE BATAVIA

BOEK- EN KUNSTDrukkerij G. J. VAN AMERONGEN - AMERSFOORT





AAN
MIJN OUDERS EN
MIJN AANSTAANDE VROUW



Bij het afsluiten van mijn academische studie is het mij een behoefte mijn hartelijken dank te betuigen aan allen, die tot mijne vorming hebben bijgedragen.

In 't bijzonder aan U, Hoogleraren en Lectoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de Rijks-Universiteit te Utrecht, gevoel ik mij zeer verplicht.

U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, ben ik grooten dank verschuldigd voor de leiding en den steun, die ik bij de bewerking van mijn proefschrift van U mocht ontvangen. En niet minder ben ik U erkentelijk voor de belangstelling, welke Gij gedurende de jaren van mijn universitaire studie steeds aan mijn geestelijke ontwikkeling hebt geschonken.

Ook jegens U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, gevoel ik mij met dankbaarheid vervuld voor het onderwijs, dat ik van U heb mogen ontvangen, en evenzeer voor Uw opwekkende bemoediging bij mijn laboratoriumarbeid, in den tijd, toen mijn gemoedstoestand mijn wetenschappelijke vorming dreigde te verstoren.

Met dankbaarheid zal ik steeds blijven terugdenken aan

het onderricht, dat ik van U, Zeergeleerde KRUYT mocht ontvangen.

Het valt mij moeilijk te zeggen, hoeveel ik voor de ontwikkeling van mijn persoonlijkheid te danken heb aan de vele andere invloeden, die op mij werkten. De herinnering aan alle oprechte vriendschap, die ik heb ondervonden, en die mijn levensgevoel voller, grooter en sterker heeft gemaakt, zal steeds met innige dankbaarheid bewaard blijven.

INHOUD.

	Blz.
Inleiding	1
Hoofdstuk I: <i>Het normaalelement van Clark en het potentiaalverschil zijner electroden</i>	2
1. Samenstelling en eigenschappen	2
2. Phasentheoretische beschouwing van het normaal-element	4
3. Thermodynamische theorie	5
Hoofdstuk II: <i>Het reactie-mechanisme.</i>	11
1. Historisch overzicht van de ontwikkeling der theorie van het stroomleverend reactie-mechanisme in het normaalelement van Clark.	11
1. Kritiek op de gebezigde grootheden	17
2. Resultaat der voorafgaande beschouwingen	20
3. Plan van het nieuwe onderzoek	21
Hoofdstuk III: <i>De chemische energie van het normaalelement van Clark</i>	23
Hoofdstuk IV: <i>De gebruikte gewichten en materialen</i>	26
1. Balans en gewichten	26
2. Materialen	26

Hoofdstuk V: <i>Het element met verdunde electrolytoplossing.</i>	29
1. Het mechanisme der cel	29
2. Bepaling der E.M.K. der cel	31
Hoofdstuk VI: <i>Calorimetrische bepalingen</i>	38
1. De calorimeter-inrichting	38
2. Voorproeven	40
3. De oplossingswarmte van $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O - ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$	44
4. De verdunningswarmte van $ZnSO_4 \cdot 17.11 H_2O - ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$	44
5. Resultaat	47
Hoofdstuk VII: <i>De oplossingswarmte van zink in 10% zink-amalgaam.</i>	50
1. Inleiding	50
2. Bepaling der oplossingswarmte van zink in 10% zink-amalgaam	51
Hoofdstuk VIII: <i>De methode ter bepaling van het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en Hg_2SO_4</i>	59
Hoofdstuk IX: <i>De oplossingswarmte van zink in $H_2SO_4 \cdot 41.25 H_2O$.</i>	63
1. Materialen	63
2. De calorimeterinrichting	65
3. De proeven	68
Hoofdstuk X: <i>De oplossingswarmte van $ZnSO_4$ in $H_2SO_4 \cdot 41.25 H_2O$</i>	74
1. De calorimeter-inrichting	74
2. De bepalingen	74
Hoofdstuk XI: <i>De omkeerbare galvanische cel $H_2 H_2SO_4 \cdot 41.25 H_2O Hg_2SO_4, Hg$</i>	77

	Blz.
1. Beschrijving van het element	77
2. De Metingen van de E.M.K.	81
Hoofdstuk XII: <i>Berekening van het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en Hg_2SO_4</i>	85
Hoofdstuk XIII: <i>De oplossingswarmte $ZnSO_4 - ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$</i>	86
Hoofdstuk XIV: <i>Berekening der chemische energie van het Clark-normaalelement uit de nieuwe gegevens</i>	89
Samenvatting.	93

LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE
NATUURCONSTANTEN.

Atoomgewicht van Barium	Ba =	137.37
„ „ Chloor	Cl =	35.46
„ „ Waterstof	H =	1.008
„ „ Kalium	K =	39.10
„ „ Zuurstof	O =	16
„ „ Zwavel	S =	32.07
„ „ Zink	Zn =	65.37
Soortelijke warmte van koper	:	0.093
„ „ „ zilver	:	0.056
„ „ „ platina	:	0.032
„ „ „ kwikzilver	:	0.033
„ „ „ glas	:	0.20

Soortelijke warmte van zwavelzuuroplossingen
 $H_2SO_4.AH_2O$, waarin A ligt tusschen 20 en 100:

$$S_A = 0.8339 + 0.005266 (A-20) - 0.0001048 (A-20)^2 \\ + 0.000000724 (A-20)^3$$

Voor de s.w. van water bij $18^{\circ}.0$ C. werd aangenomen
1.000.

Waarde der watt-sec. : 0.2389 cal.

Waarde van F: 96494 coulombs

E.M.K. van het Weston-normaalelement met vaste
phase bij $25^{\circ}.0$ C. : 1.0181 Volt.

INLEIDING.

Dit proefschrift bevat de beschrijving van physisch-chemische onderzoekingen, welke verricht zijn om aan hypothetische voorstellingen, betreffende een systeem van stoffen, dat den naam draagt van normaal-element van Clark, grootere zekerheid te schenken. Het werk zal openen met een eenvoudige beschrijving van het normaal-element van Clark en van zijne eigenschappen, daarop zal volgen de wetenschappelijke beschouwing van de waargenomen eigenschappen, waarbij de algemeene wetten van de chemie aan de gedachten richting geven, en het resultaat der overdenking zal als een volledig omschreven voorstelling te voorschijn treden. Deze voorstelling mist nu nog de zekerheid van het bewijs. Om haar die te geven, worden experimenten ontworpen en uitgevoerd. Zij hebben ten doel een getallenmateriaal te verzamelen, dat toelaat de gevormde voorstellingen als juist of onjuist te leeren kennen. Met de resultaten der experimenten, waarvan de meesten, ook buiten het verband van het onderwerp der dissertatie, waarde behouden als nieuw bepaalde natuurconstanten, worden de vereischte berekeningen uitgevoerd en het bewijs voor de juistheid der oorspronkelijke voorstelling gegeven. Tenslotte zal over den graad der zekerheid van experimenten en eindresultaat in 't kort worden gesproken.

HOOFDSTUK I.

HET NORMAALELEMENT VAN CLARK EN HET POTENTIALVERSCHIL ZIJNER ELECTRODEN.

1. SAMENSTELLING EN EIGENSCHAPPEN.

Het normaalelement van *Latimer Clark*¹⁾ is een galvanisch element van voorgeschreven en reproduceerbare samenstelling, dat onder gelijke omstandigheden van temperatuur en drukking een gedurende practisch onbegrensden tijd gelijkblijvende electromotorische kracht (E.M.K.) bezit, die als standaardwaarde bij de meting van potentialverschillen wordt gebezigd.

In zijn meest gebruikelijken vorm bestaat dit element uit een glazen vat van de gedaante als in figuur 1 is afgebeeld (zoogenaamde H-vorm, ontworpen door *Lord Rayleigh*). De beide beenen eindigen beneden in capillaire buisjes, die omgebogen zijn en verticaal naar boven loopen. Waar deze capillaire buisjes in de beenen van het H-vormige vat uitkomen, zijnde openingen met emailglas dichtgesmolten, waardoor een platinadraad steekt,

¹⁾ *Phil. Trans. London* 164, 1 (1874).

die de elektrische verbinding tot stand brengt tusschen de als electroden dienende metaalphasen binnen het element en het kwikzilver, dat in de capillaire buisjes staat. Op den bodem van het eene been bevindt zich zuiver kwikzilver en hierop een laagje van een pasta, bestaande uit Hg_2SO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en Hg , in het andere been zinkamalgaam, dat 1 gewichtsdeel zink bevat op 9 gewichtsdeelen kwikzilver. De verdere ruimte van het glazen vat is aangevuld met kristallen van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en met de bij de heerschende temperatuur verzadigde waterige oplossing van dit zout. Een weinig lucht is boven in het vat gelaten, ten einde bij temperatuurveranderingen uitzetting der samenstellende deelen zonder bezwaar mogelijk te maken.

De beide uiteinden van het normaal-element van Clark (t.w. de kwikzilverzuiltjes in de beide capillaire buisjes) vertoonen een bij constante temperatuur en drukking gelijkblijvend electrisch potentiaalverschil, dat ook na het doorgaan van electrischen stroom (0.1 milliampère niet te boven gaande) een zelfde waarde behoudt. Het potentiaalverschil bedraagt bij 15°C . en 1 atmosfeer drukking $E_{15} = 1.4324$ Volt¹⁾. De temperatuurafhankelijkheid dezer E.M.K. kan worden voorgesteld door de formule

$$E_t = E_{15} - 0.00119(t-15) - 0.000007(t-15)^2. \text{ } ^2)$$

¹⁾ Zie blz. 23. ²⁾ Zie blz. 24.

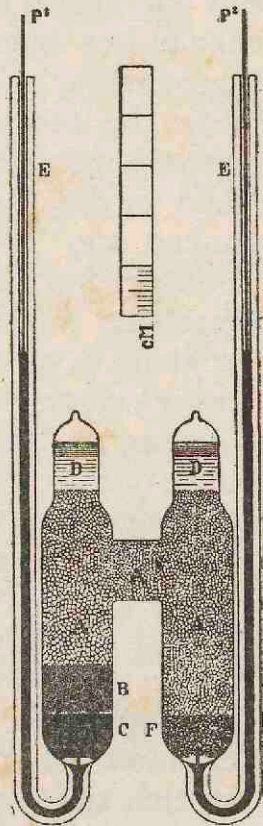


Fig. 1.

2. PHASENTHEORETISCHE BESCHOUWING VAN HET NORMAALELEMENT.

Zeer algemeen geldt het beginsel, dat de E.M.K. van een galvanisch element uitsluitend afhankelijk is van den chemischen aard en van den physischen toestand der samenstellende deelen.¹⁾

Deze theoretische wet verklaart eenige kenmerkende eigenschappen van het normaalelement van Clark. Haar naam en praktische waarde heeft de cel van Clark te danken aan 't feit, dat haar E.M.K. onder gelijke omstandigheden van temperatuur en drukking gelijk is, onverschillig welke temperatuur- en drukkingswijzigingen het element te voren heeft ondergaan (mits niet bepaalde grenzen overschrijdend) en welke hoeveelheid electriciteit door de cel is geleverd (ook zekere grenzen niet te boven gaande), terwijl ook tijdsduur op zich zelf de E.M.K. niet doet veranderen. De theorie leert, dat deze eigenschap slechts onder die voorwaarde kan bestaan, dat de chemische aard bij gelijke omstandigheden van temperatuur en drukking een gelijke is, onverschillig, hoeveel stroom door de cel is geleverd, welke wijzigingen van den physischen toestand zijn vooraf gegaan aan den beschouwden toestand en hoe langen tijdsduur 't element aan zich zelf is overgelaten.

De phasentheoretische beschouwing nu van het normaal-element, die na de onvoldoende voorstellingen van Nernst²⁾ en van Bancroft³⁾ door de heldere uiteenzettingen van Reinders⁴⁾ is gegrondvest en in de bewerking van van Ginneken en Kruyt⁵⁾ hare voltooiing heeft

¹⁾ Chwolson, Lehrbuch der Physik IV, Braunschweig 1908, Blz. 179.

²⁾ Theoretische Chemie, 3te Auflage, Leipzig 1900, blz. 660.

³⁾ Journ. phys. Chem. 2, 427 (1898). ⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 225 (1902).

⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 744 (1911).

gevonden, heeft doen inzien, dat de materieverplaatsingen en -omzettingen in het normaalelement, die met stroomlevering gepaard gaan, zoowel als die, welke ten gevolge van diffusie door tijdsduur worden teweeggebracht, zoodanig zijn, dat daardoor geen verandering in den chemischen aard, doch alleen in de relatieve massa's der fasen wordt veroorzaakt, waaruit het element is opgebouwd. Want het element kan worden opgevat als te zijn samengesteld uit twee deelen, die elk zijn invariante (p, t) systemen van dezelfde componenten.²⁾

Verandering van de omstandigheden van temperatuur en drukking hebben wijzigingen in den chemischen aard ten gevolge, maar bij terugkeer tot de oorspronkelijke omstandigheden zal de chemische aard ook weer gelijk te voren worden, daar de evenwichten in de fasen-systemen onder bepaalde uiterlijke omstandigheden volkomen bepaalden chemischen aard der fasen vereischen. Dat de E.M.K. van het normaalelement bij elken bepaalden physischen toestand een volkomen bepaalde en gelijkblijvende grootheid is, die noch door tijdsduur, noch door (beperkte) stroomlevering eenige verandering ondergaat, brengt mede, dat ook voor de temperatuurafhankelijkheid een onveranderlijke uitdrukking kan worden aangenomen.

3. THERMODYNAMISCHE THEORIE.

Nadat boven de standvastigheid van de E.M.K. uit den gelijkblijvenden chemischen aard van de fasen werd verklaard, willen wij nu de waarde van de E.M.K. zelf en van haar temperatuurafhankelijkheid verklaren uit de waarde van den energie-inhoud der samenstellende deelen,

²⁾ van Ginneken en Kruyt, Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 744 (1911).

welke grootheid, in tegenstelling met den chemischen aard der phasen, verandering ondergaat bij stroomlevering. Het bestaan van een potentiaalverschil aan de einden van een doorlopende reeks elkaar begrenzende phasen staat in directen samenhang met de verschijnselen, die bij sluiting van de stroomketen optreden. Deze verschijnselen zijn in 't algemeen van tweeërlei aard: chemische en physische. Zij vertegenwoordigen in totaal een wijziging van den energie-inhoud van het systeem, die ingevolge van de wet van het behoud van arbeidsvermogen gelijk is aan de energie, door den electricischen stroom geleverd, vermeerderd met de warmtehoeveelheid, door het element afgestaan.

Wij willen nu de physische en chemische verschijnselen afzonderlijk beschouwen.

Schematisch kan het normaalelement van Clark als volgt worden voorgesteld:

$\text{Hg} | \text{Pt} | \text{Zn-amalgaam} | \text{electrolytoplossing} | \text{Hg} | \text{Pt} | \text{Hg}$,
waarbij de verticale strepen begrenzungen beteekenen van phasen, welke een potentiaalverschil ten opzichte van elkaar vertoonen. Het potentiaalverschil aan beide einden van bovenbeschreven keten, zal, indien mag worden aangenomen, dat de regel van Volta voor geleiders der eerste klasse, ook voor vloeibare metalen en metaallegeringen (kwikzilver en zinkamalgaam) zijne geldigheid behoudt, gelijk zijn aan het potentiaalverschil van een hypothetische keten, welke aldus schematisch kan worden voorgesteld:

$\text{Hg} | \text{Zn-amalgaam} | \text{electrolytoplossing} | \text{Hg}$.

Nemen we nu aan, dat dit systeem in zijn geheel aan dezelfde omstandigheden van temperatuur en drukking is blootgesteld, dan zal klaarblijkelijk het volgende physische ver-

schijnsel optreden bij sluiting van den electricischen stroom : Aan de contactplaats van Hg en Zn-amalgaam (wel te verstaan een theoretisch denkbare contactplaats; bij een werkelijk contact zouden ook chemische omzettingen plaats grijpen, welke echter buiten beschouwing moeten worden gelaten, omdat het gedachte contact slechts bedoelt te zijn een vereenvoudigde voorstelling van het contact Hg | Pt | Zn-amalgaam) zal een bepaald Peltier's warmte-effect optreden, hetgeen beteekent een wijziging van den energie-inhoud van het normaalelement van Clark.

Nu willen wij nagaan, welke chemische veranderingen de stroomlevering vergezellen.

De strikte en algemeene geldigheid van de wet van Faraday eischt, dat de overbrenging der electriciteit in geleiders der tweede klasse uitsluitend geschiedt door verplaatsing van materie. Die verplaatsing van materie geschiedt in systemen, waar electroden van ongelijke chemischen aard zich aan beide zijden eener electrolytoplossing bevinden, steeds in samenhang met een chemische omzetting.

Welke chemische omzettingen en welke materieverplaatsingen in een galvanische cel de stroomlevering begeleiden, is in sommige gevallen gemakkelijk te vermoeden, doch van een experimenteel bewijs door analyse van de samenstellende deelen van de cel vóór en na de levering van een bepaalde hoeveelheid electriciteit kan meestal niet sprake zijn, omdat zulk een direct bewijs onoverkomelijke moeilijkheden met zich brengt. In het geval van het normaalelement van Clark kan bijvoorbeeld practisch een langdurige electricische stroom uit de cel niet worden verkregen, omdat de geringe oplosbaarheid van

het mercurosulfaat oorzaak is, dat de concentratie van het kwikzilver in de oplossing spoedig uitgeput raakt, hetgeen polarisatie tengevolge heeft. Vandaar, dat een andere weg moet worden ingeslagen om de chemische omzetting te leeren kennen.

De wet van het behoud van arbeidsvermogen eischt, dat de som van alle energieveranderingen van een afgesloten systeem nul is. Bij stroomlevering wordt door het galvanisch element elektrische energie geleverd. Deze energie komt voort uit de chemische omzetting, die in het element plaats heeft, welke bij spontane stroomlevering altijd een zoodanige is, dat de energie-inhoud der producten na de stroomsluiting een kleinere is dan die vóór de stroomsluiting. Doch niet juist het gelijke bedrag aan energie wordt door den stroom afgevoerd, als uit de chemische reactie vrijkomt. Een deel van deze energie kan als warmte-effect te voorschijn komen, terwijl, omgekeerd, ook de stroom méér energie kan verbruiken dan de chemische reactie schenkt en het element dus ook warmte van de omgeving kan opnemen bij stroomlevering. Slechts als uitzondering komt het geval voor, dat de chemische energie practisch geheel en uitsluitend in elektrische overgaat. Er heeft dan geen secundair warmte-effect plaats en de temperatuur-afhankelijkheid van de E.M.K. is nul. Treedt er echter bij stroomlevering wel een warmte-effect op in de cel, dan zal de temperatuur-invloed zóódanig zijn, dat, indien het warmte-effect positief is, temperatuurverhooging de E.M.K. zal verlagen, indien daarentegen het warmte-effect negatief is, temperatuurverhooging de E.M.K. zal doen stijgen.

De E.M.K. en haar temperatuurafhankelijkheid staan dus in het nauwste verband met de wijziging van den chemi-

schen energie-inhoud van de cel. Deze wijziging van den chemischen energie-inhoud tengevolge van chemische omzetting, betrokken op een grammolecuul van het hoogstwaardige der zich omzettende stoffen, noemt men kortweg de chemische energie van het galvanisch element. Haar betrekking tot de E.M.K. en haar temperatuurcoëfficiënt leert de formule van Gibbs-Helmholtz in wiskundigen vorm kennen:

$$E = \frac{E_c}{nF} + T \frac{dE}{dT}.$$

Hierin is E de electromotorische kracht, E_c de chemische energie, n de valentie, F de elektrische lading van 1 monovalent gramion, T de absolute temperatuur en $\frac{dE}{dT}$ de temperatuurcoëfficiënt van de E.M.K. bij de beschouwde temperatuur.

Het bestaan van deze betrekking scheidt de mogelijkheid de stroomleverende chemische omzettingen te leeren kennen. Immers, schrijft men de formule in den vorm:

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

en herleidt alle energieën tot eenzelfde eenheid, dan stelt de formule in staat het bedrag van de chemische energie te vinden uit E.M.K. en haar temperatuurcoëfficiënt, welke direct meetbaar zijn. En nu is het vraagstuk vereenvoudigd tot dit probleem: een chemische omzetting te bedenken, welke niet alleen de waarschijnlijkste is, doch tevens eenzelfde chemische energie vertegenwoordigt als die uit E.M.K. en temperatuurcoëfficiënt berekend. Is een zoodanige omzetting gevonden, dan is bewezen,

dat deze als het stroomleverend proces mag worden opgevat. Zóó heeft men voor tal van galvanische elementen door berekening van de chemische energie uit de electriche gegevens en door meting van reactiewarmten (d.z. chemische energieën) de juistheid der voorstelling van het stroomleverend proces bewezen.

En nu moge het bewijs twijfelachtig schijnen, als men bedenkt, dat de gemeten E.M.K. van een element ook het contactpotentiaalverschil bevat tusschen de beide ongelijke metalen, welke als electroden dienst doen, die twijfel wordt opgeheven, indien men overweegt, dat dit contactpotentiaalverschil is een lineaire functie van de temperatuur, zoodat $(E - T \frac{dE}{dT})$ voor dit potentiaalverschil de waarde nul oplevert en een „chemische” energie niet vertegenwoordigt. Het bedrag der chemische energie uit de volledige E.M.K. afgeleid, is dus zonder correctie het ware bedrag der chemische energie.

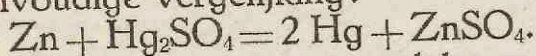
Nu kunnen we ook voor het normaalelement van Clark het stroomleverend proces leeren kennen, doch vooraf ga eerst een overzicht van de vroegere pogingen het reactiemechanisme in voorstelling te brengen en hare juistheid uit bestaande gegevens te bewijzen.

HOOFDSTUK II.

HET REACTIE-MECHANISME.

1. HISTORISCH OVERZICHT VAN DE ONTWIKKELING DER THEORIE VAN HET STROOMLEVEREND REACTIE-MECHANISME IN HET NORMAALELEMENT VAN CLARK.

Door N e r n s t¹⁾ werd het reactie-mechanisme beschreven door de eenvoudige vergelijking:

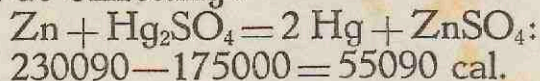


De chemische energie van het normaalelement van Clark zou in dit geval niets anders zijn dan het verschil der vormingswarmten van ZnSO_4 en Hg_2SO_4 . Cohen²⁾ toonde aan, dat deze voorstellingswijze heel onwaarschijnlijk wordt, als men bedenkt, dat het gevormde ZnSO_4 zich beneden 39°C . terstond met het water, dat in de oplossing aanwezig is, omzet tot het kristalwaterhoudende zout $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, welke reactie met een wijziging van den energie-inhoud gepaard gaat. Een meer sprekend bewijs voor de onjuistheid der voorstelling van N e r n s t levert de vervolgens door C o h e n uitgevoerde berekening:

¹⁾ Theoretische Chemie, 2te Auflage, Leipzig 1898, blz. 657.

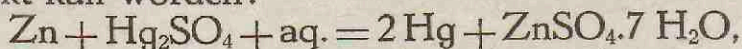
²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 63 (1900).

Uit de waarden van de vormingswarmten van ZnSO_4 , door *Thomson* gevonden (230090 cal.), en van Hg_2SO_4 , door *Varet* bepaald (175000 cal.), volgt voor de chemische energie van de omzetting:



Door *Cohen* wordt het aldus gevonden cijfer vergeleken met de waarde van de chemische energie van het normaalelement van *Clark*, zooals dit, op grond van de geldigheid der formule van *Gibbs-Helmholtz* wordt afgeleid uit E.M.K. en hare temperatuurafhankelijkheid. Hierbij werd door *Cohen* gebruik gemaakt van de volgende constanten: $E_{15} = 1.4328$, 1 watt-sec. = 0.2362 cal. en $F = 96540$ coulombs; en hij vindt dan voor de chemische energie bij $18^{\circ}.0 \text{ C.}$ en 1 atmosfeer drukking de waarde: 81490 cal.

Daar het cijfer der chemische energie, zooals dit is afgeleid volgens *Nernst's* voorstelling van het stroomleverend reactie-mechanisme, 55090 cal., zeer sterk van het uit elektrische gegevens berekende afwijkt, moet aan de voorstelling van *Nernst* juistheid worden ontzegd. Ook een voorstellingswijze, die, (analoog aan een door *MacIntosh*¹⁾ gegeven voor een normaalelement, dat alleen van het element van *Clark* verschilt in zoover, als daarin Zn en $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ door Cu en $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ vervangen zijn), de hydratatie van het gevormde anhydri-sche zout in aanmerking neemt en in de vergelijking uitgedrukt kan worden:



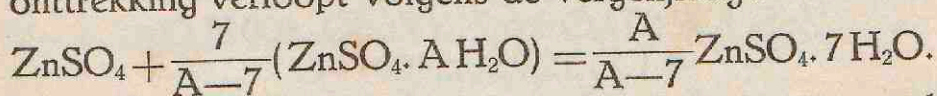
blijkt niet juist te zijn, daar ook de chemische energie van de omzetting, in deze vergelijking uitgedrukt, 77780 cal.,

¹⁾ Journ. phys. Chem. 2, 185 (1898).

nog aanmerkelijk verschilt van de uit elektrische gegevens berekende 81490 cal.

Door C o h e n werd nu getracht van de stroomleverende omzettingen een waarschijnlijker voorstelling te ontwikkelen.²⁾ Zijne beschouwingen kunnen verkort als volgt worden weergegeven. Heeft het element 2×96540 coulombs electriciteit geleverd, dan is 1 gramatoom Zn in oplossing gegaan. Deze hoeveelheid Zn verbindt zich met de equivalente hoeveelheid SO_4 uit Hg_2SO_4 tot ZnSO_4 . Het gevormde ZnSO_4 onttrekt aan de verzadigde oplossing van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ water en hydrateert zich daarmee tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

C o h e n stelt zich voor, dat deze hydratatie en wateronttrekking verloopt volgens de vergelijking:



In deze „vergelijking van C o h e n” beteekent A het aantal molen water, dat zich bij de gegeven temperatuur naast 1 mol ZnSO_4 in de verzadigde oplossing van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bevindt.

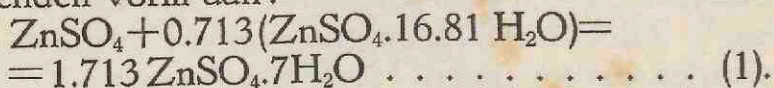
De totale chemische energie van het normaalelement van C l a r k is nu gelijk aan het verschil der vormingswarmten van ZnSO_4 en Hg_2SO_4 , vermeerderd met het warmte-effect, dat de omzetting, door de vergelijking van C o h e n uitgedrukt, vergezelt.

Elk stuk van deze totale chemische energie kon nu door C o h e n uit bestaande, voor 18°C . geldende thermochemische gegevens worden berekend.

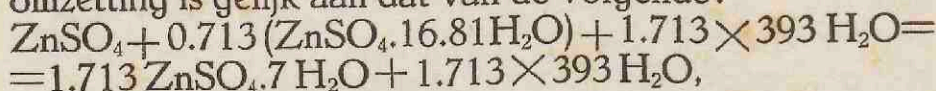
De waarde van A wordt ontleend aan oplosbaarheidsbepalingen van C a l l e n d a r en B a r n e s²⁾ en van C o h e n³⁾,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 65 (1900). ²⁾ Proc. Roy. Soc. London 62, 117 (1898). ³⁾ Versl. Kon. Ac. v. Wet. Amst. 1900, 365.

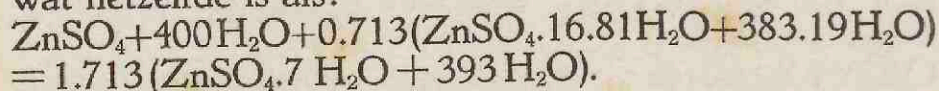
welke overeenstemmende resultaten hebben opgeleverd. Uit deze bepalingen wordt voor A gevonden bij 18°.0C. de waarde 16.81. De vergelijking van Cohen neemt dus den volgenden vorm aan:



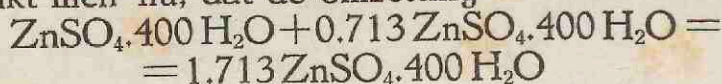
Het warmte-effect van de in deze vergelijking uitgedrukte omzetting is gelijk aan dat van de volgende:



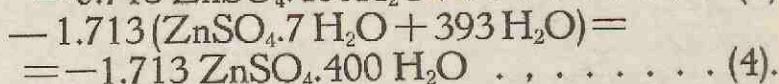
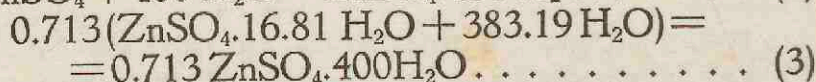
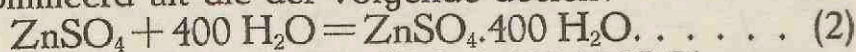
wat hetzelfde is als:



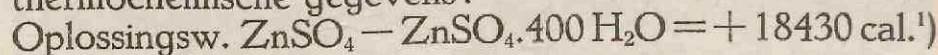
Bedenkt men nu, dat de omzetting



een warmte-effect niet geeft, dan vindt men voor het warmte-effect van de vergelijking (1), dat dit kan worden gesommeerd uit die der volgende deelen:



Noodig was dus te kennen de oplossingswarmte van ZnSO₄ tot ZnSO₄·400H₂O en die van ZnSO₄·7H₂O tot ZnSO₄·400H₂O, en de verdunningswarmte der bij 18°.0 C. verzadigde oplossing tot dezelfde eindconcentratie. Deze cijfers worden door Cohen afgeleid uit bekende thermochemische gegevens:



¹⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. III, Leipzig 1883, blz. 275.

$$\text{Oplossingswarmte } \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O} = -4260 \text{ cal.}^1)$$

De verdunningswarmte

$\text{ZnSO}_4 \cdot 16.81 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ was niet bekend, doch kan uit bekende waarden worden afgeleid op de volgende wijze :

$$\text{Verdunningswarmte } \text{ZnSO}_4 \cdot 20 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 50 \text{H}_2\text{O} = +318 \text{ cal.}^2)$$

Verdunningswarmte

$$\text{ZnSO}_4 \cdot 16.81 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 20 \text{H}_2\text{O} = \frac{3.19}{30} \times 318 = +33.8 \text{ cal.}$$

$$\text{Verdunningswarmte } \text{ZnSO}_4 \cdot 20 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 200 \text{H}_2\text{O} = +390 \text{ cal.}^3)$$

$$\text{Verdunningswarmte } \text{ZnSO}_4 \cdot 200 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O} = +10 \text{ cal.}^4)$$

Uit deze gegevens wordt voor de waarde van de verdunningswarmte $\text{ZnSO}_4 \cdot 16.81 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ afgeleid het bedrag $+433.8 \text{ cal.}$

Voor de chemische energie van de omzetting, uitgedrukt in vergelijking (1) vindt Cohen nu :

$$W = 18430 + 0.713 \times 433.8 + 1.713 \times 4260 = +26037 \text{ cal.}$$

De totale energie van de Clark-cel bij 18°C. wordt dan : $55090 + 26037 = 81127 \text{ cal.}$

Dit getal is in bevredigende overeenstemming met de uit elektrische metingen afgeleide waarde 81490 cal.

Deze beschouwingen gelden voor een element, dat zuiver zink als electrode bevat, doch kunnen ook op de cel van

¹⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. III, Leipzig 1883, blz. 275.

²⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. III, Leipzig 1883, blz. 90.

³⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. III, Leipzig 1883, blz. 37.

⁴⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. III, Leipzig 1883, blz. 91.

Clark met 10% zinkamalgaan worden toegepast, daar toch de onderzoeken van Linde¹⁾, zoowel als die van Hockin en Taylor²⁾ en ten overvloede ook de metingen van Callendar en Barnes³⁾, hebben uitgemaakt, dat een zink-amalgaam van meer dan 2% zinkconcentratie bij gebruikelijke temperaturen eenzelfde potentiaal vertoont als zuiver zink.

Tien jaren na het verschijnen van Cohen's thermodynamische theorie werd door Pollitzer⁴⁾ opnieuw de chemische energie van het normaalelement van Clark bij 18^o.0 C. berekend uit de E.M.K. en haar temperatuurafhankelijkheid met gebruikmaking van de nieuwste waarde voor het warmte-equivalent van de watt-sec.: 0.2387 cal. Afwijkend van Cohen's eindwaarde, vindt Pollitzer nu 82402 cal., bijna 300 cal. meer, dan de waarde van de chemische energie, zooals die door Cohen uit thermodynamische gegevens is afgeleid, 81127 cal.

Waar door Cohen en van Ginneken⁵⁾ ongeveer terzelfder tijd was gevonden, dat de mengkristallen in het 10% zink-amalgaam bij ongeveer 20^o C. een overgangspunt vertoonen, en de temperatuurcoëfficiënt van het normaalelement dus bij die temperatuur een plotselinge wijziging moet vertoonen terwijl de temperatuurformule van Jaeger en Kahle, zoowel als die van Callendar en Barnes niets van zulk een plotselinge richtingsverandering der functie doen zien, meende Cohen⁶⁾, dat aan de onjuistheid van de temperatuurformule mogelijkerwijze de afwijking van de op twee verschillende wijzen verkregen waarden voor de chemische energie is toe te schrijven.

¹⁾ Wied. Ann. N. F. 35, 311 (1888). ²⁾ Journ. Soc. Tel. Engineers, 7, 282 (1879).

³⁾ Proc. Roy. Soc. London 62, 117 (1898). ⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 748 (1910). ⁵⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 437 (1910). ⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 75 (1911).

Doch Pollitzer¹⁾ toonde aan, dat een zoo groote afwijking in de temperatuurformule onmogelijk kan bestaan, waar zij steeds in de practijk de meest nauwkeurige geldigheid heeft behouden. Tevens berekent hij uit bestaande thermochemische en physisch-chemische gegevens bij verschillende temperaturen de chemische energie en vindt bij 18^o,0 C. het getal 81150 cal. of 1250 cal. minder dan de waarde der chemische energie uit electriche gegevens. En zoo bleef tot op dit oogenblik de juistheid der thermodynamische theorie van het normaalelement van Clark, zooals zij door Cohen was uitgewerkt, onvoldoende bewezen.

2. KRITIEK OP DE GEBEZIGDE GROOTHEDEN.

De vraag rijst nu of wij op grond van de allerlaatste afleidingen (die van Pollitzer) de bestaande thermodynamische theorie moeten verwerpen, dan wel haar onveranderd mogen behouden en haar door nieuw experimenteel bewijs moeten trachten te rechtvaardigen. Daarvoor is noodig na te gaan, in hoeverre de tot nu toe gemaakte berekeningen en afleidingen ontwijfelbaar zeker mogen heeten. Hier moge dus een kritiek volgen op de grootheden, bij hare toetsing gebezigd.

De electriche cijfers. De E.M.K. van 't normaal-element van Clark is zeer veel malen op zeer verschillende wijze gemeten.²⁾ Het aantal gegevens is verre van

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 374 (1911).

²⁾ Clark, Phil. Trans. London 164, 1 (1874); Carhart, Amer. Journ. Sc. 38 (1884); Rayleigh, Phil. Trans. London 175, 412 (1884); von Ettinghausen, Zeitschr. f. Elektrotechn. 16, (1884); Glazebrook en Skinner, Phil. Trans. London 183, 567 (1892); Kahle, Wied. Ann. N.F. 59, 573 (1896); Jaeger en Kahle, Wied. Ann. N.F. 65, 926 (1898); Kahle, Wied. Ann. N.F. 67, 1 (1898); Carhart en Lindeck, Zeitschr. f. Instrumentenk. 20, 176 (1900); Carhart en Guthe, Phys. Rev. 9, 288 (1899); Barnes, London Electrician. Oct. 1900.

beperkt, doch de onderlinge verschillen zijn zeer belangrijk, zoodat de zekerheid daardoor niet is vergroot, te meer, daar alle metingen den indruk geven met de meeste zorg te zijn verricht en het ongeoorloofd is aan enkele een grooter vertrouwen te schenken dan aan andere. De waarden voor de E.M.K. van het normaalelement van Clark bij 18^o.0 C, verschillen in de genoemde metingen niet minder dan van 1.4344 Volt tot 1.4322 Volt¹⁾. In de tot nu toe gemaakte berekeningen werd het cijfer 1.4328 Volt als uitgangspunt genomen (zie blz. 12). Deze keus was niet gerechtvaardigd.

Om de temperatuurafhankelijkheid van de E.M.K. bij 18^o.0 C. te leeren kennen, werd de temperatuurformule van Jaeger en Kahle²⁾ gebezigd:

$$E_t = E_{15} - 0.00119(t - 15) - 0.000007(t - 15)^2 \text{ Volt.}$$

Dat is echter niet de eenige temperatuurformule, ook Callendar en Barnes³⁾ hebben voor het normaal-element van Clark een temperatuur-formule opgesteld, welke luidt:

$$E_t = E_{15} - 0.00120(t - 15) - 0.0000062(t - 15)^2 \text{ Volt.}$$

Voor de keuze van de eerste formule werd noch door Cohen, nog door Pollitzer eenige reden opgegeven. De herleidingscijfers. In de oorspronkelijke publicatie van Cohen⁴⁾ werden ter berekening van de chemische energie van het normaalelement van Clark uit E.M.K. en haar temperatuurcoëfficiënt de volgende herleidingscijfers gebezigd:

$$F = 96540 \text{ coulombs en } 1 \text{ watt-sec.} = 0.2362 \text{ cal.}^5)$$

¹⁾ Carhart, Phys. Rev. 12, 136 (1900).

²⁾ Wied. Ann. 65, 926 (1898). Oorspronkelijk staat in de formule voor E_{15} het cijfer 1.4328.

³⁾ Proc. Roy. Soc. London 62, 117 (1898).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 62 (1900).

⁵⁾ Jahn, Wied. Ann. N.F. 25, 49 (1885).

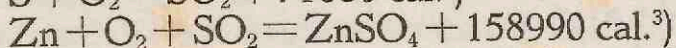
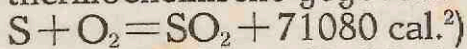
Door Pollitzer werden in 1910 de volgende constanten aangenomen :

$$F = 96540 \text{ coulombs en } 1 \text{ watt-sec.} = 0.2387 \text{ cal.}^1)$$

Ook deze cijfers behoeven herziening (zie blz. 25).

De thermochemische cijfers. De grootste onzekerheid heerscht echter met betrekking tot de thermochemische cijfers, die werden gebruikt om de chemische energie van het normaalelement van Clark af te leiden uit de door de theorie aangewezen omzettingen.

Voor de vormingswarmte van $ZnSO_4$ werd aangenomen 230090 cal. Dit cijfer was gevonden door combinatie der volgende thermochemische gegevens van Thomsen :



Het warmte-effect voor de omzetting, in de tweede vergelijking uitgedrukt, was langs indirecten weg bepaald. En de onzekerheid wordt nog verhoogd, als men bedenkt, dat Berthelot voor de vormingswarmte van $ZnSO_4$ opgeeft 229600 cal.⁴⁾

Hoe weinig waarde aan deze oudere gegevens mag worden gehecht, is reeds meer dan eenmaal bewezen⁵⁾. De groote onderlinge verschillen geven al genoeg reden tot wantrouwen.

Voor de vormingswarmte van mercurosulfaat werd aangenomen het cijfer 175000 cal., door Varet⁶⁾ gegeven. Dit cijfer was langs indirecten weg bepaald met gebruikmaking van een groot aantal andere gegevens, meest aan Thomens's onderzoekingen ontleend. Over de experi-

¹⁾ Nernst, Theor. Chemie, 6. Auflage, Leipzig 1909, blz. 718.

²⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. II, Leipzig 1882, blz. 247.

³⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. III, Leipzig 1883, blz. 275.

⁴⁾ Berthelot, Thermochemie II, Paris 1897, blz. 309.

⁵⁾ Zie o.a. dissertatie van Helderman, Utrecht 1915, blz. 70.

⁶⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (7) 8, 117 (1896).

menteele nauwkeurigheid kan bovendien een oordeel niet worden uitgesproken, daar de inrichting der proeven niet is beschreven.

De verschillende oplossings- en verdunningswarmten waren eveneens uit Thomsen's gegevens afgeleid, ten deele zelfs door interpolatie (zie blz. 15), en na hetgeen gebleken is bij de analoge reactiewarmten van cadmiumzouten¹⁾, mag ook aan de juistheid dezer cijfers worden getwijfeld.

Het warmte-effect, optredend bij het onttrekken van 1 mol zink aan een 10% zinkalmagaam werd gelijk nul gesteld. Het zal blijken, dat deze onderstelling onjuist is.

Het fysisch-chemische cijfer. De molen-samenstelling van de bij 18^o.0 C. verzadigde oplossing van $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ in water was afgeleid uit oplosbaarheidsbepalingen van Cohen²⁾, zoowel als van Callendar en Barnes³⁾. De methode van analyse mag, zooals nader blijken zal (zie blz. 45), niet betrouwbaar worden genoemd.

3. RESULTAAT DER VOORAFGAANDE BESCHOUWINGEN.

Het volgende kunnen wij nu vaststellen: Er bestaat een volkomen gedefinieerde combinatie van stoffen, die den naam draagt van normaalelement van Clark. Dit systeem bezit enkele kenmerkende elektrische eigenschappen; het verband daarvan met de phasenevenwichten is opgehelderd; de betrekking van de hoegrootheid van de potentiaal-verschillen bij verschillende temperaturen (waarvan de kennis, in vaste eenheden uitgedrukt, nog ontbreekt) tot de omzettingen, welke bij stroomlevering plaats hebben, is door de vergelijking van Gibbs-Helmholtz gegeven; van een vermoedelijk reactie-mechanisme is een gedetail-

¹⁾ Zie dissertatie van Helderman, Utrecht 1915, blz. 70. ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 182 (1900). ³⁾ Proc. Roy. Soc. London 62, 117 (1898).

leerde voorstelling uitgewerkt. Het bewijs van de juistheid daarvan door vergelijking van de waarden voor de chemische energie is niet verkregen, doch was onmogelijk, zoolang niet over een verzameling gegevens kon worden beschikt, aan welker zekerheid niet meer getwijfeld behoeft te worden.

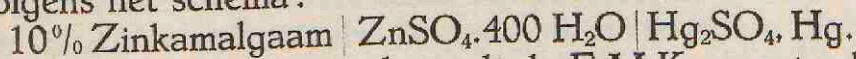
4. PLAN VAN HET NIEUWE ONDERZOEK.

Het doel van het nieuwe onderzoek was nu een zoodanig getallenmateriaal te verkrijgen, dat hiermede een bewijs van de juistheid der voorstelling van het stroomleverend reactie-mechanisme in het normaalelement van Clark mogelijk zou worden.

Het onderzoek kan in drie deelen worden gesplitst :

A. De E.M.K. van het normaalelement van Clark bij $15^{\circ}.0$ C. wordt opnieuw vastgesteld. Een temperatuur-formule wordt gekozen en voor deze keuze worden de redenen opgegeven. Nu wordt de E.M.K. van het element bij $18^{\circ}.0$ C. en haar temperatuurcoëfficiënt afgeleid, en daarna met gebruikmaking van de formule van Gibbs-Helmholtz en van de nieuwste herleidingscijfers het bedrag der chemische energie bij $18^{\circ}.0$ C. en 1 atmosfeer drukking berekend.

B. Er wordt een galvanische combinatie geconstrueerd, die op volkomen bekende wijze verschilt van het normaal-element van Clark, en wel een cel met verdunde electrolyt volgens het schema :



Van deze omkeerbare cel wordt de E.M.K. gemeten bij verschillende temperaturen, de temperatuurformule afgeleid, en met behulp van de uitdrukking van Gibbs-Helmholtz de chemische energie bij $18^{\circ}.0$ C. berekend.

Uitgaande van de voorstelling van het stroomleverend reactie-mechanisme in het normaalelement van Clark, zooals zij door Cohen is gegeven, wordt vastgesteld, welke omzettingen, deel uitmakend van het reactiemechanisme van de Clark-cel, in het nieuwe element niet plaats hebben. De warmte-effecten dezer omzettingen worden langs calorimetriscen weg opnieuw bepaald.

Uit deze gegevens wordt met gebruikmaking van coëfficiënten, volgend uit Cohen's voorstelling van het reactie-mechanisme, een energiegrootheid afgeleid, welke, opgeteld bij de chemische energie van de cel met verdunde electrolyt, een getal geeft, dat vergeleken wordt met de chemische energie van de cel van Clark. Indien er overeenstemming is, mag dit als bewijs gelden voor de juistheid althans van dat deel van Cohen's voorstelling van het reactie-mechanisme, dat de omzettingen betreft, welke niet in de cel met verdunde electrolytoplossing en wel in de oorspronkelijke cel van Clark optreden.

C. Het derde deel van het onderzoek omvat de gegevens, noodig voor het bewijs van de juistheid der voorstelling van het overblijvende deel van het reactie-mechanisme. Deels uit calorische bepalingen, deels uit electriche metingen (die onafhankelijk moeten worden gekozen van de voorstellingen van het stroomleverend proces in de cel van Clark) worden de warmte-effecten bepaald der verschillende reacties, waarvan ondersteld werd, dat zij zich in de cel met verdunde electrolyt afspelen en hun som wordt vergeleken met het uit electriche metingen afgeleid bedrag der chemische energie. Indien er overeenstemming is, is hiermede de juistheid der theorie van het reactie-mechanisme in de cel van Clark, door Cohen gegeven, bewezen.

HOOFDSTUK III.

DE CHEMISCHE ENERGIE VAN HET NORMAAL-ELEMENT VAN CLARK.

Als basis van de berekeningen wordt aangenomen de E.M.K. van het cadmiumnormaalelement, die in den nieuwsten tijd door verschillende onderzoekers onafhankelijk van elkander met de meest nauwkeurige overeenstemming is bepaald¹⁾. Zij bedraagt bij 20^o.0 C. (en 1 atmosfeer drukking) 1.0183 Volt.

Uit metingen aan honderdtallen van cellen over een zeer groot tijdsverloop, waarbij zeer nauwkeurige overeenstemming bestond en bleef bestaan tusschen de E.M.K. der verschillende cellen, hebben Jaeger en Kahle²⁾ het verhoudingsgetal van de E.M.K. bij 15^o.0 C. van de Clark-cel tot die bij 20^o.0 C. van het cadmiumelement vastgesteld:

$$\frac{\text{Clark } 15^{\circ}.0 \text{ C.}}{\text{Cadmium } 20^{\circ}.0 \text{ C.}} = 1.40663.$$

De E.M.K. van het normaalelement van Clark is dus bij 15^o.0 C. en 1 atmosfeer drukking

$$1.40663 \times 1.0183 \text{ Volt} = 1.4324 \text{ Volt.}$$

¹⁾ Report Intern. Comm. Elect. Units & Standards, Washington 1910, blz. 44.

²⁾ Zeitschr. f. Instrumentenk. 18, 161 (1898).

De temperatuurafhankelijkheid van de E.M.K. van het normaalelement van Clark is door Jaeger en Kahle¹⁾ zoowel als door Callendar en Barnes²⁾ bepaald. De laatsten gingen daarbij uit van den z.g. „B.O.T.-crystall”-vorm, waarin als negatieve electrode een geëmalgameerde zinkstaaf werd gebezigd; de cel was gevuld met vochtige kristallen van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Voor deze cellen werd een temperatuurformule afgeleid en later werden door Callendar en Barnes ook de electromotorische krachten gemeten bij verschillende temperaturen van Clark-cellen van den gebruikelijken vorm met 10% zinkamalgaam als electrode, waarbij overeenstemming met die van de „B.O.T.-crystall”-cellen werd gevonden. Daar echter in de verhandeling tabellen niet gegeven worden, is het niet mogelijk den graad van overeenstemming na te gaan en blijft het min of meer twijfelachtig of de temperatuurformule van Callendar en Barnes nauwkeurig geldig blijft voor den gewonen vorm van het normaalelement van Clark, te meer, daar, zooals uit nieuwe onderzoekingen zal blijken, zuiver zink en 10% zinkamalgaam niet eenzelfde potentiaalverschil vertoonen tegenover kwikzilver, en het niet zeker is of in de „B.O.T.-crystall”-cellen het zink zoo sterk is geëmalgameerd, dat het electrochemisch gelijk mag worden gesteld met 10% zinkamalgaam.

De temperatuurformule van Jaeger en Kahle moet dus boven die van Callendar en Barnes worden verkozen. Zij luidt:

$$E_t = E_{15} - 0.00119(t - 15) - 0.000007(t - 15)^2 \text{ Volt}^3).$$

¹⁾ Wied. Ann. N.F. 65, 926 (1898).

²⁾ Proc. Roy. Soc. London 62, 117 (1898).

³⁾ Zeitschr. f. Instrumentenk. 18, 170 (1898). Oorspronkelijk staat voor E_{15} het getal 1.4328.

Hieruit volgt :

$$\frac{dE}{dT} = -0.00119 - 0.000014 (t - 15).$$

Bij 18^o.0 C. is dus de temperatuurafhankelijkheid:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0} = -0.00119 - 0.000014 (18 - 15) =$$
$$-0.00119 - 0.000042 = -0.001232 \frac{\text{Volt}}{\text{graad}}$$

De E.M.K. zelf is bij 18^o.0 C.:

$$1.4324 - (0.00119 \times 3) - (0.000007 \times 9) = 1.42877 \text{ Volt.}$$

Om de chemische energie van het normaalelement van Clark bij 18^o.0 C. te berekenen met behulp van de formule

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

moeten we nog kennen de waarde van F en van het warmteëquivalent van 1 watt-sec. De nieuwste waarden dezer grootheden zijn :

$$F = 96494 \text{ coulombs en } 1 \text{ watt-sec} = 0.2389 \text{ cal.}^1)$$

Daar $n = 2$, en $T = 291$ is, volgt voor E_c bij 18^o.0 C.:

$$E_c = 2 \times 96494 \times 0.2389 [1.42877 - 291 \times (-0.001232)] =$$
$$46105 \times 1.78728 = 82403 \text{ cal.}$$

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

HOOFDSTUK IV.

DE GEBRUIKTE GEWICHTEN EN MATERIALEN.

1. BALANS EN GEWICHTEN.

Voor de fijne wegingen werd gebruik gemaakt van een balans met spiegelaflezing van Paul Bunge te Hamburg. Hierop konden wegingen worden verricht met een nauwkeurigheid van 0.01 m.Gr. De gewichten waren afkomstig van J. C. Th. Marius te Utrecht en waren geijkt volgens de methode, aangegeven door Th. W. Richards¹⁾. Bij alle wegingen werden steeds de (geringe) correcties in acht genomen.

Voor het afwegen van de calorimetervloeistof bij de calorische proeven werd gebruik gemaakt van een balans van Becker's Sons te Rotterdam, waarmee zeer gemakkelijk een nauwkeurigheid van 0.01 gram kon worden bereikt. De geelkoperen gewichten, welke voor deze wegingen dienden, waren eveneens te voren geijkt.

2. MATERIALEN.

1. Het water. Ter bereiding van de zinksulfaat- en zwavelzuuroplossingen, zoowel als voor de vulling van den calorimeter werd steeds gebruikt gedistilleerd water,

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

dat tegen verontreiniging door stof of anderszins werd gevrijwaard.

2. Het kwikzilver, dat gebezigd werd ter bereiding van zinkamalgaam en als positieve pool van elektrische cellen, was gezuiverd door het eerst in fijne druppels in verdund salpeterzuur te doen vallen, terwijl het daarna nog tweemaal onder verminderden druk was gedistilleerd, waarbij een stroom lucht door een capillair door het metaal werd gezogen, teneinde mogelijk aanwezige vreemde metalen, welke anders mede over zouden kunnen distilleeren, te oxydeeren¹⁾.

3. Het zink, dat gebruikt werd ter bereiding van het zinkamalgaam, was z.g. „Zink-Kahlbaum”, het zuiverste preparaat dier fabriek. In 100 gram konden verontreinigingen niet worden aangetoond²⁾. Het electrolytische zink, dat gebezigd werd, was verkregen door electrolyse van een ammoniakale zinksulfaatoplossing, waarbij een staaf „Zink-Kahlbaum” als anode diende en een platinaplaat als kathode. De stroomdichtheid was circa 0.2 ampère/cm².

4. Het zwavelzuur, dat voor de bereiding van de zwavelzuuroplossingen werd gebruikt, was volkomen vrij van de meest voorkomende verontreinigingen: salpeterzuur, halogeenvaterstofzuur, salpetrigzuur, zwaveligzuur, seleen en lood³⁾.

5. Het mercurosulfaat was bereid langs electrolytischen weg, volgens de methode aangegeven door Wolff en Waters⁴⁾, waarbij kwikzilver als anode,

¹⁾ Hulett en Minchin, Phys. Rev. 21, 388 (1905).

²⁾ Cohen en Helderma, Versl. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam 1913, blz. 533.

³⁾ De analyse was geschied volgens Merck, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 2te Aufl., Darmstadt 1912, blz. 44.

⁴⁾ Bulletin of the Bureau of Standards 3, 623 (1907).

verdund zwavelzuur (1 vol. H_2SO_4 op 6 vol. H_2O) als electrolytoplossing en een platinaplaat als kathode werden gebruikt. Het preparaat was van zuur bevrijd door zorgvuldig uitwasschen met absoluten alcohol, totdat met congorood zure reactie niet meer kon worden aangetoond; daarna was het met drogen aether uitgewasschen, in een exsiccator boven zwavelzuur gedroogd en in het donker bewaard.

6. Het zinksulfaat. Het kristalwaterhoudend zinksulfaat $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was verkregen door een handelspreparaat van dit zout driemaal om te kristalliseeren uit gedistilleerd water, op een trechter volgens Buchner scherp af te zuigen met de waterstraalluchtpomp en daarna driemaal met aether af te wasschen en gedurende niet langer dan een etmaal tusschen filtreerpapier te doen drogen.

HOOFDSTUK V.

HET ELEMENT MET VERDUNDE ELECTROLYTOPLOSSING.

1. HET MECHANISME DER CEL.

Uitgaande van de onderstelling, dat de door Cohen gegeven voorstelling van het reactie-mechanisme in het normaalelement van Clark juist is, kan de chemische energie van dit element als de som van de volgende warmte-effecten worden opgevat:

Verschil der vormingswarmten van 1 mol ZnSO_4 en 1 mol mercurosulfaat (a);

Oplossingswarmte 1 mol ZnSO_4 tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ (b);

—Oplossingswarmte van $\frac{A}{A-7}$ molen $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ (—c);

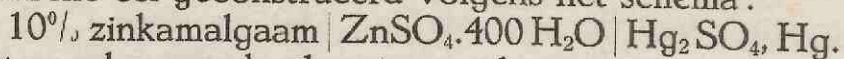
Verdunningswarmte van $\frac{7}{A-7}$ molen $\text{ZnSO}_4 \cdot A \text{H}_2\text{O}$ tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ (d);

—Oplossingswarmte v. 1 mol Zn in 10% Zn-amalgaam (—e).

Indien elk dezer warmte-effecten experimenteel werd bepaald, en daarna hun som vergeleken met de chemische energie van het normaalelement, zooals deze in Hoofdstuk III is berekend, zou een direct antwoord zijn gegeven

op de vraag, of de voorstelling van het reactie-mechanisme juist is. Intusschen bestaat de mogelijkheid, dat dit slechts ten deele zoo is en volgens de beschreven wijze van onderzoek zou dan alleen gevonden zijn, dat overeenstemming uitbleef, echter niet, in welk deel Cohen's voorstelling herziening behoeft. Daarom was het gewenscht de theorie althans in twee deelen te splitsen en de juistheid van elk deel afzonderlijk te onderzoeken. In dit hoofdstuk zal alleen uitgemaakt worden of de warmte-effecten c en d deel uitmaken van de totale chemische energie van het normaalelement van Clark.

Om hieromtrent zekerheid te verkrijgen, werd een galvanische cel geconstrueerd volgens het schema:



Uitgaande van de theorie van het reactie-mechanisme van het normaalelement van Clark, is het gemakkelijk de omzettingen, welke bij stroomlevering in deze cel met *verdunde* electrolytoplossing plaats grijpen, te beschrijven. Analoog met het proces in het oorspronkelijk element, zal bij levering van $2 F$ coulombs:

1 mol zink uit het 10% amalgaam treden;

1 mol ZnSO_4 worden gevormd;

1 mol ZnSO_4 oplossen in de verdunde oplossing $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O}$;

1 mol Hg_2SO_4 worden ontleed.

De chemische energie is dus:

Verskil der vormingswarmten van 1 mol ZnSO_4 en 1 mol mercurosulfaat (a);

Oplossingswarmte 1 mol ZnSO_4 tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{ H}_2\text{O}$ (b);

— Oplossingswarmte van 1 mol zink in 10% zinkamalgaam (—e).

Is de theorie juist, dan verschilt de chemische energie van het nieuwe element van die van de cel van Clark in de volgende energie-grootheden:

Verdunningswarmte van $\frac{7}{A-7}$ molen $\text{ZnSO}_4 \cdot A\text{H}_2\text{O}$ tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$,

—Oplossingswarmte van $\frac{A}{A-7}$ molen $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$.

Indien na berekening van de chemische energie van de cel met verdunde electrolytoplossing uit E.M.K. en temperatuurcoëfficiënt, de genoemde warmte-effecten experimenteel worden bepaald, en bij de gevonden chemische energie worden opgeteld, is het op deze wijze verkregen getal direct voor vergelijking geschikt met de chemische energie van het normaalelement van Clark. Indien er overeenstemming is, beteekent dit, dat de genoemde warmte-effecten inderdaad deel uitmaken van de chemische energie van de Clark-cel.

2. BEPALING DER E.M.K. DER CEL.

Door oplossen van 1 gewichtsdeel zink (—„Kahlbaum”) in 9 gewichtsdeelen zuiver kwikzilver in een porceleinen kroes boven een kleine vlam werd het tienprocentig zinkamalgaam verkregen. De benoodigde zinksulfaatoplossing was zoo bereid, dat zij

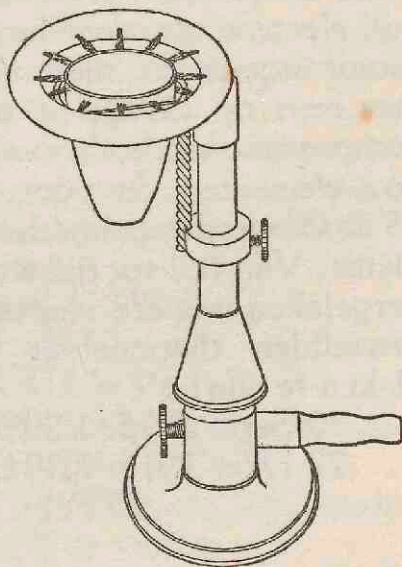


Fig. 2.

ten naasten bij 1 mol ZnSO_4 bevatte op 400 molen water. Door analyse werd het juiste zoutgehalte bepaald: in een platinakroes werd een afgewogen hoeveelheid van de oplossing op 't waterbad ingedampt en daarna volgens Euler¹⁾ op een ringbrander (zie Fig. 2) tot constant gewicht verhit.

	1ste Analyse	2de Analyse
Gewicht v. d. oplossing:	25.0800 gr.	12.4455 gr.
„ van ZnSO_4 :	0.5496 gr.	0.2738 gr.
Concentratie in %:	2.191	2.199
„ in molen: $\text{ZnSO}_4 \cdot 399.95 \text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 398.40 \text{H}_2\text{O}$		
Gemiddeld: $\text{ZnSO}_4 \cdot 399.2 \text{H}_2\text{O}$.		

Met de boven genoemde, gezuiverde materialen werden twee series van galvanische cellen geconstrueerd volgens het schema:



Deze elementen werden in een speciaal voor de meting van electromotorische krachten bij gelijkblijvende temperatuur ingerichten thermostaat²⁾ opgehangen, en daarna mat men op geregelde tijden hun E.M.K. volgens de compensatie-methode van P o g g e n d o r f f. Twee Weston-elementen, die voortdurend in een thermostaat op $25^{\circ}.0 \text{ C}$. werden gehouden, deden daarbij als standaarden dienst. Van tijd tot tijd werd de E.M.K. dezer elementen vergeleken met die van twee Clark-cellen, die zich in denzelfden thermostaat bevonden. De verhoudingen bleken te zijn:

30 Sept. 1915: 1.3948. 15 Dec. 1915: 1.3948.
 22 Dec. 1915: 1.3947. 24 Jan. 1916: 1.3947.
 25 Febr. 1916: 1.3948.

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

²⁾ Een afbeelding en beschrijving van den thermostaat vindt men in de dissertaties van Sinnige (Utrecht 1907) en van Helder man (Utrecht 1915).

Als grondslag voor de berekeningen werd de waarde 1.0181 Volt aangenomen voor de E.M.K. van het Weston-normalelement bij 25^o.0 C. zooals die uit E.M.K. bij 20^o.0 C. (1.0183 Volt) en temperatuurformule¹⁾ kan worden afgeleid.

De temperatuur van den thermostaat werd afgelezen op een thermometer P.T.R. 18562, die door de Reichsanstalt in Charlottenburg was geijkt. Hij was verdeeld in twintigste deelen van graden.

De weerstandsbanken, welke bij de metingen werden gebruikt, elk van 11111,11 Ohm, afkomstig van de firma Hartmann en Braun te Frankfurt a. M., waren met een door de Reichsanstalt te Charlottenburg geijkten normaalweerstand vergeleken.

Als nulinstrument werd een spiegelgalvanometer gebruikt volgens Deprez-d'Arsonval, die volgens Julius²⁾ trilvrij was opgehangen. Een potentiaalverschil van 0.02 millivolt kon nog nauwkeurig worden afgelezen door gebruik te maken van een schaal en kijker.

Op blz. 34 volgt het overzicht van de metingen der eerste serie van elementen.

De temperatuurformule voor de E.M.K. van deze elementen kan als volgt worden gevonden :

E.M.K. bij 14^o.90 : 1.48372 Volt.

„ „ 19^o.83 : 1.48139 Volt.

„ „ 24^o.94 : 1.47884 Volt.

Wij kiezen voor de temperatuurformule den algemeenen vorm: $E_t = E_{14.90} - A(t - 14.90) - B(t - 14.90)^2$

De kennis van de E.M.K. bij 19^o.83 C. en 24^o.94 C. stelt ons in staat de waarde van A en B te vinden :

¹⁾ Door Wolff opgesteld: Bull. of the Bureau of Standards, Washington 5, 309 (1908).

²⁾ Zeitschr. f. Instrumentenk. 16, 267 (1896).

Tabel I.

E.M.K. van een serie elementen A_{1-6} , samengesteld volgens het schema
 10% zinkamalgaam | $ZnSO_4 \cdot 399.2 H_2O$ | Hg_2SO_4, Hg .

Datum	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	Temp.	Gemidd.
5 Oct. '15	1.48369	1.48364	1.48368	1.48369	1.48379	1.48374	14 ^o .90	1.48372
6 Oct.	1.48371	1.48359	1.48375	1.48373	1.48377	1.48379	14.90	
7 Oct.	1.48139	1.48119	1.48143	1.48141	1.48144	1.48148	19 ^o .83	1.48139
8 Oct. a.m.	1.48139	1.48118	1.48142	1.48142	1.48142	1.48150	19.83	
8 Oct. p.m.	1.48139	1.48118	1.48144	1.48143	1.48143	1.48147	19.83	
11 Oct.	1.47861	1.47851	1.47888	1.47887	1.47881	1.47892	24 ^o .94	1.47884
12 Oct. a.m.	1.47864	1.47852	1.47887	1.47883	1.47872	1.47886	24.94	
12 Oct. p.m.	1.47867	1.47853	1.47887	1.47883	1.47874	1.47888	24.94	
13 Oct.	1.47870	1.47845	1.47881	1.47882	1.47876	1.47888	24.94	

$$E_{19.83} = E_{14.90} - A(19.83 - 14.90) - B(19.83 - 14.90)^2$$

$$1.48139 = 1.48372 - 4.93A - 24.305B$$

$$0.00233 = 4.93A + 24.305B \dots \dots \dots (1)$$

$$E_{24.94} = E_{14.90} - A(24.94 - 14.90) - B(24.94 - 14.90)^2$$

$$1.47884 = 1.48372 - 10.04A - 100.80B$$

$$0.00488 = 10.04A + 100.80B \dots \dots \dots (2)$$

Vermenigvuldigt men alle termen van verg. (1) met $\frac{10.04}{4.93}$

dan vindt men:

$$0.004745 = 10.04A + 49.50B \dots \dots \dots (3)$$

Verg. (2) verminderd met verg. (3) geeft:

$$0.000135 = 51.30B.$$

$$B = 0.0000026.$$

$$100.80B = 0.00026.$$

$$10.04A = 0.00488 - 0.00026 = 0.00462.$$

$$A = 0.000460.$$

De temperatuurformule wordt dus:

$$E_t = E_{14.90} - 0.000460(t - 14.90) - 0.0000026(t - 14.90)^2$$

De E.M.K. is bij 18^o.0 C:

$$E_{18.0} = E_{14.90} - (0.000460 \times 3.1) - (0.0000026 \times 9.61) =$$

$$1.48372 - 0.001426 - 0.000025 = 1.48227 \text{ Volt.}$$

De temperatuurcoëfficiënt bij 18^o.0 C. kan als volgt worden gevonden:

Differentieering van de temperatuurformule geeft:

$$\frac{dE}{dT} = -0.000460 - 2 \times 0.0000026(t - 14.90)$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0} = -0.000460 - 0.000016 = -0.000476.$$

De chemische energie van het element is bij 18^o.0 C.:

$$E_c = nF \left\{ E_{18.0} - 291 \left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0} \right\} =$$

Tabel II.

E.M.K. van een serie elementen B_{1-7} , samengesteld volgens het schema :
 10% zinkamalgaam | $ZnSO_4 \cdot 399.2H_2O$ | Hg_2SO_4, Hg .

Datum	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	Temp.	Gemidd.
14 Dec. '15 a.m.	1.48075	1.48065	1.48080	1.48072	1.48080	1.48090	1.48089	20 ^o .99	1.48081
14 Dec. p.m.	1.48076	1.48068	1.48084	1.48075	1.48082	1.48092	1.48092	20.99	
15 Dec. a.m.	1.48076	1.48069	1.48084	1.48079	1.48082	1.48092	1.48092	20.99	
15 Dec. p.m.	1.48080	1.48070	1.48085	1.48076	1.48083	1.48091	1.48091	20.99	
15 Dec. p.m.	1.47926	1.47917	1.47934	1.47926	1.47935	1.47944	1.47943	23 ^o .99	1.47932
16 Dec. a.m.	1.47927	1.47920	1.47933	1.47929	1.47934	1.47942	1.47942	23.99	
16 Dec. p.m.	1.47928	1.47921	1.47936	1.47928	1.47935	1.47941	1.47941	23.99	
17 Dec. a.m.	1.47927	1.47921	1.47936	1.47923	1.47930	1.47939	1.47939	23.99	
17 Dec. p.m.	1.48227	1.48223	1.48229	1.48222	1.48228	1.48231	1.48228	18 ^o .00	1.48226
18 Dec. a.m.	1.48228	1.48221	1.48231	1.48223	1.48228	1.48233	1.48228	18.00	
20 Dec. p.m.	1.48226	1.48214	1.48230	1.48220	1.48228	1.48230	1.48229	18.00	
21 Dec. a.m.	1.48225	1.48218	1.48228	1.48219	1.48226	1.48228	1.48230	18.00	
21 Dec. p.m.	1.48365	1.48363	1.48370	1.48361	1.48367	1.48370	1.48371	15 ^o .00	1.48368
22 Dec. a.m.	1.48366	1.48361	1.48374	1.48365	1.48370	1.48372	1.48374	15.00	
22 Dec. p.m.	1.48368	1.48361	1.48374	1.48362	1.48367	1.48371	1.48373	15.00	
23 Dec. p.m.	1.48368	1.48360	1.48371	1.48360	1.48367	1.48370	1.48371	15.00	

$$46105 \times \{1.48227 - 291 \times (-0.000476)\} = \\ 46105 \times 1.62079 = 74727 \text{ cal.}$$

Nog werd een tweede serie, thans van 7 cellen, geconstrueerd en hiervan de E.M.K. gemeten (Zie blz. 36).

De temperatuurformule, in den vorm:

$$E_t = E_{15} - A(t-15) - B(t-15)^2$$

kan nu worden afgeleid uit de gemeten E.M.K.:

$$\text{E.M.K. bij } 15^{\circ}.00 \text{ C. : } 1.48368 \text{ Volt.}$$

$$\text{,, ,, } 18^{\circ}.00 \text{ C. : } 1.48226 \text{ Volt.}$$

$$\text{,, ,, } 20^{\circ}.99 \text{ C. : } 1.48081 \text{ Volt.}$$

$$\text{,, ,, } 23^{\circ}.99 \text{ C. : } 1.47932 \text{ Volt.}$$

$$E_{18.0} = E_{15} - A(18-15) - B(18-15)^2$$

$$1.48226 = 1.48368 - 3A - 9B$$

$$0.00142 = 3A + 9B \dots \dots \dots (1)$$

$$E_{23.99} = E_{15} - A(23.99-15) - B(23.99-15)^2$$

$$1.47932 = 1.48368 - A \times 8.99 - B \times (8.99)^2$$

$$0.00436 = 8.99A + 80.82B \dots \dots \dots (2)$$

Uit (1) en (2) volgt: $A = 0.000467$ en $B = 0.0000020$.

De temperatuurformule wordt dus:

$$E_t = E_{15} - 0.000467(t-15) - 0.000002(t-15)^2$$

Bij $18^{\circ}.0 \text{ C.}$ is de E.M.K. 1.48226 Volt (direct gemeten)

en de temperatuurcoëfficiënt:

$$\frac{dE}{dT} = -0.000467 - 2 \times 0.0000020(t-15).$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0} = -0.000467 - 6 \times 0.0000020 = -0.000479$$

De chemische energie van het element is dus bij $18^{\circ}.0 \text{ C.}$:

$$46105 \times \{1.48226 - 291 \times (-0.000479)\} = \\ = 46105 \times 1.62165 = 74766 \text{ cal.}$$

Dit cijfer is in bevredigende overeenstemming met het cijfer 74727 cal. , gevonden voor de chemische energie van de cellen der eerste serie.

HOOFDSTUK VI.

CALORIMETRISCHE BEPALINGEN.

1. DE CALORIMETER-INRICHTING.

In aansluiting met het elektrische onderzoek, moesten nu bepaald worden de op blz. 31 genoemde warmte-effecten,

t.w. de verdunningswarmte v. $\frac{7}{A-7}$ molen $ZnSO_4 \cdot AH_2O$ tot $ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$ en de oplossingswarmte van

$\frac{A}{A-7}$ molen $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ tot $ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$.

Voor deze bepalingen werd gebruik gemaakt van een calorimeterinrichting, welke in figuur 3 in dwarsdoorsnede is geteekend. De eigenlijke calorimeter bestond uit een cilindrisch, roodkoperen vat C van ± 1 L. inhoud. Het kon worden gesloten door een deksel H van hetzelfde materiaal, waarin drie openingen waren aangebracht, die den thermometer T, den koperen roerder F en de koperen staaf L doorlieten. De laatste was voorzien van een ebonieten handvat M, terwijl aan het einde twee boven elkaar liggende ringen waren bevestigd. De staaf diende om het kolfje K, dat de op te lossen stof bevatte, vast te houden en te verbrijzelen op het oogenblik, dat men de reactie in gang wilde zetten.

Dekoperen calorimeter stond 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 zich lucht bevond. Het geheel was gedekt door een houten deksel B B.

De roerder werd gedreven door een electromotor, die in de lichtleiding was geschakeld. De roersnelheid was zeer constant; zij bedroeg 350-360 omwentelingen in de minuut. De stoffen, welker oplossings- of verdunningswarmte moest worden

bepaald, bevonden zich in afgewogen hoeveelheden in zeer dunwandige, glazen kolfjes K, die van boven waren dichtgesmolten. Op 't juiste oogenblik konden deze door geringen druk op de staaf L worden verbrijzeld.

Voor het meten der temperatuurverschillen diende bij de bepaling van de oplossingswarmte van $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ een thermometer volgens Beckmann (P.T.R. 52839), die verdeeld was in honderste deelen van graden, zoodat $\frac{1}{1000}$ graad met de loupe nog kon worden geschat. Voor

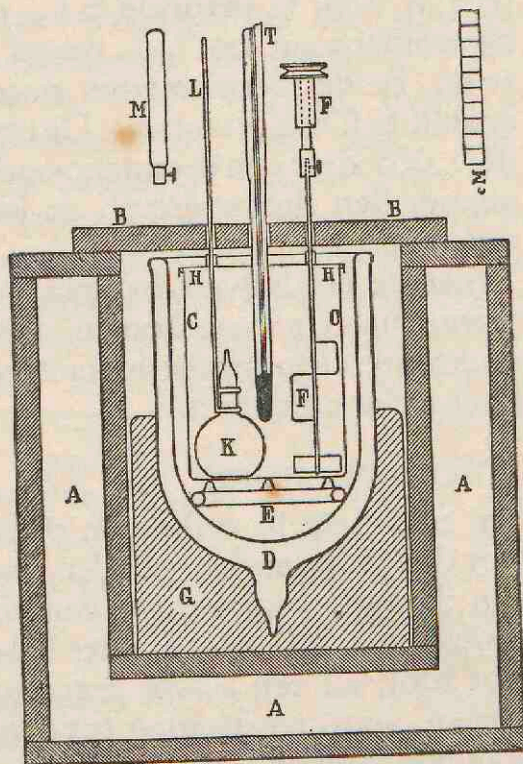


Fig. 3.

het meten van de kleinere temperatuurveranderingen, welke optraden bij het bepalen der verdunningswarmte van bij $18^{\circ}0\text{ C}$. verzadigde zinksulfaatoplossing, werd gebruik gemaakt van een thermometer volgens Beckmann (P.T.R. 63671), verdeeld in $\frac{1}{500}$ graden. Met de loupe kon de temperatuur op $\frac{2}{10000}$ graad nauwkeurig worden geschat. Beide thermometers waren geijkt door de Reichsanstalt te Charlottenburg. De correcties voor graadwaarde (1.005 voor den eerstgenoemden, 1.002 voor den laatstgenoemden thermometer) en kaliber werden telkens in rekening gebracht.

Teneinde het blijven hangen van de kwikzuil van den thermometer te voorkomen, werd gedurende de proeven voortdurend op den thermometer geklopt door een speciale elektrische inrichting.

2. VOORPROEVEN.

Om zekerheid te verkrijgen omtrent de betrouwbaarheid van den calorimeter, werden twee bepalingen verricht van de oplossingswarmte van chloorkalium tot een oplossing, die 200 molen water bevatte op 1 mol KCl. Het zout, uit een zuiver preparaat van Kahlbaum genomen, werd na droging tot constant gewicht in de dunwandige kolfjes ingewogen en na dichtsmelten woogen deze nogmaals, teneinde het gewicht van het kolfje te leeren kennen en daaruit, door vermenigvuldiging met de soortelijke warmte van glas, de waterwaarde van het kolfje te berekenen. Daar bij het oplossen een temperatuu-
daling van circa $1^{\circ}2$ optrad, werd het water in den calorimeter op ongeveer 19° C . gebracht. De berekende hoeveelheid water werd nu afgewogen, de calorimeter in het Weinhold (-De war) vat geplaatst, de koperen

staaf met kolfje, roerder en thermometer daarin gebracht, het geheel gesloten en roerinrichting en electricch tik-apparaat in werking gezet. Nu werd elke minuut de temperatuur afgelezen, teneinde den „voorgang” te bepalen en als deze constant was geworden, het kolfje stuk gestooten. Ook las men tijdens de „hoofdperiode” elke minuut de temperatuur af en zette dit voort, totdat de optredende temperatuurveranderingen per minuut constant waren geworden, de „nagang” dus constant was. Om het door de reactie veroorzaakte temperatuurverschil te kunnen berekenen, moet een correctie aan de eindtemperatuur van de hoofdperiode worden aangebracht voor de warmtehoeveelheid, die tijdens den duur van de reactie aan de omgeving wordt afgestaan of daarvan wordt opgenomen. Deze correctie kan uit voorgang, nagang en duur van de hoofdperiode worden berekend met behulp van de correctie-formule van Regnault, zooals die door Pfaundler¹⁾ is meegedeeld: Zijn v en v' de temperatuurdalingen per tijdseenheid gedurende den voor- en nagang, t en t' de gemiddelde temperaturen dezer perioden; zijn verder $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{n-1}$ de temperaturen, afgelezen tijdens de hoofdperiode, die n minuten duurt, en waarvan begin- en eindtemperatuur θ_0 en θ_n zijn, dan wordt de aan te brengen correctie voorgesteld door de uitdrukking:

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t} (\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_{n-1} + \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} - n t).$$

Begin- en eindtemperatuur van de hoofdperiode werden bovendien, zooals vanzelfsprekend is, gecorrigeerd voor graadwaarde en kaliber.

De waterwaarde van het geheele systeem werd als volgt

¹⁾ Pogg. Ann. 129, 113 (1866).

gevonden: Voor calorimeter, deksel, roerder en koperen staaf werd zij afgeleid uit het gewicht en de soortelijke warmte van koper. Zij was totaal 33.89 cal. De waterwaarde van den thermometer (4.2 cal.) werd gevonden door het gezamenlijk volume van glas en kwik van den thermometer te bepalen, voorzoover hij in den calorimeter in de vloeistof is gedompeld, waarna het gevonden getal met 0.47 werd vermenigvuldigd.¹⁾

Voor de waterwaarde van de ontstane oplossing werd volgens den regel van Berthelot, welke bij de gebruikte verdunningen mag worden toegepast²⁾, aangenomen, dat zij gelijk was aan die van het in de oplossing aanwezige water.

Hier volgt een overzicht van de bepalingen der oplossingswarmte van 1 mol KCl in 200 molen water.

Tabel III.
Oplossingswarmte KCl—KCl.200 H₂O bij 18° C. (W.)

Gewicht KCl		Gewicht water in gr.	Θ_0 gecorr.	Θ_n gecorr.	Δt gecorr. ³⁾	W
in gr.	in molen					
18.4840	0.24791	893.26	4° 256	3° 082	—1° 180	—4433 cal.
18.3977	0.24675	889.09	4.062	2.886	—1.182	—4441 cal.

Thomson heeft voor dit warmte-effect in 1873 de waarde—4440 cal., in 1877 de waarde—4413 cal. gevonden⁴⁾, Helderman in 1914 de waarde—4440 cal.⁵⁾

¹⁾ Zie dissertatie Helderman, Utrecht 1915, blz. 54.

²⁾ Zie dissertatie Helderman, Utrecht 1915, blz. 54.

³⁾ $(\Theta_n - \Theta_0) \times 1.005$.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chemie N. F. 17, (165 1878), Thermochem. Unters. III, Leipzig 1882, blz. 197.

⁵⁾ Dissertatie, Utrecht 1915, blz. 57.

Tabel IV.

Oplossingswarmte $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 400\text{H}_2\text{O}$ bij 18°C . (W_1).

Gew. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		Gew. H_2O in gr.	Waterw. oplossing	Θ_0 gecorr.	Θ_{11} gecorr.	Δt gecorr. ¹⁾	W_1	W_1 gemidd.
in gr.	in molen							
35.4773	0.12338	873.55	889.11	3 ^o .783	3 ^o .221	—0 ^o .565	—4248	—4264
34.4982	0.11997	894.44	864.57	3.628	3.064	—0.567	—4267	
35.9086	0.12488	884.17	899.92	3.627	3.062	—0.568	—4268	
34.6089	0.12036	852.17	867.35	3.677	3.111	—0.569	—4282	
35.2815	0.12270	868.73	884.20	3.911	3.344	—0.570	—4286	
35.4165	0.12317	872.06	887.59	3.672	3.110	—0.565	—4248	
34.8968	0.12136	859.26	874.56	3.763	3.201	—0.565	—4251	

¹⁾ $(\Theta_{11} - \Theta_0) \times 1.005$.

3. DE OPLOSSINGSWARMTE VAN $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ TOT $ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$.

Het zinksulfaat werd zeer fijn gepoederd in de kolfjes gebracht. Van dezelfde massa werd een deel genomen ter bepaling van het kristalwatergehalte. Daartoe werden afgewogen hoeveelheden in een platinakroes verhit op den ringbrander (zie blz. 31) tot constant gewicht; daarna werd het residu gewogen:

	1ste Analyse.	2de Analyse.
Gew. v. h. kristalwaterh.zout :	5.1099 gr.	5.5444 gr.
Gew.v.h. kristalwatervrij zout :	2.8702 gr.	3.1115 gr.
Gew. v. h. kristalwater :	2.2397 gr.	2.4330 gr.
Samenst. v. h. zout: $ZnSO_4 \cdot 6.99 H_2O$; $ZnSO_4 \cdot 7.01 H_2O$.		

In den calorimeter werd een hoeveelheid water afgewogen, die tot de gebruikte hoeveelheid zout stond in een molenverhouding van 393:1.

Na het oplossen van het zout was de concentratie dus $ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$.

Voor de waterwaarde van de oplossing werd in rekening gebracht het gewicht van het daarin aanwezige water, d.i. de oorspronkelijk afgewogen hoeveelheid water, vermeerderd met het kristalwater van het zout.

Het oplossen was in 6—8 minuten afgelopen. Tabel IV op blz. 43 geeft een overzicht van de bepalingen.

Het gezochte warmte-effect is dus—4264 cal. Thomsen¹⁾ vond hiervoor in 1878: —4260 en—4224 cal.

4. DE VERDUNNINGSWARMTE VAN $ZnSO_4 \cdot 17.11 H_2O$ — $ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$.

In een thermostaat van 18^o.0 C. werd in kleine fleschjes het vaste zout $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ met gedistilleerd water ge-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie N.F. 17, 171 (1878).

durende een etmaal geschud. Daarna bracht men de verzadigde oplossing in een grootere voorraadsflesch, waarbij men zorg droeg, dat kristallen niet meedingen. Dit werd bereikt, doordien men de verzadigde oplossing uit de schudfleschjes in de voorraadsflesch overbracht, nadat zij door een filter van watten was gestroomd. De oplossing werd steeds boven 18° C. gehouden ter voorkoming van kristallisatie. Zoowel door weging van het residu na indamping op het waterbad, als door weging van het kristalwatervrij zout na verhitting op den ringbrander werden vier analyses van de voorraadsoplossing verricht. De laatste methode bleek meer betrouwbaar, daar de uitkomsten onderling grootere overeenstemming vertoonen, dan die uit wegingen van het residu, verkregen op 't waterbad. Zie Tabel V op blz. 46.

Daar voor de oplosbaarheid van het $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in water bij $18^{\circ}.0$ C. een andere waarde werd gevonden, dan vroeger werd verkregen door interpolatie van oplosbaarheidsbepalingen van Cohen¹⁾, zoowel als van Callendar en Barnes²⁾, werd ook van een andere oplossing, die bij ongeveer 0° C. verzadigd was, het zoutgehalte bepaald volgens de beide methoden: Analyse op 't waterbad gaf de samenstelling $\text{ZnSO}_4 \cdot 20.87\text{H}_2\text{O}$ en $\text{ZnSO}_4 \cdot 21.55\text{H}_2\text{O}$; analyse op den ringbrander: $\text{ZnSO}_4 \cdot 21.44\text{H}_2\text{O}$ en $\text{ZnSO}_4 \cdot 21.44\text{H}_2\text{O}$. Hierdoor is 't dus gerechtvaardigd alleen de uitkomsten van de analyse op den ringbrander als juist aan te nemen. Dit resultaat is een bevestiging van hetgeen Euler³⁾ reeds heeft gevonden: een te hoog zoutgehalte bij analyse volgens de methode van indamping op het waterbad. Men vindt dus voor de samenstelling

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 182 (1900).

²⁾ Proc. Roy. Soc. London 62, 147 (1898).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 153 (1900).

Tabel V.
Analyse van oplossingen, bij 18^o.0 C. verzadigd aan $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

	1ste Analyse	2de Analyse	3de Analyse	4de Analyse
Gew. van de oplossing	7.8427 gr.	9.0782 gr.	7.8549 gr.	9.7918 gr.
Gew. v. $\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	—	—	3.0187	3.7948
Gew. rest. H_2O	—	—	4.8363	5.9970
Molen-samenstel.	—	—	$\text{ZnSO}_4 \cdot 16.96\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 16.74\text{H}_2\text{O}$
Gew. v.h. ZnSO_4	2.6953	3.1208	2.6986	3.3657
Gew. v.h. H_2O	5.1474	5.9574	5.1563	6.4261
%-samenstelling	34.37	34.38	34.36	34.37
Molen-samenstel.	$\text{ZnSO}_4 \cdot 17.11\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 17.10\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 17.12\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 17.11\text{H}_2\text{O}$

van de verzadigde oplossing bij $18^{\circ}0\text{C}.$: $\text{ZnSO}_4 \cdot 17.11\text{H}_2\text{O}$. De waarde van A, waarvoor vroeger 16.81 werd aangenomen, blijkt nu op 17.11 te moeten worden gesteld. De calorische bepalingen van de verdunningswarmte der bij $18^{\circ}0\text{ C}$. verzadigde oplossing van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ tot een eindconcentratie van $\text{ZnSO}_4 \cdot 400\text{ H}_2\text{O}$ waren zeer veel nauwkeuriger dan de voorafgaande bepalingen, daar de hoofdperiode meestal slechts 1 minuut duurde. Voor de waterwaarde der oplossing werd wederom genomen de waterwaarde van het op 't eind van de proef in de calorimetervloeistof aanwezige water. De waterwaarde van den thermometer was 4.65, zijn graadwaarde 1.002. Tabel VI (zie blz. 48) geeft een overzicht van de bepalingen. Het warmte-effect is gemiddeld + 592 cal.

5. RESULTAAT.

Met deze gegevens zijn wij nu in staat de chemische energie van het normaalelement van Clark af te leiden uit die van het element met verdunde electrolytoplossing. Daartoe moet dit laatste bedrag worden vermeerderd met

$\frac{7}{A-7} \times$ verdunningswarmte van $\text{ZnSO}_4 \cdot A\text{ H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4$.

$400\text{ H}_2\text{O}$, en verminderd met $\frac{A}{A-7} \times$ oplossingswarmte van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 400\text{ H}_2\text{O}$, waarin A het aantal molen voorstelt, dat zich in de bij $18^{\circ}0\text{ C}$. verzadigde oplossing bevindt naast 1 mol ZnSO_4 .

Voor de chemische energie van de cel met verdunde electrolytoplossing hebben wij 74727, resp. 74766 cal., gem. 74747 cal. gevonden (zie blz. 37). Voor A hebben de bepalingen de waarde 17.11 (zie boven) geleverd.

De energie-grootheid, welke bij die van de cel met ver-

Tabel VI.
Verduunningswarmte $\text{ZnSO}_4 \cdot 17.11 \text{H}_2\text{O} - \text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ bij 18°C . (W_2).

Gew. v. d. opl.		Gew. H_2O	Waterw. oploss.	Θ_0 gecorr.	Θ_n gecorr.	Δt gecorr. ¹⁾	W_2	W_2 gemidd.
in gr.	in molen							
56.4222	0.12017	828.99	866.01	0 ^o .8012	0 ^o .8791	0 ^o .0781	588	592
56.6721	0.12071	832.66	869.85	0.6634	0.7413	0.0781	588	
59.8370	0.12745	879.16	918.43	0.8914	0.9700	0.0786	592	
57.8972	0.12331	850.66	888.65	0.5262	0.6048	0.0788	593	
59.0253	0.12572	867.24	905.97	0.4892	0.5684	0.0794	597	

¹⁾ $(\Theta_n - \Theta_0) \times 1.002$.

dunde electrolytoplossing moet worden opgeteld, is dan :

$$\frac{7}{17.11-7} \times 592 - \frac{17.11}{17.11-7} (-4264) = 410 + 7216 = 7626 \text{ cal.}$$

Voor de chemische energie van de Clark-cel bij 18^o.0 C. vinden we dus : 74747 + 7626 = 82373 cal. Dit cijfer is in bevredigende overeenstemming met de waarde 82403 cal. uit elektrische gegevens berekend. Deze overeenstemming beteekent, dat de beschreven oplossings- en verdunningswarmten met de bijbehorende coëfficiënten bij de berekening van de chemische energie mogen worden gebruikt en de omzetting, uitgedrukt in de vergelijking van Cohen, waaruit zij werden afgeleid, inderdaad deel uitmaakt van het stroomleverend reactie-mechanisme van het normaalelement van Clark.

HOOFDSTUK VII.

DE OPLOSSINGSWARMTE VAN ZINK IN 10% ZINKAMALGAAM.

1. INLEIDING.

Nadat de uitkomst van het onderzoek in het vorige hoofdstuk beschreven, het vertrouwen in de theorie van het reactiemechanisme van het element van Clark had vergroot, kon nu worden overgegaan tot de bepaling van de andere warmte-effecten, welke volgens die theorie bij de berekening van de chemische energie der cel een rol spelen. Deze zijn:

1. De negatieve oplossingswarmte van zink in 10% zinkamalgaam;
2. Het verschil der vormingswarmten van ZnSO_4 en Hg_2SO_4 ;
3. De oplossingswarmte van anhydrisch zinksulfaat tot de concentratie $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$.

Deze warmte-effecten kunnen niet alle met de gewenschte nauwkeurigheid langs calorimetrischen weg worden bepaald. Het eerste werd op twee verschillende wijzen uit elektrische metingen berekend, het tweede door combinatie van twee calorische bepalingen en een meting van

electromotorische krachten van nieuwe, omkeerbare cellen gevonden, het derde warmte-effect eindelijk langs zuiver calorimetriscen weg bepaald.

BEPALING DER OPLOSSINGSWARMTE VAN ZINK IN 10% ZINKAMALGAAM.

Daar met zekerheid is aangetoond, dat er verschillende allotrope vormen van het zink bestaan, is de genoemde energie-grootheid nog niet volledig gedefinieerd, zoolang niet de bedoelde vorm van het zink bekend is. Gekozen werd zink, dat met kleine stroomdichtheid electrolytisch was afgescheiden.

De oplossingswarmte van electrolytisch zink in 10% zinkamalgaam kan niet langs calorimetriscen weg worden gevonden. Getracht werd deze grootheid electricch direct te bepalen als de chemische energie van een reversibel element:

Electrolytisch Zn | zinksulfaatoplossing | 10% zinkamalgaam, doch met weinig goeden uitslag. De E.M.K. van deze cellen bleek zeer inconstant en buitendien zeer klein te zijn, niet grooter dan eenige tienden millivolts, terwijl de onderlinge afwijkingen van gelijke orde waren. Bovendien kwam in eenige gevallen ook poolwisseling voor en bleek het amalgaam zelfs electronegatiever te zijn dan het electrolytische zink. Proeven met een minder geconcentreerd amalgaam wezen uit, dat het potentiaalverschil van electrolytisch afgescheiden zink tegen dit amalgaam wel te meten was met bevredigende nauwkeurigheid, mits de metingen binnen een halven dag werden verricht, daar waterstofontwikkeling aan het zink al spoedig de metingen kwam verstoren.

Hier volgt een overzicht van metingen van de E.M.K.

Tabel VII.

E.MK. van een serie elementen D_{1-6} , geconstrueerd volgens het schema:
 Electrolytisch zink | verd. $ZnSO_4$ oplossing | Zn-amalgaam 1.32%.

D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	Temp.	Gemidd.
0.00314	0.00315	0.00314	0.00310	0.00316	0.00304	15 ^o .0C.	0.00313
0.00316	0.00318	0.00313	0.00303	0.00314	0.00301	15.0	
0.00316	0.00316	0.00312	—	—	—	15.0	
0.00403	0.00406	0.00404	0.00395	0.00398	0.00390	20 ^o .0C.	0.00399
0.00404	0.00405	0.00401	0.00396	0.00398	0.00395	20.0	
0.00490	0.00480	0.00480	0.00478	0.00472	0.00480	25 ^o .0C.	0.00480
—	—	—	0.00475	0.00467	0.00482	25.0	

bij drie verschillende temperaturen van een reeks van reversibele elementen, samengesteld volgens het schema: Electrolyt. zink | verd. ZnSO_4 oploss. | 1.32% zinkamalga. Doch hiermede was de gezochte energie-grootheid nog geenszins gevonden. In aansluiting met de metingen, uitgevoerd met de bovengenoemde elementen, werd nu ook bij drie verschillende temperaturen de E.M.K. bepaald van een reeks van reversibele elementen, die hetzelfde (1.32-procentige) zinkamalgaam als electrode bevatten en kwikzilver als positieve pool, terwijl een zinksulfaat-oplossing, die 399.2 molen H_2O op 1 mol ZnSO_4 bevatte, als electrolytoplossing werd gebezigd. Tabel VIII op blz. 54 geeft een overzicht van de metingen.

Door sommeering van de gemiddelde E.M.K. van beide reeksen van galvanische elementen werden bij drie verschillende temperaturen de E.M.K. gevonden van de combinatie:

Electrolyt. $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4\text{-opl.} | 1.32 \text{ Zn amalg.} | \text{ZnSO}_4.399.2\text{H}_2\text{O} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$,
welker E.M.K. gelijk is aan die van een cel, samengesteld volgens het schema:

Electrolytisch zink | $\text{ZnSO}_4.399.2 \text{ H}_2\text{O} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$.

Gevonden werd: E.M.K. bij $14^{\circ}.90$: 1.48395 Volt.

„ „ $19^{\circ}.83$: 1.48154 „

„ „ $24^{\circ}.94$: 1.47879 „

Uit deze cijfers kan de chemische energie van het omkeerbare element worden berekend met behulp van de formule van Gibbs-Helmholtz. Daarvoor is noodig de temperatuurformule van het element op te stellen:

$$E_t = E_{14.90} - A(t - 14.90) - B(t - 14.90)^2$$

$$E_{19.83} = E_{14.90} - 4.93 A - (4.93)^2 \times B$$

$$1.48154 = 1.48395 - 4.93 A - 4.93^2 B$$

$$0.00241 = 4.93 A + 24.305 B \dots (1)$$

Tabel VIII.

E.M.K. van een serie elementen C_{1-6} , samengesteld volgens het schema:
 Zn -amalgzaam 1.32% | $ZnSO_4 \cdot 399.2 H_2O$ | Hg_2SO_4 , Hg .

Datum	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	Temp.	Gem.
4 Oct. 1915	1.48090	1.48089	1.48068	1.48083	1.48079	1.48081	14 ^o .90	1.48082
5 Oct.	1.48087	1.48087	1.48067	1.48084	1.48077	1.48078	14.90	
6 Oct. a.m.	1.48083	1.48085	1.48076	1.48083	1.48077	1.48083	14.90	
6 Oct. p.m.	1.48087	1.48089	1.48080	1.48088	1.48084	1.48088	14.90	
7 Oct.	1.47757	1.47760	1.47750	1.47758	1.47753	1.47756	19 ^o .83	1.47756
8 Oct. a.m.	1.47756	1.47759	1.47751	1.47759	1.47755	1.47758	19.83	
8 Oct. p.m.	1.47754	1.47759	1.47750	1.47759	1.47756	1.47759	19.83	
11 Oct.	1.47401	1.47406	1.47395	1.47402	1.47398	1.47400	24 ^o .94	1.47399
12 Oct. a.m.	1.47400	1.47404	1.47391	1.47400	1.47396	1.47396	24.94	
12 Oct. p.m.	1.47399	1.47404	1.47392	1.47400	1.47398	1.47398	24.94	
13 Oct.	1.47397	1.47402	1.47390	1.47398	1.47397	1.47396	24.94	

$$\begin{aligned}
 E_{24.94} &= E_{14.90} - 10.04 A - (10.04)^2 B \\
 1.47879 &= 1.48395 - 10.04 A - 100.80 B \\
 0.00516 &= 10.04 A + 100.80 B. \dots (2)
 \end{aligned}$$

Uit (1) en (2) volgt:

$$0.00025 = 51.30 B$$

$$B = 0.0000049$$

$$10.04 A = 0.00516 - 0.00049 = 0.00467$$

$$A = 0.000465$$

De temperatuurformule wordt dus:

$$E_t = E_{14.90} - 0.000465 (t - 14.90) - 0.0000049 (t - 14.90)^2$$

De E.M.K. van het element bij 18^o.0 C. kan nu worden berekend:

$$\begin{aligned}
 E_{18} &= E_{14.90} - (0.000465 \times 3.1) - (0.0000049 \times 9.61) = \\
 &1.48395 - 0.00144 - 0.000047 = 1.48146 \text{ Volt.}
 \end{aligned}$$

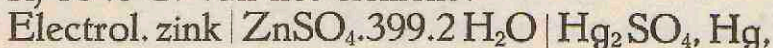
De temperatuurafhankelijkheid is bij 18^o.0 C.:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0} &= -0.000465 - 2 \times (18 - 14.90) \times 0.0000049 = \\
 &-0.000495.
 \end{aligned}$$

De chemische energie van 't element bij 18^o.0 C. wordt dan:

$$\begin{aligned}
 E_c &= n.F \times 0.2389 \times \{1.48146 - 291(-0.000495)\} = \\
 &46105 \times 1.62550 = 74943 \text{ cal.}
 \end{aligned}$$

Door vergelijking van de aldus gevonden chemische energie met die van de elementen, der series A₁₋₆ en B₁₋₇ (zie blz. 37) kan de oplossingswarmte van zink in 10% zinkamalgaam worden gevonden; immers, deze grootheid, voorzien van het negatieve teeken, maakt deel uit van de chemische energie, van de elementen der series A en B, terwijl die overigens gelijk is aan die van de laatst-beschreven elementen. Doch, om nog meer zekerheid te verkrijgen over het cijfer, dat de chemische energie voorstelt bij 18^o.0 C. van het element:



werd dit element zelf gerealiseerd en zijne E.M.K. bij drie verschillende temperaturen gemeten. Hier volgt in Tabel IX een overzicht van deze bepalingen.

Uit deze metingen kan de temperatuurformule worden afgeleid en vervolgens kan met behulp van de formule van Gibbs-Helmholtz uit E.M.K. en temperatuurafhankelijkheid bij 18^o.0 C. de chemische energie der cel worden berekend:

$$\text{E.M.K. bij } 15^{\circ}.00: 1.48398 \text{ Volt}$$

$$\text{„ „ } 18^{\circ}.00: 1.48262 \text{ Volt}$$

$$\text{„ „ } 21^{\circ}.00: 1.48107 \text{ Volt}$$

$$E_t = E_{15} - A(t-15) - B(t-15)^2$$

$$E_{18} = E_{15} - 3A - 9B$$

$$1.48262 = 1.48398 - 3A - 9B$$

$$0.00136 = 3A + 9B \dots \dots \dots (1)$$

$$E_{21} = E_{15} - 6A - 36B$$

$$1.48107 = 1.48398 - 6A - 36B$$

$$0.00291 = 6A + 36B \dots \dots \dots (2)$$

Uit (1) en (2) volgt:

$$0.00019 = 18B$$

$$B = 0.000011$$

$$0.00136 = 3A + 0.000099$$

$$3A = 0.00126$$

$$A = 0.00042$$

Dus wordt de temperatuurformule:

$$E_t = E_{15} - 0.00042(t-15) - 0.000011(t-15)^2$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0} = -0.00042 - 6 \times 0.000011 = -0.000486$$

De E.M.K. is bij 18^o.0 C. 1.48262 Volt.

De chemische energie is bij 18^o.0 C. :

Tabel IX.

E.M.K. van een serie elementen E_{1-6} , samengesteld volgens het schema:
 Electrolytisch zink | $ZnSO_4 \cdot 399.2 H_2O$ | $Hg_2 SO_4, Hg$.

E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	Temp.	Gem.
1.48386	1.48417	1.48410	1.48407	1.48404	1.48386	15 ^o .00	1.48398
1.48397	1.48417	1.48405	1.48417	1.48359	1.48393	15.00	
1.48393	1.48414	1.48406	1.48417	1.48360	1.48392	15.00	
1.48246	1.48260	1.48280	1.48273	1.48271	1.48250	18 ^o .00	1.48262
1.48241	1.48234	1.48286	1.48268	1.48277	1.48264	18.00	
1.48247	1.48244	1.48282	1.48267	—	1.48252	18.00	
1.48098	1.48105	1.48145	1.48117	1.48082	1.48098	21 ^o .00	1.48107
1.48100	1.48096	1.48143	1.48111	1.48089	1.48101	21.00	

$$E_c = nF \times 0.2389 \times \{1.48262 - 291(-0.000486)\} = \\ = 46105 \times 1.62405 = 74877 \text{ cal.}$$

Deze waarde is in zeer bevredigende overeenstemming met het cijfer 74943 cal. langs indirecten weg bepaald. Wordt de chemische energie van de cellen:

Electrol. zink | $ZnSO_4 \cdot 399.2 H_2O$ | $Hg_2SO_4 \cdot Hg$
verminderd met die van de elementen:

$10^0\%$ zinkamalgaam | $ZnSO_4 \cdot 399.2 H_2O$ | $Hg_2SO_4 \cdot Hg$,
dan vindt men de oplossingswarmte van zink in $10^0\%$ zinkamalgaam.

Voor de chemische energie van de laatstgenoemde cellen hebben wij 74747 cal. (zie blz. 37) gevonden, terwijl voor die van de eerstgenoemde cellen is afgeleid 74943 cal. en 74877 cal. De oplossingswarmte van zink in $10^0\%$ zinkamalgaam is dus:

$$74943 - 74747 = 196 \text{ cal.},$$

$$\text{resp. } 74877 - 74747 = 130 \text{ cal.}$$

De overeenstemming is, in aanmerking genomen, dat het getal werd bepaald als verschil van zeer groote waarden, alleszins bevredigend.

Het gemiddelde van beide waarden is 163 cal.

HOOFDSTUK VIII.

DE METHODE TER BEPALING VAN HET VERSCHIL DER VORMINGSWARMTEN VAN $ZnSO_4$ EN Hg_2SO_4 .

Gesteld voor het probleem de vormingswarmten van $ZnSO_4$ en van Hg_2SO_4 opnieuw te bepalen met een zoodanigen graad van nauwkeurigheid, dat het eindresultaat op tenminste enkele honderdtallen van calorieën zeker was, leek het aanvankelijk zeer moeilijk daarvoor een methode te vinden. De methode, toegepast door Thomsen¹⁾ ter bepaling van de vormingswarmte van $ZnSO_4$, en die van Varet²⁾ om de vormingswarmte van mercurosulfaat te vinden, leveren de vereischte energie-grootheden langs zulk een ingewikkelden weg, dat bezwaarlijk de gewenschte nauwkeurigheid kon worden bereikt. Men moest dus ervan afzien den weg in te slaan, door de genoemde onderzoekers gevolgd. Daar bovendien voor ons doel slechts de kennis van het verschil der beide vormingswarmten vereischt werd, was het niet noodig de vormingswarmte van beide zouten uit hun elementen te bepalen, doch voldoende om de warmte-effecten van de reacties:

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie N.F. 11, 408 (1875).

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

$Zn + SO_4 = ZnSO_4$, en $2 Hg + SO_4 = Hg_2SO_4$
 te leeren kennen, en ook deze warmte-effecten op zich
 zelf behoefden niet eens gevonden te worden, alleen hun
 verschil moest worden gekend.

Het mocht ons nu inderdaad gelukken een methode te
 ontwerpen, die in staat stelde, het verschil der vormings-
 warmten van $ZnSO_4$ en mercurosulfaat te vinden met
 vermoedelijk bevredigende nauwkeurigheid. De volgende
 beschouwingen vormden den grondslag: Indien zink in
 een zwavelzuuroplossing van een bepaalde concentratie
 wordt opgelost, kan de reactie in de volgende deelen
 gesplitst worden gedacht:

1 mol H_2SO_4 wordt aan de oplossing onttrokken;

1 mol H_2SO_4 wordt ontleed in SO_4 en H_2 van 1 atmosfeer
 spanning;

1 mol $ZnSO_4$ wordt gevormd uit SO_4 en Zn ;

1 mol $ZnSO_4$ lost op in de vloeistof.

Het totale warmte-effect, dat optreedt bij het oplossen van
 1 mol zink in een onbegrensde hoeveelheid zwavelzuur-
 oplossing (oplossingswarmte O) kan dus, volgens de wet
 van Hess, worden verondersteld te zijn samengesteld uit:
 negatieve oplossingswarmte van H_2SO_4 in de gebezigde
 oplossing (-a);

negatieve vormingswarmte van H_2SO_4 uit SO_4 en H_2 van
 1 atmosfeer drukking (-b);

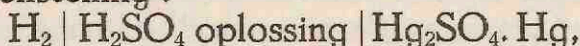
vormingswarmte van $ZnSO_4$ uit Zn en SO_4 (c);

oplossingswarmte van $ZnSO_4$ in de gebruikte oplossing (d).

Dus $O = c + d - a - b$ (1)

Indien het nu mogelijk ware een omzetting te bedenken,
 waarvan de reactie-warmte op analoge wijze het verschil
 der vormingswarmten van H_2SO_4 en Hg_2SO_4 met eventueel
 andere, experimenteel gemakkelijk te bepalen, warmte-

effecten bevatte, zou het gestelde probleem zijne oplossing nabij zijn. Zulk een omzetting nu heeft er plaats in een omkeerbaar galvanisch element van de volgende schematische samenstelling :



waarin een geplatineerd, met waterstof beladen, platina-electrode in een omgeving van waterstof van 1 atmosfeer spanning als negatieve pool dienst doet, en zuiver kwik-zilver, bedekt met mercuro-sulfaat als positieve pool, terwijl de zwavelzuuroplossing zóódanig gekozen moet worden gedacht, dat zij identiek is met de oplossing, die gebezigd wordt in de calorimetriscbe bepalingen van de oplossings-warmte van zink in zwavelzuur. Het reactie-mechanisme van de cel zal als volgt kunnen worden beschreven :

1 mol H_2SO_4 wordt gevormd uit SO_4 en H_2 van 1 atmosfeer spanning ;

1 mol H_2SO_4 gaat in de electrolyt-vloeistof in oplossing ;

1 mol Hg_2SO_4 wordt ontleed in SO_4 en 2 Hg.

De chemische energie E_c van deze cel bij $18^{\circ}.0 \text{ C.}$, die na bepaling van E.M.K. en temperatuurcoëfficiënt, met behulp van de formule van Gibbs-Helmholtz kan worden berekend, mag dus worden beschouwd als de som van de volgende warmte-effecten :

vormingswarmte van H_2SO_4 uit SO_4 en H_2 van 1 atm. spanning (b) ;

oplossingswarmte van H_2SO_4 in de electrolytoplossing (a) ;

negatieve vormingswarmte van Hg_2SO_4 uit 2 Hg en SO_4 (-e) ;

Dus $E_c = a + b - e$ (2)

Voor het verschil der vormingswarmten van ZnSO_4 en mercurosulfaat kunnen we schrijven $c - e$. Uit (1) en (2) volgt, dat : $c - e = O + E_c - d$.

Indien het gelukt de drie warmte-effecten O, E_c en d te

bepalen, is daarmee het oorspronkelijk probleem om het verschil der vormingswarmten van anhydriſch zinksulfaat en mercurosulfaat te vinden, tot oplossing gebracht.

Reeds vroeger is door verschillende onderzoekers calorimetrisch het warmte-effect bepaald, dat optreedt bij het oplossen van zink in zuren.¹⁾ De onderzoekingen van Richards, Burgess en Rowe²⁾ en die van Somermeier³⁾, enkele jaren geleden uitgevoerd, wijzen er op, dat de bepaling van O experimenteel mogelijk is.

Wat de bepaling van de chemische energie E_c betreft, de graad van nauwkeurigheid, die hier kan worden bereikt is geheel afhankelijk van de standvastigheid en reproduceerbaarheid der ontworpen cellen. Wordt in deze elementen als negatieve electrode de waterstof-electrode gebezigd van kleine afmetingen, zooals die door Ringer is voorgesteld en met bevredigende resultaten in gebruik is in het Physiologisch Universiteitslaboratorium te Utrecht, dan mag men verwachten, dat met deze metingen dezelfde nauwkeurigheid zal worden bereikt als met die, voor de andere serieën van galvanische elementen, in dit proefschrift beschreven.

Wat ten slotte het warmte-effect d aangaat, dit kan op analoge wijze, als men tevoren de oplossingswarmte van $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - ZnSO_4 \cdot 400 H_2O$ heeft bepaald (zie blz. 44) calorimetrisch worden gevonden, waarbij slechts moet worden zorggedragen, dat het materiaal van calorimeter, enz. niet door de calorimeter-vloeistof wordt aangetast. Hiermede is aangegeven, hoe de nieuwe methode ter bepaling van het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en Hg_2SO_4 voor toepassing geschikt kan worden gemaakt.

¹⁾ Hess: Pogg. Ann. 56, 598 (1842); Favre en Silbermann: Ann. de Chim. et de Phys. (3), 37, 445 (1853). ²⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 431 (1910); Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 187 (1908); Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1176 (1910). ³⁾ Phys. Rev. (2), 1, 141 (1913).

HOOFDSTUK IX.

DE OPLOSSINGSWARMTE VAN ZINK IN $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 41.25 \text{H}_2\text{O}$.

1. DE MATERIALEN.

1. Het zink, dat voor de calorimetrische proeven werd gebezigd, was verkregen door electrolyse van een ammoniakale zinksulfaatoplossing, waarbij een platinaplaat als kathode en een zinkstaaf (Zink-„K a h l b a u m”) als anode dienden, en de elektrische stroom geleverd werd door een accumulatorenbatterij. De stroomdichtheid bedroeg circa 0.2 Amp./c.M^2 . Het zink zette zich takvormig aan de platina-electrode af, werd op geregelde tijden uit de oplossing geschept, met verdunde ammonia gewasschen, daarna snel doch grondig met gedistilleerd water, alcohol en aether afgespoeld en in een exsiccator boven zwavelzuur gedroogd. Het oppervlak was glanzend. Om te bepalen, hoeveel aan insluitsels het materiaal bevatte, werden afgewogen hoeveelheden in een stroom van stikstof tot smelting verhit en het ontwijkende water opvangen in U-vormige buisjes, die gevuld waren met stukjes puimsteen, gedrenkt in zuiver zwavelzuur. De stikstof was tevoren door twee spiraalwaschfleschjes met

geconcentreerd zwavelzuur gedroogd en vervolgens over verhit kopergas geleid. Uit de gewichtstoename der genoemde droogbuisjes kwam men te weten, hoeveel water in het zink was ingesloten geweest. Twee bepalingen werden aldus verricht.

De eerste maal was 2.28 gr. zink afgewogen en was de gewichtstoename van het eerste U-vormige buisje 1.1 mgr., van 't tweede buisje nul, waaruit volgt, dat het gewicht van het water 0.048% van het materiaal uitmaakte. Bij de tweede bepaling was 2.61 gr. zink afgewogen en kwam er 1.25 mgr. water vrij, of 0.047%. De in het zink ingesloten massa is niet zuiver water, doch de voor de electrolyse gebezigde ammoniakale zinksulfaatoplossing, en om het juiste bedrag aan insluitsels te vinden, moet dus het gewicht van het water nog worden vermeerderd met dat van de daarin opgeloste electrolyt. Overwegende, dat de ingesloten vloeistof bij oplossing in de calorimeter-vloeistof een warmte-effect geeft, dat, in analogie met de bepalingen van Richards en Burgess¹⁾ op $\frac{1}{12}$ van dat bij oplossing van een gelijk gewicht zink kan worden geschat, mag men aannemen, dat er niet een groote fout zal worden gemaakt, indien een correctie op het gewicht zink wordt aangebracht van 0.05%. Waar de calorimetrische bepalingen op zich zelf onderlinge afwijkingen vertoonen tot 0.7%, had het geen zin de correctie voor de insluitsels met een grooteren graad van nauwkeurigheid te bepalen.

2. De zwavelzuuroplossing. Voorproeven hadden uitgewezen, dat, wilde men het oplossen van het electrolytische zink in 15—20 minuten doen afloopen, een concentratie van de zwavelzuur-oplossing moest worden

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 431 (1910).

gekozen, die lag tusschen die, welke met de formule $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$ en $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 50 \text{H}_2\text{O}$ overeenkomen. Een voorraad van 20 Liter werd bereid uit gedistilleerd water en het zwavelzuur, dat op blz. 27 is beschreven; de concentratie der oplossing bepaalde men langs gravimetrischen weg.¹⁾ Bij afgewogen hoeveelheden van de oplossing (7 à 8 gram) werd, na verdunning tot $\frac{1}{2}$ Liter, bij kookhitte druppelsgewijze een oplossing van bariumchloride toegevoegd. Het neerslag bleef tien uren staan, werd daarna afgefiltreerd op een quantitatief filter, uitgewaschen en in een platinakroes verhit.

	1ste Analyse.	2de Analyse.
Gew. H_2SO_4 -oploss.:	7.5395 gr.	8.1931 gr.
Gew. BaSO_4 :	2.0918	2.2745
Concentratie:	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 41.26 \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 41.23 \text{H}_2\text{O}$	
Gem. Concentratie:	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 41.25 \text{H}_2\text{O}$.	

2. DE CALORIMETERINRICHTING.

Voor de calorimetriscbe bepalingen werd de inrichting wederom zoodanig gekozen, dat de uitstraling tot een minimum was beperkt. Evenals vroeger (blz. 38) was geschied, werd aan dezen eisch voldaan, doordien men den calorimeter in een vacuum-vat volgens Weinhold (-Dewar) plaatste, die in een houten voet V stond binnen een dubbelwandige, houten kist O. (zie fig. 4 op blz. 66). De eigenlijke calorimeter N bestond uit een vat van circa 1 liter inhoud, dat uit één stuk zilver was gedreven, nadat speciale proeven hadden uitgemaakt, dat dit materiaal niet door zwavelzuur van de gebezigde concentratie werd aangetast. De calorimeter was gesloten door een zilveren deksel, waarin doorboringen waren

¹⁾ Treadwell, Lehrbuch der Analytischen Chemie, 5te Aufl. Leipzig 1911, blz. 384.

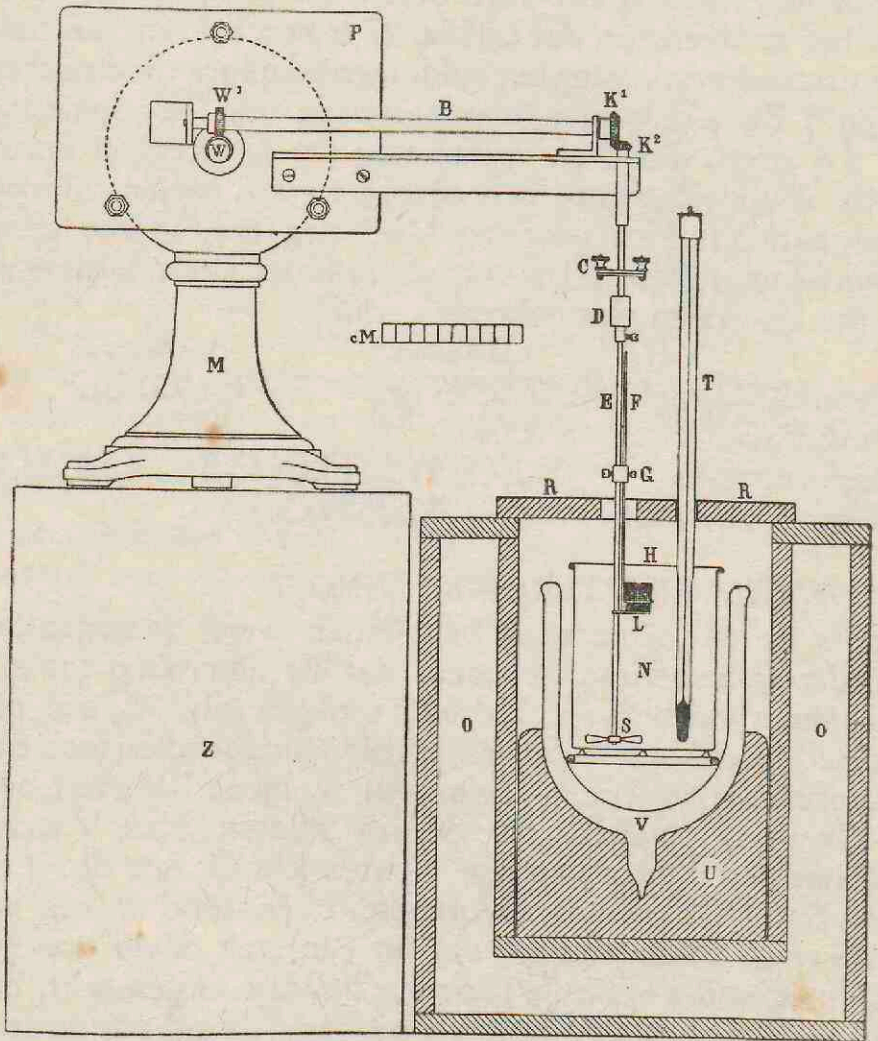


Fig. 4.

aangebracht voor den thermometer T en den galvanisch verzilverden, roodkoperen roerder E. De laatste droeg aan 't benedeneinde vier schroefbladen, die eveneens galvanisch verzilverd waren. Hij was boven door een mof D bevestigd aan de stang, die met het konische tandrad K^2 in verbinding stond. De electromotor M brengt de stang B door middel van wormschroef W en wormrad W^1 in draaiing. Aan den roerder E was met een verschuifbaar, van twee schroeven voorzien, koperen verbindingstuk G, een galvanisch verzilverde, koperen staaf F bevestigd, die een klein mandje L droeg. De bodem van dit cilindrische mandje was van platinablik, de zijwand van platinagaas vervaardigd. Het werd gesloten door een deksel van platinablik, en diende ter opneming van het zink, dat moest worden opgelost. Bij het begin van de proef bevond zich het mandje boven de calorimetervloeistof, dicht onder het deksel van den calorimeter. Op het juiste oogenblik werd, nadat de schroef G was losgemaakt, de staaf F naar beneden geschoven, zoodat het mandje L diep in de vloeistof werd gedompeld. Het deksel op het mandje diende om te voorkomen, dat het zink, beladen met waterstofbellen, naar de oppervlakte van de calorimetervloeistof zou stijgen. Doordien het mandje aan den roerder was bevestigd, werd een goede roering bereikt, hetgeen aan de snelheid van oplossen ten goede kwam. Voor het meten der temperatuurverschillen diende een thermometer volgens Beckmann (P. T. R. 52839), dezelfde, welke reeds voor vroegere calorimetrische bepalingen was gebruikt (zie blz. 39). Ook nu werd voortdurend op den thermometer geklopt door een speciale inrichting om het blijven hangen van den kwikdraad te voorkomen.

3. DE PROEVEN.

Teneinde niet te groote temperatuurveranderingen te veroorzaken, die groote uitstralingscorrecties met zich zouden brengen, werd voor elke proef een hoeveelheid zink afgewogen, die tot de hoeveelheid water in de zwavelzuuroplossing stond in een molenverhouding van 1 : 1200. De afgewogen hoeveelheid zink werd in het platinamandje gebracht, nadat dit aan de binnenzijde van een laagje watten was voorzien om te voorkomen, dat de fijne stukjes zink eruit zouden vallen. Nu werd de zwavelzuuroplossing $\text{H}_2\text{SO}_4.41.25 \text{H}_2\text{O}$, die als calorimetervloeistof dienst deed, in den calorimeter afgewogen, op de gewenschte temperatuur gebracht, de calorimeter in het Weinhold (-Dewar)-vat geplaatst, roerder, mandje en deksel benevens de thermometer op hun plaats gebracht. Ten slotte zette men den electromotor en het tikapparaat in gang. Daarna werd de temperatuur elke minuut afgelezen en zoodra de voorgang gedurende langen tijd constant was gebleven, de electromotor stop gezet, snel de staaf F met het mandje langs den roerder naar beneden geschoven en de electromotor weer opnieuw in gang gebracht. Wederom werd gedurende de hoofdperiode aan het eind van elke minuut de temperatuur afgelezen, en nadat het oplossen was afgelopen, ook de nagang bepaald. Bij deze bepalingen traden nu nog twee complicaties op. Gedurende den voorgang bevond zich het platinamandje met zink boven de oppervlakte van de calorimetervloeistof, terwijl het gedurende de hoofdperiode en den nagang met groote snelheid door de vloeistof werd bewogen. Hierdoor werd een warmte-ontwikkeling veroorzaakt, die bij de berekening niet mocht worden verwaarloosd. Zij werd daartoe in speciale proeven afzonderlijk bepaald,

waarbij op analoge wijze als in de oorspronkelijke calorische proeven, het mandje, doch nu niet met zink gevuld, eerst een zekeren tijd *boven* de vloeistof ronddraaide en daarna *in* de oplossing. Uit drie proeven werd gevonden, dat ten gevolge van de snelle beweging van het mandje in de vloeistof een warmte-ontwikkeling optrad van $0^{\circ}.0044$ per minuut.

De correctie, die in verband met het optreden van dit warmte-effect moet worden aangebracht, kan door de volgende beschouwing worden gevonden. De voorperiode bij de eigenlijke proef werd bepaald, terwijl het mandje zich *boven* de vloeistof bevond. Om den temperatuurgang in de voorperiode te vinden, voor 't geval het mandje zich *in* de vloeistof beweegt (gelijk dat tijdens het oplossen van het zink het geval is), moet de *waargenomen* daling per min. met een bedrag van $0^{\circ}.0044$ worden verminderd, een *waargenomen* stijging daarentegen hiermede worden vermeerderd.

Uit duur van de hoofdperiode, nagang en gecorrigeerden voorgang kon nu, evenals bij de vroegere calorimetrische bepalingen was geschied, met behulp van de correctieformule van Regnault-Pfaundler de correctie der eindtemperatuur van de hoofdperiode worden berekend. De tweede complicatie, welke optrad, was de volgende: Bij het oplossen van het zink wordt waterstof ontwikkeld. Deze stijgt in kleine bellen op door de calorimetervloeistof en neemt daarbij waterdamp op. Deze verdamping van de vloeistof gedurende de omzetting gaat gepaard met een warmte-effect, dat bij de berekening van de gewenschte reactiewarmte moet worden in aanmerking genomen. Indien bepaald wordt, welke temperatuuurdaling optreedt, wanneer het in de proeven ontwikkelde volumen droge

waterstof door de calorimetervloeistof in kleine bellen opstijgt, kan de correctie worden gevonden, door bij de eindtemperatuur der hoofdperiode deze temperatuurdaling op te tellen. Om de bedoelde correctie te bepalen werd een aantal speciale proeven genomen op de volgende wijze: Een gashouder, die ten naasten bij 1 L. inhoud had, en geconcentreerd zwavelzuur als afsluitvloeistof bevatte, werd met waterstofgas gevuld. Nadat het waterstofgas gedurende voldoende langen tijd met het zwavelzuur in aanraking was geweest, kon het door een dunne buis van compositiemetaal, die in 16 windingen om het Weinhold (-Dewar) vat was gelegd, door een capillair in de calorimetervloeistof worden geleid. Een kleine thermometer volgens Anschütz stond in de buis van het compositiemetaal, juist vóór de plaats, waar het gas in den calorimeter stroomde. Men droeg zorg, dat de temperatuur van de calorimetervloeistof binnen $0^{\circ}.1$ gelijk was aan de temperatuur, afgelezen op den thermometer volgens Anschütz. Vijf bepalingen, waarbij 1 L. gas in 8—14 min. door de vloeistof werd geleid, en waarbij de calorimeter met zwavelzuuroplossing ongeveer dezelfde totale waterwaarde bezat als bij de definitieve proeven, gaven als uitkomst, dat verdamping van de calorimetervloeistof tengevolge van het doorgaan van 1 L. droge waterstof een temperatuurdaling van $0^{\circ}.012$ veroorzaakte. Bij elke bepaling werd nu het volumen van het ontwikkelde waterstofgas, uitgedrukt in L., vermenigvuldigd met $0^{\circ}.012$; dit gaf het aantal graden, dat bij de eindtemperatuur van de hoofdperiode moest worden opgeteld. Om de waterwaarde van de calorimetervloeistof te vinden, ging men uit van de volgende beschouwingen: Bij het begin van de proef is de waterwaarde gelijk aan

het gewicht van de oplossing, vermenigvuldigd met haar soortelijke warmte, terwijl het zink, in metallischen toestand aanwezig, eveneens een (geringe) waterwaarde heeft. Aan het einde van de proef is een klein gedeelte van het in de vloeistof aanwezige H_2SO_4 vervangen door ZnSO_4 . Daar de oplossing vóór de proef de samenstelling had: $\text{H}_2\text{SO}_4, 41.25 \text{ H}_2\text{O}$ of $29.1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ op $1200 \text{ H}_2\text{O}$ en op elke 1200 molen H_2O één mol zink werd genomen, is hare samenstelling aan 't eind $28.1 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ ZnSO}_4$ op $1200 \text{ H}_2\text{O}$. Men nam nu aan, dat de waterwaarde van dit mengsel gelijk was aan die van een oplossing, welke $29.1 \text{ H}_2\text{SO}_4$ bevatte op $1200 \text{ H}_2\text{O}$, d.w.z. aan die van de oplossing aan 't begin van elke proef. Deze handelwijze is gerechtvaardigd, als men bedenkt, dat *equivalente* hoeveelheden H_2SO_4 - en ZnSO_4 -oplossingen van de gebezigde concentratie een bijkans gelijke waterwaarde bezitten, en er in ons geval slechts een kleine fractie van de zwavelzuuroplossing is omgezet. Om de waterwaarde van de oplossing, zooals zij aan het begin van de proef was, te vinden, moesten wij haar soortelijke warmte kennen. Deze kon door interpolatie worden berekend uit de gegevens van Biron¹⁾, die met groote nauwkeurigheid soortelijke warmten heeft bepaald van zwavelzuuroplossingen bij $18^0 - 22^0 \text{ C}$. In zijn tabel vinden wij:

$$\text{s.w. van } \text{H}_2\text{SO}_4, 20 \text{ H}_2\text{O} = S_{20} = 0.8339$$

$$\text{s.w. van } \text{H}_2\text{SO}_4, 30 \text{ H}_2\text{O} = S_{30} = 0.8768$$

$$\text{s.w. van } \text{H}_2\text{SO}_4, 50 \text{ H}_2\text{O} = S_{50} = 0.9171$$

$$\text{s.w. van } \text{H}_2\text{SO}_4, 100 \text{ H}_2\text{O} = S_{100} = 0.9551.$$

Uit deze waarden kan de volgende interpolatie-formule worden afgeleid, waarin A het aantal molen H_2O voorstelt, dat op 1 mol H_2SO_4 voorkomt:

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 171 (1899); Chem. Centralblatt 1899 I, 1202.

Tabel X.

Warmte-effect bij het oplossen van zink in $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 41.25 \text{H}_2\text{O}$ bij 18°C . (W_3).

Gew. zink		Calorimetervloeistof		Totale Waterw.	Θ_0 gecorr.	Θ_n gecorr.	Δt gecorr.	W_3	W_3 gem.
in gr.	in molen	Gewicht	Waterw.						
2.0293	0.031043	761.06	689.06	715.06	0 ^o .886	2 ^o .517	1 ^o .639	37754	37756
2.0744	0.031733	776.89	703.40	729.40	0.821	2.451	1.638	37651	
2.0645	0.031581	773.85	700.64	726.64	0.986	2.616	1.638	37688	
2.0900	0.031971	782.88	708.82	734.82	0.662	2.296	1.642	37740	
2.0938	0.032030	784.28	710.09	736.09	1.103	2.746	1.651	37942	
1.9987	0.030575	748.78	677.95	703.95	1.292	2.924	1.640	37759	

$$S_A = 0.8339 + 0.005266 (A-20) - 0.0001048 (A-20)^2 + 0.000000724 (A-20)^3.$$

Substitueert men voor A de waarde 41.25, dan vindt men:

$$S_{41.25} = 0.9054.$$

De waterwaarde van calorimeter, roerder en staaf met mandje werd berekend uit het gewicht en de s.w. van het materiaal, waarbij de s.w. van zilver gelijk 0.056, die van koper gelijk 0.093, en die van platina gelijk 0.032 werd aangenomen. Zij bedroeg totaal 21.80. Voor de waterwaarde van den thermometer eindelijk, werd, evenals vroeger (zie blz. 42) aangenomen 4.2. Tabel X (blz. 72) geeft een overzicht van alle zes bepalingen. (Δt gecorr. = $(\theta_n - \theta_0) \times 1.005$). Als gemiddelde werd voor het warmte-effect gevonden + 37756 cal.

HOOFDSTUK X.

DE OPLOSSINGSWARMTE VAN $ZnSO_4$ IN H_2SO_4 . 41.25 H_2O .

1. DE CALORIMETERINRICHTING.

Deze was in hoofdzaak gelijk aan die voor de calorimetrische bepalingen, in 't vorige hoofdstuk beschreven. Alleen was de staaf F met het mandje L weggelaten en door een andere opening in het deksel van den calorimeter een koperen staaf van den vorm van staaf L in fig. 3 (zie blz. 39) aangebracht, die galvanisch verzilverd was. Zij diende om het dunwandige glazen kolfje, waarin het anhydrisch zinksulfaat was ingewogen, vast te houden en op het juiste oogenblik op den bodem van den calorimeter te verbrijzelen.

2. DE BEPALINGEN.

De calorimetrische bepalingen boden geenerlei moeielijkheden. Het anhydrische zout was verkregen door verhitting van $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ op den ringbrander (zie fig. 2, blz. 31). Het aldus verkregen zout werd in een agaten mortier zeer fijn gewreven, en daarna door een zijden zeef gezeefd. Vervolgens werd het opnieuw op den

ringbrander verhit tot constant gewicht. Daar gebleken was, dat het fijngepoederde, anhydrische zout aan de lucht zeer gretig water aantrekt, werd het, nadat het in een gesloten weegglas was afgekoeld, uiterst snel uit het platinakroesje in het kolfje overgebracht en dit afgesloten. Voorproeven hadden bewezen, dat bij deze manipulatie een noemenswaardige gewichtstoename niet plaats had.

Het oplossen in de calorimetervloeistof was in 5—7 minuten afgeloopen. De correctie voor uitstraling werd bepaald met behulp van de formule van Regnault-Pfaundler. Voor de berekening van de waterwaarde van de calorimetervloeistof, werd die, evenals in 't vorige hoofdstuk is geschied, gelijkgesteld aan de waterwaarde van een oplossing, die op een gelijke massa water evenveel H_2SO_4 bevat, als in de calorimetervloeistof ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4$) aanwezig waren. Daar de gewichten van de oplossing en van het zout zoodanig werden gekozen, dat 1 mol ZnSO_4 werd opgelost in 1200 molen water, in welke massa water 29.1 molen H_2SO_4 aanwezig waren, was de samenstelling na het oplossen $1200 \text{H}_2\text{O} + 29.1 \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ZnSO}_4$. De specifieke warmte van deze vloeistof werd nu gelijk gesteld aan die van een oplossing, welke samenstelling is: $1200 \text{H}_2\text{O} + 30.1 \text{H}_2\text{SO}_4$ of $\text{H}_2\text{SO}_4.39.87 \text{H}_2\text{O}$. Met behulp van de formule op blz. 71 vindt men: $S_{39.87} = 0.9028$. Voor de gewichtstoename der oplossing werd in rekening gebracht het aan de massa ZnSO_4 equivalente gewicht H_2SO_4 .

De waterwaarde van calorimeter, enz. bedroeg 21.29, van den thermometer 4.2.

Tabel XI geeft een overzicht van de bepalingen. Als gemiddelde werd voor het warmte-effect gevonden: + 15612 cal.

Tabel XI.

Oplossingswarmte van ZnSO_4 in $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 41.25 \text{H}_2\text{O}$ bij 18°C . (W_4).

Gew. ZnSO_4		Calorimetervloeistof		Totale Waterw.	Θ_0 gecorr.	Θ_n gecorr.	Δt gecorr.	W_4	W_4 gem.
in gr.	in molen	Gew.	Waterw.						
5.9342	0.036758	899.59	815.41	841.19	1 ^o .844	2 ^o .521	0 ^o .680	15561	15612
6.0831	0.037680	921.54	835.31	861.03	1.667	2.350	0.686	15676	
5.9666	0.036959	904.56	819.91	845.66	2.109	2.788	0.682	15605	
5.7253	0.035464	868.04	786.81	812.57	2.025	2.706	0.684	15672	
6.0042	0.037191	910.04	824.88	850.63	2.033	2.711	0.681	15576	
6.0298	0.037350	914.58	828.99	854.77	1.761	2.639	0.681	15585	

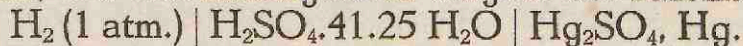
HOOFDSTUK XI.

DE OMKEERBARE GALVANISCHE CEL



1. BESCHRIJVING VAN HET ELEMENT.

Aansluitend aan de calorimetrische bepalingen, in de hoofdstukken IX en X beschreven, moest nu, gelijk op blz. 61 is uiteengezet, ter berekening van het verschil der vormingswarmten van ZnSO_4 en mercurosulfaat de chemische energie bij $18^{\circ}.0$ C. worden bepaald van een element, dat was samengesteld volgens het schema:



Daartoe was het noodig dit element te realiseeren en zijn E.M.K. bij drie verschillende temperaturen te meten. Uit de gevonden waarden werd de temperatuurformule afgeleid en kon de E.M.K. bij $18^{\circ}.0$ C. en haar temperatuurcoëfficiënt worden bepaald. Door toepassing van de formule van Gibbs-Helmholtz berekende men de chemische energie van het element bij $18^{\circ}.0$ C. Fig. 5 geeft een afbeelding van de cel op $\frac{5}{12}$ van de ware grootte, zooals zij voor de meting der E.M.K. was samengesteld. Het apparaat bestond uit vier afzonderlijke deelen. Het glazen vat A was gevuld met een weinig kwikzilver

M, waarop zich een laagje mercurosulfaat H bevond. Hierboven stond de zwavelzuuroplossing $H_2SO_4 \cdot 41.25 H_2O$. Een ingeslepen, glazen stopje F sloot het vat af. Aan het benedeneinde van A was een capillaire buis L aangesmolten, die, na ombuiging, verticaal naar boven verliep en met kwikzilver was gevuld. Een platinadraad

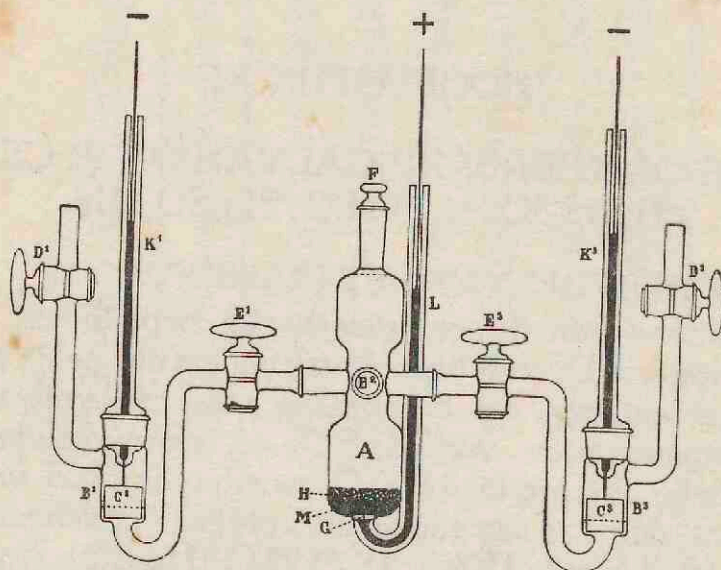


Fig. 5.

G, met emailglas in het vat A en de capillair ingesmolten, bracht de elektrische verbinding tot stand tusschen de kwik-electrode M en het kwikzilver in de capillair. Het vat A droeg te halver hoogte drie zijdelingsche buisjes met geslepen binnenwand, waarin de geslepen uiteinden van de glazen toestelletjes B_1 , B_3 en B_2 (dit laatste niet geteekend) pasten. Deze toestelletjes, die de waterstof-electroden vormen, bestonden elk uit een cilindrisch vat, dat boven gesloten was door glazen stopjes K_1 , K_2 en

K_3 , die geplatineerde platina-electroden C_1 , C_2 en C_3 droegen, welke door platinadraad in verbinding stonden met het kwikzilver, dat de capillaire holte van K_1 , K_2 en K_3 vulde. Zijdelings mondden buisjes met kranen D_1 , D_2 en D_3 (die gesloten moeten worden gedacht) in het cilindrisch vat uit. Aan 't benedeneinde zette het vat zich voort in omgebogen glazen buisjes, die kranen E_1 , E_2 en E_3 droegen, en in de zijdelingsche slijpstukken van A uitkwamen. De buisjes E_1 , E_2 en E_3 waren eveneens met de zwavelzuuroplossing $H_2SO_4 \cdot 41.25 H_2O$ gevuld, die tot aan de gestippelde lijn, ook in het cilindrische gedeelte stond. Daarboven bevond zich zuiver waterstofgas. De geplatineerde electrode, die in het gas stond en tevens met de electrolytoplossing in aanraking was, vormde de negatieve pool. Nadat het geheele apparaat in den thermostaat was geplaatst, kon het potentiaalverschil van elk der electroden C_1 , C_2 en C_3 tegenover de positieve kwikzilver-mercurosulfaat-electrode worden gemeten.

Het apparaat werd op de volgende wijze in den bovenbeschreven vorm gebracht. Die vier deelen A, B_1 , B_2 en B_3 werden afzonderlijk gereinigd en de glazen stoppen K_1 , K_2 en K_3 verwijderd. Nadat de platinaelectroden met zuiver salpeterzuur waren uitgewasschen, werden zij volgens Lummer en Kurlbaum¹⁾ geplatineerd en naafspoelen in een zwavelzuuroplossing, die door een batterij van 2 accumulatoren werd geëlectrolyseerd, kathodisch met waterstof beladen. Hierbij werd tevens eventueel bij het platineeren geabsorbeerd chloor gereduceerd tot HCl, dat gemakkelijk kon worden uitgewasschen. Na deze be-

¹⁾ Zie Kohlrausch en Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, blz. 9.

handeling spoelde men de geplatineerde electroden zorgvuldig uit met gedistilleerd water (10 maal), en ten slotte éénmaal met alcohol en aether om te voorkomen, dat de electrolyt-oplossing door het water aan de electrode een andere concentratie zou aannemen. Nu bracht men de electroden in B_1 , B_3 en B_2 , en vulde deze buisjes geheel met waterstofgas. Dit gas was verkregen door inwerking van verdund zwavelzuur op zuiver zink, waarbij een spoortje nikkelsulfaat diende om de reactie in gang te zetten. Het gas werd gewasschen door een oplossing van kaliumpermanganaat en een sublimaatoplossing.

Na het vullen van de toestelletjes B_1 , B_3 en B_2 , werden de kranen D_1 , D_3 en D_2 , en E_1 , E_3 en E_2 gesloten, en de uiteinden der buisjes tot de kranen E_1 , E_3 en E_2 met de electrolytoplossing gevuld.

In het vat A bracht men een weinig kwikzilver M en hierop een laagje droog mercurosulfaat H, en vulde, nadat de toestelletjes B_1 , B_3 en B_2 in de zijdelingsche buisjes van A waren gestoken, de ruimte van A geheel met de electrolytoplossing. Nu kon men door het openen van de kranen de zwavelzuuroplossing in de cilindrische ruimten van B_1 , B_3 en B_2 doen vloeien, tot de gewenschte stand was bereikt, waarop men de kranen D_1 , D_3 en D_2 sloot, terwijl E_1 , E_3 en E_2 open bleven.

Aan Dr. W. E. Ringer, die mij met groote welwillendheid alle aanwijzingen verschafte voor het gebruik der waterstofelectroden en mij daardoor deed vertrouwen, dat ik met de ontworpen galvanische combinaties bevredigende uitkomsten zou verkrijgen, betuig ik op deze plaats mijn oprechten dank.

2. DE METINGEN VAN DE E.M.K.

Nadat het apparaatje, bestaande uit de drie waterstof-electroden en de mercurosulfaat-kwikzilver-electrode in den thermostaat was opgehangen, werd op geregelde tijden volgens de methode van Poggendorff het potentiaalverschil gemeten, dat tusschen elk der waterstof-electroden en de kwikpool bestond. Hierbij werd van geheel dezelfde opstelling gebruik gemaakt, als op blz. 32 en 33 is beschreven.

Het bleek, dat na twee uren de E.M.K. een constante waarde had aangenomen. Bij elke temperatuur werden twee metingen verricht, die 6 à 12 uren in tijdsduur uiteenlagen. Tabel XII geeft een overzicht van de waargenomen E.M.K. De letters A_1 , A_2 en A_3 hebben betrekking op de drie polen, die tegenover dezelfde kwikzilverpool stonden; evenzoo hebben B_1 en B_2 , en C_1 en C_2 betrekking op waterstofpolen, die tegenover een tweede resp. een derde, onafhankelijk geprepareerde mercurosulfaat-electrode werden gemeten. De gemiddelde E.M.K. werd gevonden, door eerst het gemiddelde te nemen van A_{1-3} , daarna van B_{1-2} en van C_{1-2} , en van deze drie waarden opnieuw het gemiddelde.

De chemische energie bij $18^{\circ}.0$ C. onzer cel kan nu aldus worden gevonden:

$$E_{15.0} = 0.66785 \text{ Volt}$$

$$E_{18.0} = 0.66709 \quad "$$

$$E_{21.0} = 0.66628 \quad "$$

Daar de temperatuurafhankelijkheid bijkans lineair is, kan $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0}$ worden gevonden als het gemiddelde van

Tabel XII.

E.M.K. van elementen, samengesteld volgens het schema :
 H_2 (1 atm.) | $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 41.25 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Hg}_2 \text{SO}_4, \text{Hg}$.

A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	Temp.	Gemiddeld
0.66759	0.66757	0.66762	0.66797	0.66799	0.66798	0.66799	15 ^o .0C.	0.66785
0.66761	0.66760	0.66763	0.66797	0.66799	0.66794	0.66795	15.0	
0.66687	0.66684	0.66684	0.66721	0.66723	0.66718	0.66720	18 ^o .0	0.66709
0.66687	0.66685	0.66685	0.66722	0.66723	0.66718	0.66719	18.0	
0.66599	0.66596	0.66597	0.66646	0.66647	0.66639	0.66640	21 ^o .0	0.66628
0.66594	0.66600	0.66603	0.66646	0.66647	0.66644	0.66645	21.0	

de waarden voor $\frac{dE}{dT}$ in de temperatuurgebieden van 15^o.0 C. tot 18^o.0 C. en van 18^o.0 C. tot 21^o.0 C. Men vindt aldus voor $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{18.0}$ de waarde -0.000262 .

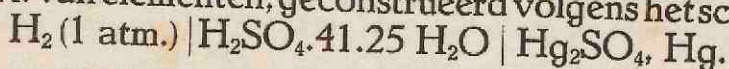
De E.M.K. bij 18^o.0 C. was 0.66709 Volt (direct gemeten). De chemische energie is dus:

$$46105 \times \{ 0.66709 - 291 \times (-0.000262) \} = \\ = 46105 \times 0.74333 = 34271 \text{ cal.}$$

Ter controle werd met vier nieuw geconstrueerde cellen een nieuwe serie van metingen uitgevoerd en thans bij 18^o.0 C., 21^o.0 C. en 23^o.0 C.

Tabel XIII.

E.M.K. van elementen, geconstrueerd volgens het schema:



D ₁	D ₂	E ₁	E ₂	Temp.	Gemiddeld
0.66695	0.66697	0.66692	0.66693	18 ^o .0C.	0.66694
0.66698	0.66699	0.66689	0.66692	18.0	
0.66618	0.66620	0.66610	0.66609	21 ^o .0	0.66614
0.66619	0.66619	0.66607	0.66610	21.0	
0.66541	0.66543	0.66527	0.66527	23 ^o .0	0.66534
0.66540	0.66543	0.66524	0.66526	23.0	

Uit de waargenomen E.M.K. kan wederom de chemische energie bij 18^o.0 C. worden berekend :

$$E_{18.0} = 0.66694 \text{ Volt.}$$

$$E_{21.0} = 0.66614 \quad \text{,,}$$

$$E_{23.0} = 0.66534 \quad \text{,,}$$

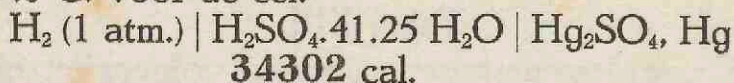
De temperatuurafhankelijkheid is hier lineair.

Zij is $\frac{dE}{dT} = -0.000267$.

De chemische energie is dus :

$$46105 \times (0.66694 - 291 \times (-0.000267)) \{ = \\ = 46105 \times 0.74464 = 34332 \text{ cal.}$$

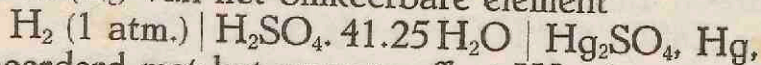
Gemiddeld vinden wij dus voor de chemische energie bij 18^o.0 C. voor de cel.



HOOFDSTUK XII.

BEREKENING VAN HET VERSCHIL DER VORMINGSWARMTEN VAN $ZnSO_4$ EN Hg_2SO_4 .

De uitkomsten van de laatste drie hoofdstukken stellen ons in staat het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en Hg_2SO_4 te berekenen. In hoofdstuk VIII hebben wij uiteengezet (zie blz. 59), dat de gezochte energie-grootheid gelijkgesteld kan worden aan de chemische energie bij $18^{\circ}.0$ C. (E_c) van het omkeerbare element



vermeerderd met het warmte-effect W_3 , dat optreedt bij oplossen van 1 mol zink in een onbegrensde hoeveelheid zwavelzuuroplossing van de samenstelling $H_2SO_4. 41.25 H_2O$, en verminderd met het warmte-effect W_4 , dat optreedt bij oplossen van 1 mol $ZnSO_4$ in een onbegrensde hoeveelheid van dezelfde zwavelzuuroplossing. Noemen we V het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en Hg_2SO_4 , dan is $V = E_c + W_3 - W_4$.

De gevonden waarden voor E_c , W_3 en W_4 substitueerende, vinden wij: $V = 34302 + 37756 - 15612 = 56446$ cal.

In de oudere berekeningen was voor dit warmte-effect met gebruikmaking van de gegevens van Thomsen en Varet aangenomen de waarde 55090 cal. (zie blz. 12).

HOOFDSTUK XIII.

DE OPLOSSINGSWARMTE $\text{ZnSO}_4 - \text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$.

Volgens de voorstelling van het reactiemechanisme in het normaalelement van Clark, door Cohen gegeven, moet ter berekening van de chemische energie van de cel nog bekend zijn: het warmte-effect bij oplossen van 1 mol anhydrisch zinksulfaat tot een oplossing van de samenstelling $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ (zie blz. 14 en 29).

Om dit warmte-effect te bepalen, werd gebruik gemaakt van de calorimeterinrichting, zooals zij op blz. 38 en 39 is beschreven.

Het watervrije zout was geheel op de wijze als op blz. 74 beschreven, geprepareerd en in de kolfjes gebracht. Bij de eigenlijke bepalingen deed zich in den beginne een moeilijkheid voor. Hoewel het zout uiterst fijn ge-poederd was, bleek het oplossen zeer langen tijd te duren, en vond men herhaaldelijk aan het einde der proef nog onopgelost gebleven zout op den bodem van den calorimeter. Omdat nu het vermoeden bestond, dat een zeer dun laagje zinkoxyd het oplossen van de deeltjes be-moeilijkte, werd getracht de snelheid van oplossen te

vergrootten door toevoeging van een spoortje zwavelzuur aan de oplossing. Dit had inderdaad het verwachte, gunstige gevolg en bij alle proeven werd nu aan de calorimetervloeistof, die 800 à 900 cc.M. bedroeg, 0.1 cc.M. geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. De oplossing was hierdoor $\frac{1}{400}$ normaal aan H_2SO_4 . De roodkoperen calorimeter zelf werd door het zuur niet aangetast en ook na het einde van elke bepaling vertoonde de vloeistof duidelijk zure reactie, waaruit het besluit kon worden getrokken, dat er slechts zeer weinig oxyd in het zout aanwezig was, zoodat hiervoor een correctie niet behoefde te worden aangebracht. Ook reeds uit het feit, dat het anhydrische zout was verkregen door verhitting van het waterhoudende zout op den ringbrander, en bij analyses volgens deze methode altijd het juiste zoutgehalte werd gevonden, kon met vertrouwen worden afgeleid, dat slechts een te verwaarloozen fractie van het zout bij de verhitting tot oxyd was omgezet.

Het oplossen was nu in 8 à 10 minuten afgeloopen. De temperatuurstijging bedroeg circa $2^{\circ}.4$.

De berekening geschiedde als op blz. 41 en 42 is beschreven. Als waterwaarde van de oplossing werd aangenomen de waterwaarde van het voor elke bepaling afgewogen water; de waterwaarde van calorimeter enz. was 33.88, van den thermometer 4.2, zijn graadwaarde 1.005. De volgende tabel geeft een overzicht van de zeven bepalingen, welke werden verricht. Het warmte-effect was gemiddeld +18266 cal. Thomsen heeft hiervoor gevonden +18434 en +18396 cal.¹⁾

Nadere bijzonderheden omtrent het verloop zijner proeven geeft hij niet.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie N. F. 17, 171 (1878).

Tabel XIV.

Oplossingswarmte $\text{ZnSO}_4 - \text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$ bij 18°C . (W_5).

Gew. ZnSO_4		Gew. water in gr.	Totale waterw.	Θ_0 gecorr.	Θ_{11} gecorr.	Δt gecorr.	W_5	W_5 gemidd.
in gr.	in molen							
19.4291	0.12035	867.28	905.68	1 ^o .825	4 ^o .241	2 ^o .428	18272	18266
18.9087	0.11713	844.05	882.46	1.517	3.931	2.426	18278	
19.8469	0.12294	885.93	924.36	1.920	4.341	2.433	18294	
18.1910	0.11268	812.02	850.41	1.566	3.968	2.414	18219	
18.6053	0.11525	830.51	868.97	1.912	4.333	2.432	18337	
19.8139	0.12273	884.46	922.85	1.378	3.789	2.423	18220	
18.4824	0.11448	825.03	863.40	1.401	3.806	2.417	18229	

HOOFDSTUK XIV.

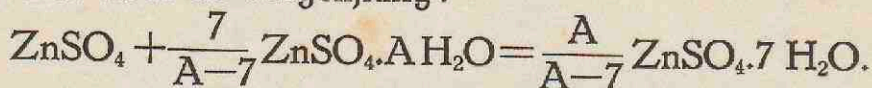
BEREKENING DER CHEMISCHE ENERGIE VAN HET CLARK-NORMAAL-ELEMENT UIT DE NIEUWE GEGEVENS.

Nu het in de voorafgaande hoofdstukken beschreven onderzoek ons de warmte-effecten heeft doen kennen van de afzonderlijke omzettingen, die volgens *Cohen's* theorie van het reactie mechanisme bij stroomlevering in het normaal-element van *Clark* plaats hebben, zijn wij in staat de chemische energie van de cel bij $18^{\circ}.0$ C. te berekenen.

Volgens de genoemde theorie kan de chemische energie worden opgevat als de som van de volgende warmte-effecten:

1. Het warmte-effect, dat optreedt bij onttrekking van 1 mol zink aan een onbegrensde hoeveelheid 10% zink-amalgaam. Hiervoor hebben wij gevonden -163 cal. (zie blz. 58).
2. Het verschil der vormingswarmten van $ZnSO_4$ en Hg_2SO_4 . Wij hebben deze grootte op $+56446$ cal. (zie blz. 85) vastgesteld.

3. Het warmte-effect van de omzetting, die uitgedrukt wordt door de vergelijking:



Dit warmte-effect kan worden opgevat als de som van de volgende:

a. de oplossingswarmte van 1 mol ZnSO_4 tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$. Voor dit warmte-effect vonden wij + 18266 cal.

b. de negatieve oplossingswarmte van $\frac{A}{A-7}$ molen $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$.

c. de verdunningswarmte van $\frac{7}{A-7}$ molen $\text{ZnSO}_4 \cdot A \text{H}_2\text{O}$ tot $\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{H}_2\text{O}$.

Wij hebben voor de som van de laatste twee warmte-effecten gevonden + 7626 cal. (zie blz. 49).

De totale chemische energie van het Clark-normaal-element bij 18^o.0 C. is dus:

$$E_c = -163 + 56446 + 18266 + 7626 = 82175 \text{ cal.}$$

Uit elektrische gegevens was afgeleid de waarde 82403 cal. (zie blz. 25). De overeenstemming mag zeer bevredigend genoemd worden, als men in aanmerking neemt, dat ter berekening van E_c niet minder dan 32 natuurconstanten werden gebezigd.

Hiermede mag men dus als bewezen aannemen, dat de voorstelling van het reactie-mechanisme in de Clark-cel, zooals zij door C o h e n werd gegeven, juist is. De nu nog bestaande afwijking toch valt geheel binnen de grenzen van de experimenteele fout. Een grooten steun vindt de theorie bovendien hierin, dat ook de waarden voor de chemische energie van de cel met verdunde

electrolyt-oplossing (zie Hoofdstuk V) langs calorischen en langs electricchen weg berekend, een goede overeenstemming vertoonen, zooals de volgende berekening doet zien. Langs electricchen weg hebben wij de waarde 74747 cal. (zie blz. 37) gevonden, langs calorischen :

$$E_c = -163 + 56446 + 18266 = 74549 \text{ cal.}$$

Brengen we tevens in herinnering, dat ook afzonderlijk is bewezen, (zie blz. 49), dat de warmte-effecten 3b en 3c met de door de theorie aangewezen coëfficiënten bij de berekening een rol spelen, dan is de kracht van het bewijs daardoor nog vergroot.

Ten slotte worde hier een overzicht gegeven van de afzonderlijke thermochemische grootheden, die opnieuw bepaald zijn, zoomede van de waarden, door oudere onderzoekers gevonden:

	Oude Waarde	Nieuwe Waarde
1. Oplossingswarmte van Zn in 10 ⁰ / ₀ Zn-amalgaam	0	+ 163
2. Verschil der vormingswarmten van ZnSO ₄ en Hg ₂ SO ₄	+ 55090	+ 56446
3. Oplossingswarmte ZnSO ₄ —ZnSO ₄ . 400 H ₂ O	+ 18430	+ 18266
4. Oplossings warmte ZnSO ₄ .7 H ₂ O— ZnSO ₄ .400 H ₂ O	— 4260	— 4264
5. Verdunnings warmte ZnSO ₄ .17.11 H ₂ O—ZnSO ₄ .400 H ₂ O	+ 434	+ 592

Het verschil in de twee waarden voor 't laatste warmte-effect is zeer begrijpelijk, als men bedenkt, dat de oude waarde niet direct is bepaald, doch door extrapolatie is berekend (zie blz. 15). Het is evenmin verwonderlijk, dat een zoo groote afwijking optreedt in de oude en nieuwe

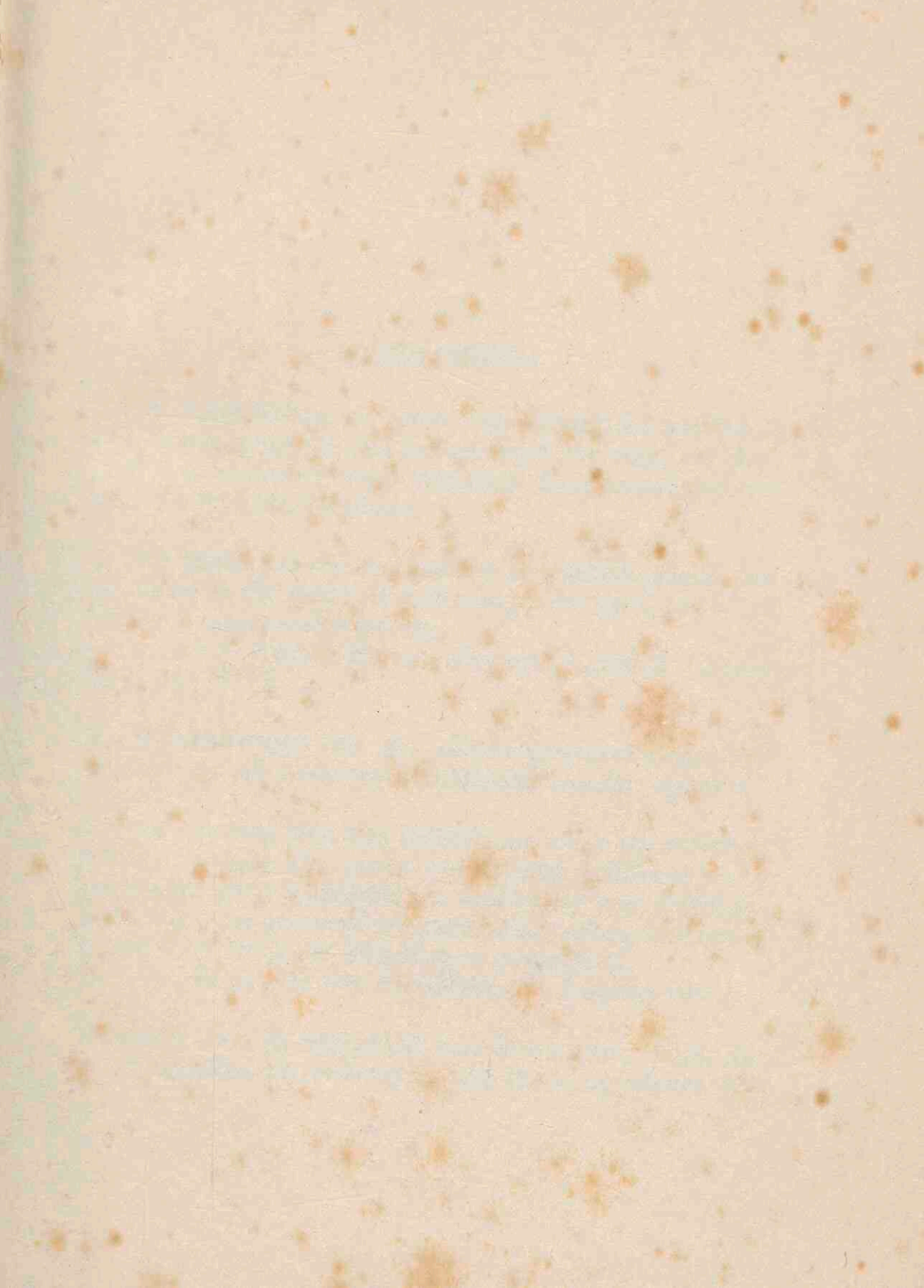
cijfers van het verschil der vormingswarmten van ZnSO_4 en Hg_2SO_4 , daar het oudere was gevonden door combinatie van twee zeer groote waarden, aan welke nauwkeurigheid met recht mocht worden getwijfeld. Wat de twee oplossingswarmten van ZnSO_4 en van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ betreft, de oude waarden hiervan zijn ontleend aan Thomsen's onderzoekingen. Deze schrijver geeft zelf op, dat de getallen van 4 cijfers een nauwkeurigheid bezitten van ± 100 cal., de grootere getallen daarentegen een van 1^o1). De verschillen van nieuwe en oude waarden vallen geheel binnen deze grenzen. Terwijl Thomsen's grootheden als gemiddelde van twee bepalingen gevonden zijn, werden de thermochemische getallen uit het nieuwe onderzoek uit de uitkomsten van 5—7 bepalingen afgeleid. Bovendien dienden electriche metingen als contrôle openkele thermochemische waarden. De vroegere onderstelling, dat de oplossingswarmte van zink in 10% zink-amalgaam nul is, steunde op 't feit, dat zuiver zink en 10% zink-amalgaam een zelfde potentiaalverschil vertoonden tegenover een andere electrode. Wij zagen, dat dit niet waar is, maar dat het verschil in potentiaal slechts eenige tienden millivolts bedraagt, zoodat het begrijpelijk is, dat bij de oudere bepalingen dit verschil is verwaarloosd.

1) Journ. f. prakt. Chemie N. F. 17, 169 (1878).

SAMENVATTING.

In dit proefschrift werden, nadat de thermodynamica van het normaalelement van Clark was geschetst, de vroegere pogingen beschreven, de juistheid der theorie te bewijzen door vergelijking van de waarden der chemische energie, langs electrischen en langs thermochemischen weg verkregen. Nadat de onbetrouwbaarheid van het vroeger gebruikte feitenmateriaal was aangetoond, zijn nieuwe onderzoekingen beschreven, die ten doel hadden de oude thermochemische waarden te herzien. Het resultaat was, dat er, binnen de grenzen der experimenteele fouten, overeenstemming bleek te bestaan tusschen de waarden der chemische energie bij $18^{\circ}0$ C. van het normaal-element van Clark, berekend uit de electrische en uit de nieuwe thermochemische gegevens. De overeenstemming mag worden opgevat als een bewijs van de juistheid der thermodynamische theorie van het normaalelement van Clark, zooals zij door Cohen is gegeven.

80904



STELLINGEN.

1. De kunstmatige synthese van organische stoffen is een bevestiging van den ouden regel, die zegt, dat deze stoffen uitsluitend kunnen ontstaan door tusschenkomst van een levend organisme.

2. Het heeft geen zin een diffusie-potentiaalverschil aan te nemen in de electrolytoplossing van de Clark- en Weston-normaalelementen.

[van Ginneken en Kruyt: Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 744 (1911)]

3. De aetheraten van de alkylmagnesiumhalogeniden moeten niet als oxoniumverbindingen worden opgevat.

4. Niet eer mag men aan hypothesen over de structuur van het atoom een groot vertrouwen schenken en ze onbepaald gaan toepassen ter verklaring van verschijnselen van zeer gecompliceerden aard, zoolang niet quantitative toetsing der hypothesen mogelijk is.

[Stark: Prinzipien der Atomdynamik, Leipzig 1910]

5. Indien men de opvatting van Richards deelt, dat in vloeistoffen de moleculen zóó dicht op elkaar zijn

gepakt, dat zij in sterke mate zijn samengedrukt, kan men bezwaarlijk een verklaring geven van de Brown-beweging.

[Richards: Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 24 21 (1914)]

6. Bij de calorimetriscbe proeven van Richards en Burgess ter bepaling van het warmte-effect, dat optreedt bij oplossen van eenige metalen in zoutzuuroplossingen, hebben de onderzoekers de waterwaarde van de calorimetervloeistof niet juist berekend.

[Richards en Burgess: Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 431 (1910)]

7. Alleen door toepassing van de wetten en methodes der physische chemie in de petrographie mag men verwachten een inzicht te verkrijgen in het ontstaan der gesteenten.

8. Nieuwe oplosbaarheidsbepalingen van zinksulfaat in water zijn gewenscht.

9. Ten onrechte trekken Hudson en Paine uit hun onderzoekingen over de inversie van rietsuiker het besluit, dat de hydrolyse van saccharose door HCl in waterige oplossing een reversibel proces niet is.

[Hudson en Paine: Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1571 (1914)]

10. De onderstelling van Kam, dat bij gassen de drukking in de oppervlaktelaag grooter zou zijn dan in 't inwendige, is niet te verdedigen.

[Kam: Phil. Mag. (6) 31, 35 (1916)]

11. Meer dan vermeerdering van positieve gegevens is samenvattend begrip in de wetenschap thans noodig.

12. De eigenlijke taak der wetenschap is niet de natuur te onderwerpen aan onzen wil, doch ons eigen wezen te vervullen van haar grootheid, waarheid en eeuwigheid.

13. Bij het universitaire onderwijs in de chemie wordt te weinig rekening gehouden met de eischen van de maatschappij.

68904

