Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

De invloed van den druk op het chemisch evenwicht in gecondenseerde systemen

https://hdl.handle.net/1874/315771

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP HET CHEMISCH EVENWICHT IN GECONDENSEERDE SYSTEMEN

K. PIEPENBROEK

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP HET CHEMISCH EVENWICHT IN GECONDENSEERDE SYSTEMEN

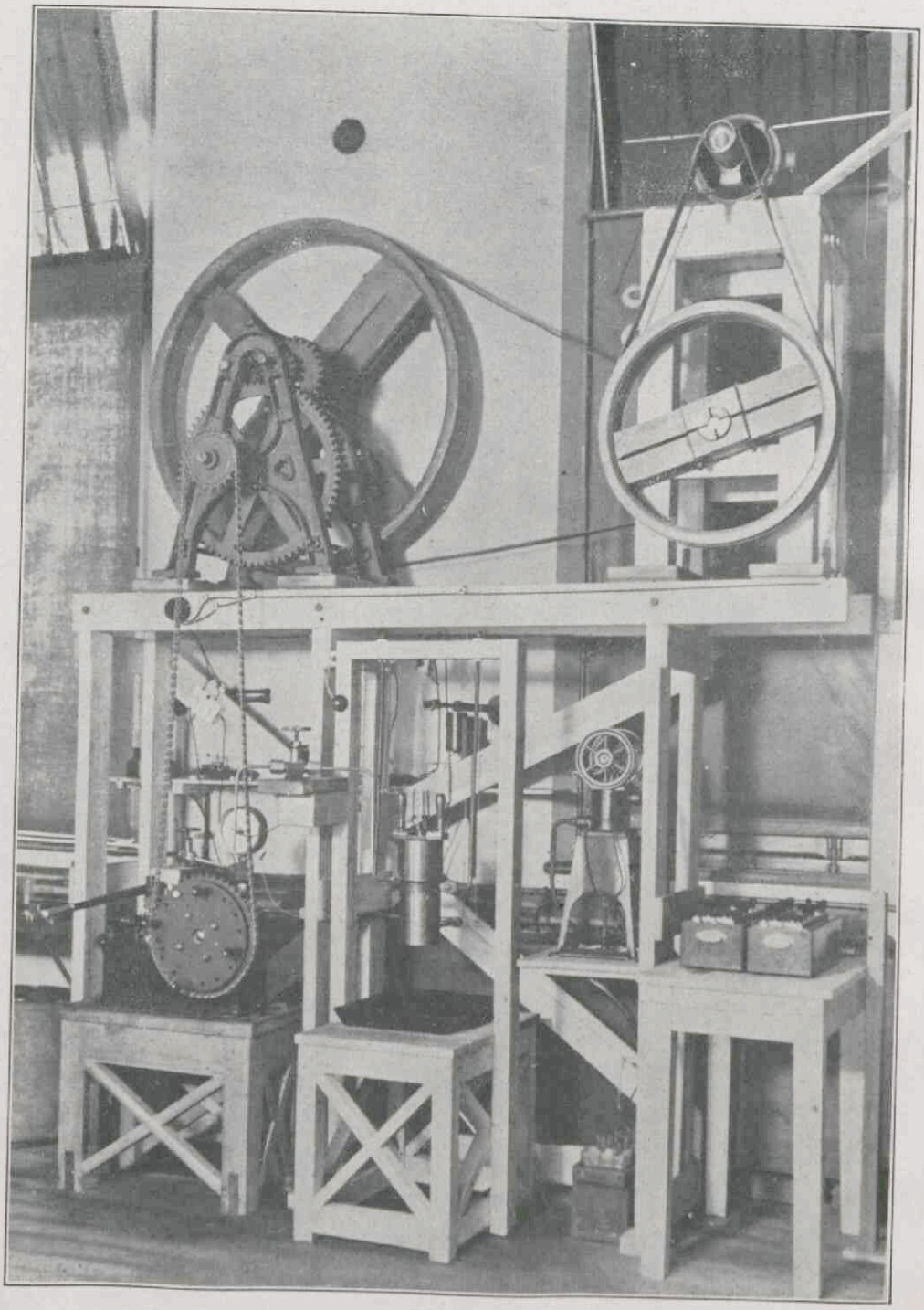

Fig. 9.

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP HET CHEMISCH EVENWICHT IN GECONDENSEERDE SYSTEMEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. C. G. N. DE VOOYS, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

OP MAANDAG 24 APRIL 1933
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

KOENRAAD PIEPENBROEK
GEBOREN TE DEVENTER

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN — UTRECHT — AMSTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT

AAN MIJNE OUDERS
AAN MIJNE AANSTAANDE VROUW

Bij het afsluiten mijner academische studiën wensch ik in de eerste plaats uiting te geven aan mijne gevoelens van erkentelijkheid jegens U, Hooggeleerde COHEN, *Hooggeachte Promotor. Het is mij niet mogelijk, het vele, dat ik aan U heb te danken, in enkele regels samen te vatten. De groote vrijheid, mij bij het uitvoeren van dit onderzoek gelaten, Uwe krachtige medewerking, op welke ik, bij het optreden van moeilijkheden, te allen tijde een beroep mocht doen, Uwe voortdurende belangstelling in mijn werk, van welke Gij mij dagelijks, bij de discussie der verkregen resultaten, de bewijzen hebt gegeven, ziedaar enkele der vele factoren, welke mij den tijd, in het* VAN 'T HOFF-*Laboratorium doorgebracht, tot een onvergetelijke periode van mijn leven hebben gemaakt.*

Het feit, dat Gij mij tot een assistentschap hebt geroepen, schenkt mij het voorrecht ook nog in de toekomst in een aangename omgeving, onder Uwe directe leiding wetenschappelijk werk te kunnen verrichten.

Voor de gastvrijheid, welke ik, zoowel van Mevrouw COHEN *als van U, gedurende tal van avonden bij het op schrift stellen van deze dissertatie heb ondervonden, ben ik zeer erkentelijk.*

Doch ook U, Hooggeleerde KRUYT, *ben ik veel dank verschuldigd. Uwe boeiende colleges over Kolloïdchemie en Phasenleer zijn voor mijne theoretische vorming van zeer veel belang geweest. Op Uw practicum mocht ik kennis maken met een groot aantal, zeer uiteenloopende, experimenteele methoden der Kolloïdchemie.*

De aangename herinneringen uit mijne eerste studiejaren, aan U verbonden, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, *deden mij met vreugde de gelegenheid aangrijpen, mij door Uwen*

tijdelijken terugkeer aan de Utrechtsche Alma Mater geboden, om onder Uwe voortreffelijke leiding enkele problemen der Organische Chemie nader te bestudeeren. Door alles, wat ik van U heb mogen leeren, gevoel ik mij ten zeerste aan U verplicht.

Aan Uwe colleges en Uw uitmuntend practisch onderricht Hooggeleerde RUZICKA, *denk ik met veel genoegen terug.*

Dat ik mij ook nog tot Uwe leerlingen mag rekenen Hooggeleerde KÖGL, *beschouw ik als een groot voorrecht.*

Hooggeleerde RUTTEN, *Hooggeleerde* SCHMUTZER, *voor de gastvrijheid, mij in Uw Laboratorium verleend tijdens het verrichten van enkele kristallographische onderzoekingen en voor de vele hulp, hierbij van U ontvangen, zeg ik U hartelijk dank.*

Doordien vele mijner metingen in Uwe werkkamer geschiedden, Zeergeleerde MOESVELD, *ondervond ik de groote voordeelen, welke een dagelijksche omgang met U biedt. Veel heb ik van U mogen leeren, ook op andere terreinen dan op die der wetenschap. Uwe scherpe, op zoo vriendschappelijke wijze geoefende, critiek is voor mij bij het interpreteeren der uitkomsten van mijn onderzoekingen van groote waarde geweest en heeft mij, vooral bij het ontwerpen van nieuwe proeven, veel tijd bespaard.*

In de uren, doorgebracht met U, Zeergeleerde KOLKMEIJER, *hebt Gij mij vertrouwd gemaakt met een der machtigste moderne hulpmiddelen van den physico-chemicus: de Röntgenstralen. Wil, voor het vele, dat ik, in vriendschappelijken omgang, van U heb mogen leeren, mijnen oprechten dank aanvaarden.*

Ten slotte betuig ik mijnen dank aan het personeel van het VAN 'T HOFF-*Laboratorium voor de verleende hulp.*

INHOUD

Blz.

LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN 13

HOOFDSTUK I.

A. Algemeene opmerkingen 15
B. De Drukcoëfficiënt van de Evenwichtsconstante 23
C. Keuze van het te onderzoeken Systeem . . 28
D. De Volumeverandering 32

HOOFDSTUK II.

DE GEBRUIKTE STOFFEN 40

HOOFDSTUK III.

BEPALING LANGS CHEMISCH-ANALYTISCHEN WEG VAN DE EVENWICHTSCONSTANTE BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN EN 1 ATMOSFEER DRUK.

A. Algemeene opmerkingen 44
B. De Toestellen.
1. De Thermostaat en de Temperatuurregeling 45
2. Het Schudapparaat 46
3. De Meetinstrumenten 48
C. De Methode der Analyse 48
D. Resultaten der Metingen 57

HOOFDSTUK IV.

Blz.

BEPALING LANGS ELECTRISCHEN WEG VAN DE EVENWICHTSCONSTANTE BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN EN 1 ATMOSFEER DRUK.

A. Het Nul-element.
   1. De Vorm van het element 61
   2. Het Thallium-amalgaam 62
   3. De Electrolytoplossingen 66
   4. Het vullen der Nul-elementen 68
B. De Methode ter bepaling van de E.M.K. der Nul-elementen 70
C. Resultaten der Metingen 72

HOOFDSTUK V.

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP DE EVENWICHTSCONSTANTE.

A. Algemeene opmerkingen 75
B. De Toestellen.
   1. Toestellen, welke dienen voor het Meten van de E.M.K. der elementen 77
   2. Toestellen, welke dienen voor het Constanthouden en het Meten van de Temperatuur.
      a. De Thermostaat 78
      b. De Temperatuurregeling 79
   3. Toestellen, welke dienen voor het Constanthouden en het Meten van den Druk.
      a. De Perspomp 82
      b. De Compressiebom 83
      c. De Manometer en de Piëzostaat . . 86
      d. De Drukbalans 88
C. Gang eener Proef 90
D. Resultaten der Metingen 94

HOOFDSTUK VI.

Blz.

De Reactiewarmte 100

HOOFDSTUK VII.

De Poolwisseling 108

HOOFDSTUK VIII.

De Volumeverandering.

A. Algemeene opmerkingen 113

B. De Metingen.

1. De Specifieke Volumina der Vaste Stoffen.

a. Thallochloride 114

b. Thallorhodanide 122

2. De Specifieke Volumina der Oplossingen . 124

C. Berekening van de Volumeverandering . . . 126

HOOFDSTUK IX.

Toetsing van de vergelijking van Planck en van die van Gibbs-Duhem 131

Samenvatting 138

LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN.

Atoomgewicht van	Waterstof	H	=	1.008
,, ,,	Koolstof	C	=	12.00
,, ,,	Stikstof	N	=	14.008
,, ,,	Zuurstof	O	=	16.000
,, ,,	Zwavel	S	=	32.06
,, ,,	Chloor	Cl	=	35.457
,, ,,	Kalium	K	=	39.10
,, ,,	Zilver	Ag	=	107.880
,, ,,	Kwik	Hg	=	200.61
,, ,,	Thallium	Tl	=	204.39

Dichtheid van water $d_{4^\circ}^{30^\circ} = 0.995673$

1 Watt-secunde	= 0.2389 gr. cal.
1 Faraday	= 96494 coulombs.
1 Atmosfeer	= 1.0333 kg./cm^2.

Algemeene gasconstante R = 1.985 gr. cal./graad.
= 8.309 watt-sec./graad.
= 82.04 cc.-Atm./graad.

Getal van AVOGADRO N = 6.062×10^{23}

E.M.K. van het WESTON-normaalelement met vaste phase en Cd-amalgaam van 10 gew. % bij 25.00° C.: 1.0181 Volt.

Temperatuur van het absolute nulpunt: —273.09° C.

Met ln zijn aangegeven logarithmen volgens NAPIER.

Met log zijn aangegeven logarithmen volgens BRIGG

HOOFDSTUK I.

A. Algemeene opmerkingen.

Volgens het principe van het bewegelijk evenwicht van VAN 'T HOFF-LE CHATELIER [1]) ondergaat elk systeem, dat zich in chemisch of physisch evenwicht bevindt, ten gevolge van verandering van een der factoren, door welke het evenwicht bepaald wordt, een zoodanige omzetting, dat, indien deze primair zou plaats hebben, zij een wijziging van den beschouwden factor in tegengestelden zin zou veroorzaken.

Voor het geval, dat de veranderde parameter de druk is, kan het principe mathematisch worden geformuleerd, door een vergelijking, welke in 1887 door M. PLANCK in zijne bekende verhandeling „Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie" [2]) is gegeven:

$$\left(\frac{d \ln K}{d p}\right)_T = - \frac{\Delta V}{R T} \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin stellen de letters de volgende grootheden voor:

K is de chemische evenwichtsconstante, welke betrekking heeft op concentraties, uitgedrukt in molenfracties.

ΔV is de volumeverandering, uitgedrukt in Liters, welke optreedt, wanneer, bij een gegeven absolute temperatuur T en een bepaalden druk van p Atmosferen, in een oneindig groote hoeveelheid van het zich in evenwicht bevindende reactiemengsel, één gram-aequivalent

---

[1]) J. H. VAN 'T HOFF, Etudes de Dynamique chimique, Amsterdam, 1884, blz. 161; H. LE CHATELIER, Recherches expérimentales et théoriques sur les Equilibres chimiques, Paris, 1888, blz. 48; C. R. **99**, 787 (1884).

[2]) Ann. Physik [3], **32**, 495 (1887).

van elk der stoffen van het eerste systeem der reactievergelijking in die van het tweede overgaat.

R is de algemeene gasconstante, uitgedrukt in Liter-Atmosferen.

PLANCK beperkt zich in zijne afleiding tot verdunde oplossingen. J. J. VAN LAAR deed een aantal publicaties het licht zien, in welke hij nieuwe afleidingen van de vergelijking gaf. Hij kwam daarbij tot het resultaat, dat de betrekking van PLANCK geldig is voor alle mogelijke systemen, onafhankelijk van den aggregatietoestand der aanwezige stoffen, mits deze laatste niet kunnen dissocieeren [1]). Voor systemen, opgebouwd uit stoffen, bij welke dissociatie kan optreden, kwam VAN LAAR later tot een meer algemeene formuleering [2]), bij welke hij den invloed, die door den druk op den dissociatiegraad wordt geoefend, in rekening bracht. Hij merkt echter op, dat de verandering van den dissociatiegraad met den druk veel minder belangrijk is dan die met de temperatuur [3]).

In het algemeen gaat dissociatie gepaard met een contractie [4]). Volgens het principe van het bewegelijk evenwicht zal derhalve bij toeneming van den druk de dissociatiegraad stijgen. Dientengevolge zullen de ionenconcentraties met een zeker bedrag worden verhoogd.

Beschouwen wij een chemische reactie, van welke de evenwichtsconstante K gegeven wordt door de verhouding van twee ionenconcentraties, dan zal de waarde van K ten gevolge van den invloed van den druk op de dissociatie, waardoor beide ionenconcentraties iets toenemen, slechts een geringe wijziging ondergaan.

---

[1]) Z. physik. Chem. **10**, 251 (1892); Die Thermodynamik in der Chemie, Amsterdam—Leipzig, 1893, blz. 106; Sechs Vorträge über das Thermodynamische Potential, Braunschweig, 1906, blz. 74.

[2]) Arch. musée Teyler [2], **6**, 1 (1900); Arch. néerland. sci. [2], **5**, 484 (1900); Z. physik. Chem. **36**, 216 (1901).

[3]) Arch. musée Teyler [2], **6**, 32 (1900).

[4]) P. DRUDE en W. NERNST, Z. physik. Chem. **15**, 82 (1894).

Wanneer de betreffende ionen dan ook nog afkomstig zijn van sterke electrolyten, zal de invloed van den druk op K tengevolge van dissociatieverandering, geheel kunnen worden verwaarloosd, zooals moge blijken uit de proeven van I. FANJUNG [1]). Bij een onderzoek over de verandering van den dissociatiegraad van electrolyten tengevolge van drukverhooging, waarbij hij gebruik maakte van oplossingen van een tiental organische zuren en van een even groot aantal zouten, benevens HCl, kwam hij tot het resultaat, dat bij de organische zuren, welke zwak gedissocieerd zijn, bij stijging van den druk een toeneming der dissociatie optrad, terwijl bij de laatstgenoemde stoffen, welke sterk gedissocieerd zijn, een verandering niet kon worden opgemerkt.

De experimenten van FANJUNG hadden ten doel den invloed te bestudeeren, dien de dissociatieconstante der onderzochte organische zuren van den druk ondervindt. Met behulp van de formule van PLANCK berekende hij uit de verkregen data de volumeverandering, welke optreedt, wanneer een gram-aequivalent ongedissocieerd zuur totaal in ionen wordt gesplitst. De op deze wijze verkregen waarde vergeleek hij met het verschil der volumeveranderingen, welke plaatsvinden resp. bij het neutraliseeren van het onderzochte zwak-gedissocieerde zuur met KOH en bij het neutraliseeren van een sterk gedissocieerd zuur, b.v. HNO_3 of HCl, met dezelfde basis. Die volumeveranderingen zijn door de metingen van WI. OSTWALD bekend [2]). FANJUNG moest hierbij echter aannemen, dat het anorganische zuur totaal, het organische zuur daarentegen in het geheel niet in zijne ionen is gesplitst. Als gevolg van deze veronderstelling kan de zoo berekende waarde slechts bij benadering aan die, welke hij met behulp van de vergelijking van PLANCK

[1]) Z. physik. Chem. **14**, 673 (1894).
[2]) J. prakt. Chem. [2], **18**, 353 (1878).

had verkregen worden gelijkgesteld. Bovendien merken wij op, dat Δ V in deze formule een fictieve volumeverandering voorstelt, terwijl OSTWALD integrale volumeveranderingen heeft gemeten. De verschillen tusschen de waarden van Δ V, welke uit de metingen van OSTWALD zijn verkregen en die, welke door FANJUNG zijn gevonden, bedragen in sommige gevallen dan ook meer dan 10%.

De evenwichtsconstante, welke door FANJUNG wordt gebruikt, heeft betrekking op concentraties, welke zijn uitgedrukt in molen per Liter en niet, zooals de formule van PLANCK eischt, in molenfracties.

De invloed van den druk op de evenwichtsconstante, welke betrekking heeft op volumeconcentraties, is een onderwerp van discussie geweest in een aantal zittingen van de FARADAY Society. Na de voordrachten van W. C. McC. LEWIS [1]) en J. RICE [2]) en een publicatie van A. MAZZUCHELLI [3]), kwam A. M. WILLIAMS [4]) door middel van een isotherm kringproces, uitgevoerd met behulp van de evenwichtsdoos van VAN 'T HOFF, tot de volgende formuleering:

$$\left(\frac{d \ln K^1}{dp}\right)_T = \frac{V_1 - V_2}{R\,T} - \beta \Sigma n$$

waarin K^1 de evenwichtsconstante, betrokken op volumeconcentraties, Σ n de verandering van het aantal molen, uitgedrukt door de reactievergelijking en β de compressibiliteit van het oplosmiddel voorstelt, terwijl de andere grootheden bij de bespreking van de formule van PLANCK hierboven reeds zijn gedefinieerd.

---

[1]) Trans. Faraday Soc. **12**, 314 (1917).
[2]) Trans. Faraday Soc. **12**, 318 (1917).
[3]) Atti accad. Lincei (Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali) [5], **38**, II, 47 (1919).
[4]) Trans. Faraday Soc. **16**, 458 (1921); zie ook W. C. McC. LEWIS, A system of physical chemistry, II, 3d Ed., London, 1920, blz. 138.

In het algemeen zal de tweede term van het rechter lid verwaarloosd kunnen worden, omdat β zeer klein is. Wanneer wij een reactie beschouwen bij welke de som der moleculair-coëfficiënten van het eerste systeem der reactievergelijking gelijk is aan de som van die van het tweede systeem, wordt $\Sigma n = 0$, waardoor de vergelijking overgaat in de betrekking van PLANCK. Echter geldt ook hier natuurlijk de opmerking van VAN LAAR betreffende den dissociatiegraad.

Wanneer wij ons afvragen, in hoeverre het noodig is een vergelijking, welke, zooals die van PLANCK, langs thermodynamischen weg is afgeleid, aan het experiment te toetsen, dan wordt ons op deze vraag het antwoord gegeven door een grootmeester der thermodynamica n.l. H. HELMHOLTZ, die, nadat hij in een zitting van de Königlich preussische Akademie der Wissenschaften zijne, later zoo beroemd geworden, verhandeling betreffende de vrije energie had aangeboden [1]), in een volgende bijeenkomst een tweede mededeeling ter tafel bracht [2]), welke met deze woorden begint:

„Es lag mir daran für die thermodynamischen Theoreme, die ich in meiner unter dem 2. Februar d. J. der Klasse gemachten Mitteilung aus dem zweiten Axiom der mechanischen Wärmetheorie hergeleitet hatte, genauer quantitativ durchgeführte experimentelle Prüfungen an geeigneten Beispielen anzustellen."

A. L. TH. MOESVELD [3]) heeft er reeds de aandacht op gevestigd dat, hoewel men in de literatuur een groot aantal toetsingen van thermodynamische betrekkingen aantreft, nauwkeurig uitgevoerde experimenteele bewij-

---

[1]) Sitzb. preuss. Akad. Wiss. **1**, 22 (1882); Wissenschaftliche Abhandlungen, Leipzig, 1883, II, blz. 958.

[2]) Sitzb. preuss. Akad. Wiss. **1**, 825 (1882); Wissenschaftliche Abhandlungen, Leipzig, 1883, II, blz. 979.

[3]) A. L. TH. MOESVELD, Diss. Utrecht. 1918, blz. 6.

zen voor de juistheid dier betrekkingen zeer schaars zijn. Van deze laatste doen we hier enkele voorbeelden volgen.

Nadat de proeven van S. CZAPSKI [1]) en die van A. GOCKEL [2]), welke ten doel hadden, het bewijs te leveren voor de geldigheid van de formule van GIBBS-HELMHOLTZ, tot een negatief resultaat hadden geleid, werd het probleem opnieuw ter hand genomen door H. JAHN [3]). Deze merkt daarbij op: „Die Wichtigkeit der Frage liess neue Versuche als wünschenswert erscheinen, und zwar konnte eine endgültige Entscheidung nur dann erwartet werden, wenn alle Rechnungselemente, chemische Wärme, Stromwärme, sowie die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur, für dieselben Elemente direkt gemessen wurden." JAHN bepaalde alle deze grootheden en het resultaat van zijne proeven was een volkomen bevestiging van de formule van GIBBS-HELMHOLTZ.

Het groote belang, gelegen in de methode van werken, bij welke men de moeite neemt, zelf de waarde van de factoren, welke in de te verifieeren betrekking een rol spelen, vast te stellen, moge blijken in verband met de zoo juist vermelde proeven van CZAPSKI. Deze maakte bij de berekening der reactiewarmte van de door hem onderzochte omzetting gebruik van de thermochemische data van J. THOMSEN. Deze waren echter foutief, zooals door de metingen van W. NERNST [4]) en VARET [5]) werd aangetoond. Wanneer de door deze laatsten verkregen waarden bij de berekening worden gebruikt, leiden de proeven van CZAPSKI eveneens tot een bevestiging van de formule van GIBBS-HELMHOLTZ [6]).

---

[1]) Ann. Physik. [3], **21**, 209 (1884).
[2]) Ann. Physik. [3], **24**, 618 (1885).
[3]) Ann. Physik. [3], **28**, 21, 491 (1886); [3], **50**, 189 (1893).
[4]) Z. physik. Chem. **2**, 23 (1888).
[5]) Compt. rend. **120**, 620 (1895).
[6]) H. JAHN, Grundriss der Elektrochemie, 2e Aufl., Wien, 1905, blz. 314 e.v.

Het eerste nauwkeurige experimenteele bewijs voor de geldigheid van de vergelijking van CLAPEYRON-CLAUSIUS voor het smeltproces hebben wij te danken aan L. E. O. DE VISSER [1]). De afwijking tusschen de waarde van den drukcoëfficiënt van het smeltpunt van azijnzuur, met behulp van genoemde vergelijking uit zijne eigen metingen der andere in die uitdrukking voorkomende grootheden berekend, en die, welke hij bij directe bepaling met behulp van den ,,manokryometer'' had gevonden, bedroeg slechts ruim $\frac{1}{2}\%$, een afwijking liggende binnen de fouten der proef.

Door W. NERNST [2]) werd deze betrekking geverifieerd voor het verdampingsevenwicht. Hij vond een zeer fraaie overeenstemming tusschen de, met behulp van de cijfers van L. HOLBORN en F. HENNING [3]) berekende waarde der verdampingswarmte en die, welke experimenteel werd gevonden. Het verschil ($\frac{1}{4}\%_{00}$) komt ongeveer overeen met de onzekerheid in de waarde van het mechanisch warmteaequivalent.

In het kader van deze onderzoekingen dienen eveneens een drietal publicaties van ERNST COHEN en medewerkers [4]) betreffende de toetsing der wet van BRAUN te worden vermeld. Die toetsing werd steeds uitgevoerd door alle, in de formule voorkomende, factoren te bepalen, daarna met behulp van de verkregen uitkomsten de fictieve oploswarmte te berekenen en de op deze wijze gevonden waarde te vergelijken met die, welke bij de directe meting van deze grootheid was vastgesteld. In alle drie gevallen werd de wet van BRAUN juist bevonden

[1]) Diss. Utrecht, 1891 ; Rec. trav. chim. **12,** 101 (1893).
[2]) Verh. D. physik. Ges. **11,** 313 (1909) ; **12,** 565 (1910).
[3]) Ann. Physik. [4], **26,** 833 (1908).
[4]) ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. **93,** 385 (1919) ; A. L. TH. MOESVELD, Diss. Utrecht, 1918 ; ERNST COHEN, C. W. G. HETTERSCHIJ en A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. **94,** 210 (1920) ; C. W. G. HETTERSCHIJ, Diss. Utrecht, 1919 ; ERNST COHEN, FUSAO ISHIKAWA en A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. **105,** 155 (1923).

binnen de waarschijnlijke fouten der proeven. (Overeenstemming resp. tot op $1^0/_{00}$, $3^0/_0$ en $5^0/_{00}$).

Naast het leveren van het experimenteel bewijs voor de geldigheid van een langs theoretischen weg gevonden betrekking, heeft zulk een proefondervindelijke toetsing ook nog het belang eener contrôle betreffende de juistheid van de toegepaste meetmethoden ter bepaling van de verschillende grootheden, welke in de beschouwde vergelijking voorkomen, terwijl dikwijls het uitwerken van nieuwe methoden wordt vereischt.

De verklaring van het feit, dat men een nauwkeurige toetsing van de vergelijking van PLANCK in de literatuur niet aantreft, wordt gegeven door de woorden, met welke ERNST COHEN de „GEORGE FISHER BAKER Lectures" over „Some Problems in Piezochemistry", door hem gehouden aan de CORNELL University te Ithaca, N. Y., heeft geopend [1]):

„Although the study of the influence of temperature upon physico-chemical reactions has for many decades enjoyed a progressive development, exact quantitative investigations concerning the influence of high pressures, a study which we have termed piezo-chemistry, have been taken up only quite recently. It was not until engineering science was able to produce an apparatus by means of which very high pressures could be attained and also maintained constant for an indefinite period of time, that it became possible to study various problems, whose solution was of importance not only for pure chemistry and physics, but also for geology".

Bij het onderzoek, in dit proefschrift beschreven, hebben wij ons ten doel gesteld een experimenteel bewijs te leveren voor de geldigheid van de formule van PLANCK. Ten einde deze toetsing te kunnen verrichten, moeten bij

[1]) ERNST COHEN, Physico-chemical Metamorphosis and Some Problems in Piezochemistry, New York, 1926, blz. 95.

een gegeven temperatuur voor een daartoe geschikte reactie worden bepaald:

1e. De drukcoëfficiënt van de evenwichtconstante;

2e. De differentieele volumeverandering per gramaequivalent, met welke de bedoelde omzetting gepaard gaat.

Wij zullen deze beide grootheden thans aan een nadere beschouwing onderwerpen.

B. De Drukcoëfficiënt der Evenwichtconstante.

Om deze grootheid te leeren kennen, moet de waarde van de evenwichtsconstante bij een gegeven temperatuur onder verschillende omstandigheden van uitwendigen druk worden vastgesteld. Deze bepalingen behooren met een zoo groot mogelijke nauwkeurigheid te geschieden, omdat daaruit de waarde van het differentiaalquotiënt naar den druk moet worden afgeleid.

Ter bepaling van de evenwichtconstante zouden wij gebruik kunnen maken van de directe methoden, welke door ERNST COHEN en zijne school zijn toegepast bij hunne onderzoekingen over den invloed, welke door verandering van den druk op de oplosbaarheid wordt geoefend.

Bij hunne oudere proefnemingen bereikten zij het oplossingsevenwicht bij verhoogden druk door het ten onderzoek gekozen systeem in een compressiebom met behulp van een daarin opgesteld electromagnetisch roerapparaat te schudden [1]). Wanneer, na verloop van zekeren tijd, aangenomen kon worden, dat de oplossing verzadigd was, bracht men den druk terug op 1 Atmosfeer, opende de bom en analyseerde de daarin aanwezige oplossing. Bij deze

---

[1]) ERNST COHEN, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig, 1927, blz. 80; ERNST COHEN en W. SCHUT, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig, 1919, blz. 379.

wijze van werken is men er echter niet zeker van, dat een verschuiving van het evenwicht niet is ingetreden in den tijd, verloopen tusschen het aflaten van den druk en de analyse.

Deze methode is voor het eerst toegepast door ERNST COHEN en L. R. SINNIGE [1]), en later in verbeterden vorm door ERNST COHEN, KATSUJI INOUYE en C. EUWEN gebezigd [2]). De zoo juist beschreven moeilijkheid werd door hen niet ondervonden, omdat zij systemen onderzochten, van welke de opgeloste stof bij verhooging van den druk òf een oplosbaarheidsvermindering ($ZnSO_4.7aq$ in water), òf een slechts geringe vermeerdering van oplosbaarheid vertoonde ($CdSO_4.{}^8/_3aq$, NaCl, manniet in water). Door snel te manipuleeren kon een verschuiving van het evenwicht worden voorkomen, tot de oplossing in het analysevat was overgebracht.

COHEN en medewerkers maakten bij hunne proeven van meer recenten datum gebruik van een andere, door H. F. SILL [3]) uitgewerkte directe methode, welke in het VAN 'T HOFF-Laboratorium op tal van punten werd verbeterd. Men brengt hierbij de stof, van welke men de oplosbaarheid bij hoogen druk wil leeren kennen, met het betreffende oplosmiddel en een weinig kwik in een, daartoe speciaal geconstrueerde, pipet. Deze plaatst men in een compressiebom, welke zelf in schommelende beweging wordt gehouden, nadat de druk is aangebracht. Het kwik dient hierbij als roermiddel. Zoodra het oplossingsevenwicht is bereikt, perst men de vloeistof onder den heerschenden, constant gehouden druk door een wattenprop in het analysevat. Vervolgens wordt de druk afge-

---

[1]) Z. physik. Chem. **67**, 423 (1909); Trans. Faraday Soc. **5**, 273 (1909); L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht, 1909, blz. 70 e.v.

[2]) Z. physik. Chem. **75**, 268 (1910); C. EUWEN, Diss. Utrecht, 1910, blz. 36 e.v.

[3]) J. Am. Chem. Soc. **38**, 2632 (1916).

laten. Een verschuiving van het evenwicht is dus slechts mogelijk in het analysevat. Dan levert zij echter voor oplosbaarheidsbepalingen bezwaren niet op.

Deze methode is derhalve zeer geschikt voor het onderzoek van stoffen, welker oplosbaarheid bij drukverhooging een sterke toeneming vertoont. Zij is dan ook met succes toegepast door ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD [1]). (m. dinitrobenzol in aethylacetaat), ERNST COHEN, D. H. PEEREBOOM VOLLER en A. L. TH. MOESVELD [2]) (Tl_2SO_4 in water), ERNST COHEN, WILHELMA A. T. DE MEESTER en A. L. TH. MOESVELD [3]) (naphtaline in tetrachlooraethaan).

Maar ook bij deze wijze van werken is een evenwichtsverschuiving, welke bij onze bepalingen van de evenwichtsconstante een bron van fouten kan vormen, niet uitgesloten.

Als tweede bezwaar kunnen wij in ons geval aanvoeren, dat met de ons op het oogenblik ten dienste staande hoogedrukapparatuur een hoeveelheid reactiemengsel, welke voldoende is voor een nauwkeurige quantitatieve chemische analyse, niet kan worden verkregen. Deze moeilijkheid trad niet op bij de oplosbaarheidsbepalingen, welke hierboven zijn vermeld, omdat deze met enkele grammen verzadigde oplossing konden worden uitgevoerd.

Hoewel beide beschreven directe methoden hare waarde bezitten bij het bepalen van het oplossingsevenwicht, kunnen zij, op grond van bovenstaande beschouwingen, ons niet van dienst zijn bij het vaststellen van de evenwichtsconstante eener chemische reactie.

---

[1]) Z. physik. Chem. **93,** 385 (1919) (spec. § 49 e.v.); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **26,** 134 (1917); A. L. TH. MOESVELD, Diss. Utrecht, 1918, blz. 48 e.v.

[2]) Z. physik. Chem. **104,** 323 (1923); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, **31,** 617 (1922).

[3]) Z. physik. Chem. **114,** 321 (1924); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **33,** 783 (1924).

Om ons doel te bereiken hebben wij dientengevolge gebruik moeten maken van een indirecte methode, volgens welke men de waarde van deze constante kan bepalen door meting van een andere grootheid van het zich onder hoogen druk bevindend systeem.

COHEN en medewerkers hebben reeds een dergelijken weg aangegeven ter bepaling van den drukcoëfficiënt der oplosbaarheid. Wij wijzen in dit verband op de verhandelingen van ERNST COHEN en L. R. SINNIGE [1]) ($CdSO_4.{}^8/_3$ aq; $ZnSO_4.7aq$ in water), ERNST COHEN, C. W. G. HETTERSCHIJ en A. L. TH. MOESVELD [2]) (CdJ_2 in water). Zij slaagden erin deze bepaling geheel terug te brengen tot het meten van de E.M.K. van speciaal voor dit doel geconstrueerde galvanische combinaties.

ERNST COHEN en J. C. VAN DEN BOSCH [3]) stelden de concentratie van de bij hoogen druk verzadigde oplossing van Tl_2SO_4 in water vast door meting van haren electrischen weerstand.

Het groote voordeel, dat de toepassing van deze indirecte methode biedt boven het gebruik der beide directe, is duidelijk. Bij de eerste kan men een meting aan het systeem verrichten, terwijl het zich onder hoogen druk bevindt. Aflaten van den druk, zooals bij de laatste steeds moet geschieden ten einde de oplossing te kunnen analyseeren, is niet noodzakelijk. Dientengevolge is het optreden van een evenwichtsverschuiving uitgesloten. Uit den aard der zaak vervalt ook het tweede door ons genoemde bezwaar der directe methoden, omdat een chemische analyse van het systeem niet behoeft te worden uitgevoerd.

---

[1]) Z. physik. Chem. **69**, 102 (1909); Trans. Faraday Soc. **5**, 280 (1909); L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht, 1909, blz. 115 e.v.

[2]) Z. physik. Chem. **94**, 210 (1920); C. W. G. HETTERSCHIJ, Diss. Utrecht, 1919, blz. 18.

[3]) Z. physik. Chem. **114**, 453 (1925); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, **31**, 606 (1922); J. C. VAN DEN BOSCH, Diss. Utrecht, 1924.

J. H. VAN 'T HOFF [1]) heeft er op gewezen, dat de bepaling der E.M.K. van een reversibel galvanisch element ons den maximalen uitwendigen arbeid doet kennen, welken de chemische reactie, die bij gegeven omstandigheden van temperatuur en druk in dat element plaats heeft, in staat is te leveren. Elke meting van een E.M.K. van een dergelijk galvanisch systeem is dus een affiniteitsmeting. Het verband tusschen de E.M.K. en de affiniteit wordt gegeven door de betrekking:

$$A = n E F \quad . \quad (2)$$

Voor de algemeene reactie:

$$\nu_1 M + \nu_2 N + \ldots \rightleftarrows \nu_3 P + \nu_4 Q + \ldots$$

geldt de vergelijking van de reactie-isotherm:

$$A = R T \ln K - R T \ln \frac{c_3^{\nu_3} . c_4^{\nu_4} . \ldots}{c_1^{\nu_1} . c_2^{\nu_2} . \ldots}$$

Voor een reactie, van welke alle moleculaircoëfficiënten $\nu = 1$ zijn, gaat deze formule over in:

$$A = R T \ln K - R T \ln \frac{c_3 . c_4 . \ldots}{c_1 . c_2 . \ldots}$$

Noemen wij de verhouding $\frac{c_3 . c_4 . \ldots}{c_1 . c_2 . \ldots} = a$ dan volgt:

$$A = R T \ln \frac{K}{a} \quad . \quad (3)$$

Uit (2) en (3): $E = \frac{R T}{n F} \ln \frac{K}{a}$ . . (4)

Bij ons onderzoek hebben wij gebruik gemaakt van een electrische cel, welke wij den naam „nul-element" hebben gegeven.

---

[1]) Kgl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. **21,** XVII, 50 (1886); Arch. néerland. sci. [1], **20,** 297 (1886); Etudes de dynamique chimique, Amsterdam, 1884, blz. 205.

Wij definieeren een nul-element als een omkeerbare galvanische combinatie, welke bij gegeven temperatuur (resp. druk), afhankelijk van de concentraties der zich daarin chemisch omzettende stoffen, door verandering van druk (resp. temp.) een poolwisseling kan vertoonen.

Passen wij vergelijking (4) toe op een reeks van nul-elementen, welke alle dezelfde stoffen bevatten, waarvan echter de concentraties verschillend zijn, dan kunnen zich drie gevallen voordoen:

1e. De concentratieverhouding α is gelijk aan de evenwichtsconstante van het stroomleverend proces. In dit geval zal in het element een chemische reactie niet plaatsvinden: De E.M.K. van het element zal nul bedragen.

2e. $\alpha < K$. Een chemische reactie zal plaats hebben, bij welke een zekere hoeveelheid der stoffen van het eerste systeem der reactievergelijking in die van het tweede wordt omgezet. Het gevolg hiervan zal het optreden eener zekere E.M.K. zijn.

3e. Voor $\alpha > K$ zal op dezelfde wijze een bepaalde E.M.K. in tegengestelden zin ontstaan.

Vervaardigen wij een element met een bekende concentratieverhouding α, dan kunnen wij uit de, bij gegeven temperatuur en druk gemeten, E.M.K. met behulp van de betrekking (4) de evenwichtsconstante K berekenen. Voeren wij de E.M.K.-meting bij een bepaalde temperatuur bij een serie drukkingen uit, dan kunnen wij uit de voor K gevonden waarden den drukcoëfficiënt van deze constante afleiden.

C. Keuze van het te onderzoeken Systeem.

Omdat voor de beschrijving van de gevolgde methode ter bepaling van ΔV, kennis van het gebruikte systeem noodzakelijk is, zullen wij de bespreking hiervan aan die van de volumeverandering doen voorafgaan.

G. BREDIG en C. KNÜPFFER [1]) hebben de vergelijking (4) aan het experiment getoetst met behulp van de reactie:

$$TlCl_{vast} + CNS' \rightleftarrows TlCNS_{vast} + Cl'$$

welke in het nul-element:

Tl-amalgaam/TlCNS — KCNS/KCl — TlCl/Tl-amalgaam

optreedt als stroomleverend proces.

Ten einde het ontstaan van een diffusiepotentiaal te vermijden, pasten zij den door W. NERNST aangegeven kunstgreep toe, welke het eerst door S. BUGARSZKY [2]) is beschreven. Aan de oplossingen van KCl en KCNS werd nl. een oplossing van een indifferenten electrolyt toegevoegd, van welken de concentratie vele malen grooter was, dan die van de eerstgenoemde electrolyten. KNÜPFFER deelt in zijne verhandeling de waarde der door hem gebezigde concentraties niet mede. Hij schrijft:

„Ueber diese festen Salze schichtete ich die mit den entsprechenden Depolarisatoren gesättigten Elektrolytlösungen von Chlorkalium und Rhodankalium von bekannter Konzentration und fügte denselben nun noch auf beiden Seiten die Lösung eines indifferenten gleichionigen Elektrolyten zu, dessen Konzentration in Bezug auf Normalität ca. 100 mal grösser ist, als die der beiden Elektrolyte Chlorkalium und Rhodankalium. Als eine solche Elektrolytlösung von der ich auf beiden Seiten gleich viel zusetzte, wählte ich normale Kalilauge."

Uit deze opmerking zou volgen, dat de concentratie der KCl- en KCNS-oplossingen $\pm$ 0.01 N. is geweest. De oplosbaarheid van de depolarisatoren TlCl en TlCNS in een 1 N. KOH-oplossing veroorzaakt (bij 30° C.) een

---

[1]) Z. physik. Chem. **26**, 255 (1898); Z. Elektrochem. **4**, 544 (1898); C. KNÜPFFER, Diss. Leipzig, 1898.

[2]) Z. anorg. allgem. Chem. **14**, 150 (1897).

Cl' resp. CNS'-concentratie van $\pm$ 0.04—0.05 N. De E.M.K. is afhankelijk van de totaalconcentraties van Cl' en CNS', zoodat de normaliteit van de toegevoegde KOH-oplossing ten hoogste $\pm$ 20 maal zoo groot geweest kan zijn als die van Cl' en CNS'. Uit de resultaten, door KNÜPFFER verkregen, bleek, dat inderdaad de diffusiepotentiaal tot een te verwaarloozen bedrag was gereduceerd. Hij berekende uit de verrichte metingen van de E.M.K. met behulp van vergelijking (4) de evenwichtsconstante. De gevonden waarde kon hij verifieeren door deze grootheid ook direct, langs chemisch-analytischen weg te bepalen. Hij vond een behoorlijke overeenstemming (zie Tabel 7 blz. 74).

Een ander nul-element is beschreven door A. FINDLAY[1]). Ter bepaling van de evenwichtsconstante van de reactie:

$$PbSO_4 + 2NaJ \rightleftarrows PbJ_2 + Na_2SO_4$$

langs electrischen weg, maakte hij gebruik van de volgende galvanische combinatie:

Pb-amalgaam/PbJ_2 - NaJ/Na_2SO_4 - $PbSO_4$/Pb-amalgaam.

Ten gevolge van het optreden eener diffusiepotentiaal was de waarde van K, welke hij uit zijne metingen der E.M.K. van dit element kon afleiden, hooger dan die, welke hij door middel van chemische analyse had vastgesteld. Ten einde deze diffusiepotentiaal uit te sluiten, splitste hij zijn element in twee „Einzelelektroden'':

Pb-amalgaam/PbJ_2 — NaJ/ en
Pb-amalgaam/$PbSO_4$ — Na_2SO_4/

en bepaalde hare E.M.K. ten opzichte van een normaalelectrode. Door substitutie van de uitkomsten van deze

---

[1]) Z. physik. Chem. **34**, 409 (1900).

metingen in vergelijking (4), kwam FINDLAY tot een gemiddelde waarde voor de evenwichtsconstante, welke overeenstemde met het gemiddelde der waarden, voor deze grootheid, langs chemisch-analytischen weg gevonden. Wij merken echter op, dat de resultaten, volgens de electrische methode verkregen, onderling $\pm$ 17% en de uitkomsten der analytische bepalingen zelfs $\pm$ 25% verschillen, zoodat wij aan dit onderzoek een groote waarde niet kunnen toekennen.

In aansluiting aan de studies van KNÜPFFER en die van FINDLAY dient hier nog een publicatie van H. DANNEEL [1]) te worden vermeld. In deze stelde hij de evenwichtsconstante der reactie:

$$2\ HJ + 2\ Ag \rightleftarrows 2\ AgJ + H_2$$

langs chemischen weg vast en berekende met de op deze wijze verkregen waarde de E.M.K. van het nul-element:

$$Ag/AgJ\ —\ HJ/H_2$$

De voor deze E.M.K. experimenteel gevonden waarden zijn veel grooter dan de berekende (soms treden afwijkingen van 100% op). De E.M.K. was constant gedurende het doorleiden van waterstof. Bij het stoppen van den waterstofstroom daalde de E.M.K. snel en passeerde ook de berekende waarde. Bij dit punt meende DANNEEL een vertraging in de daling op te merken, hetwelk volgens hem wijst op een overeenstemming tusschen theorie en experiment. Het gelukte hem echter slechts bij de helft zijner bepalingen een vertraging vast te stellen. Hij trok dan ook niet een definitieve conclusie uit zijne waarnemingen.

Bij onze voorproeven konden wij de resultaten van KNÜPFFER volkomen bevestigen. De E.M.K. van het door

---

[1]) Z. physik. Chem. **33**, 415 (1900).

hem gebruikte element bleek inderdaad een juiste waarde te leveren voor de evenwichtsconstante van het door hem bestudeerde chemisch proces. Wij besloten dus deze reactie te bezigen bij onze proeven ter toetsing van vergelijking (1). Voor het bepalen van de evenwichtsconstante onder verhoogden druk maakten wij met een geringe, doch voor de nauwkeurigheid van ons onderzoek belangrijke wijziging (zie noot blz. 64), gebruik van het door KNÜPFFER beschreven nul-element.

D. De Volumeverandering.

Zooals uit de op blz. 15 gegeven definitie van ΔV blijkt, moet de volumeverandering worden vastgesteld, welke optreedt, wanneer in een oneindig groote hoeveelheid van het zich in evenwicht bevindend reactiemengsel, bij gegeven temperatuur en druk, één gram-aequivalent van elk der stoffen van het eerste systeem der reactievergelijking in die van het tweede overgaat. Deze volumeverandering is een differentieele, bij welke dus alle concentraties constant moeten blijven.

De reactie, voor welke wij deze grootheid moeten leeren kennen, heeft plaats als stroomgevend proces in het door ons gebruikte nul-element. Ten einde de volumeverandering te meten, van welke het doorgaan van een bepaalde hoeveelheid electriciteit vergezeld is, zouden wij gebruik kunnen maken van de directe methode, die door ERNST COHEN en L. R. SINNIGE [1]) is aangegeven ter bepaling van ΔV voor de z.g. „cel van HULETT'':

$$Cd/CdSO_4/Cd\text{-amalgaam van 10 gew. \%}.$$

Zij construeerden voor deze metingen een apparaat, hetwelk zij den naam „dilatometer-element'' hebben

[1]) Z. physik. Chem. **67**, 30 (1909); L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht, 1909, blz. 42.

gegeven. Ten einde het optreden van concentratieveranderingen bij stroomdoorgang te vermijden, werd een verzadigde oplossing van $CdSO_4.{}^8/_3aq.$ met „Bodenkörper'' gebruikt.

De volumeverandering, welke gepaard ging met het doorzenden van een zekere, coulometrisch bepaalde, hoeveelheid electriciteit, kon direct worden gemeten met behulp van de verplaatsing van den meniscus der electrolytoplossing in een capillaire buis, welke zich aan het, overigens gesloten, toestel bevond.

Wanneer wij deze elegante methode op ons nul-element willen toepassen, blijkt, dat ten gevolge van de plaatsvindende reactie concentratieveranderingen zullen optreden. Zenden wij een bepaalde hoeveelheid electriciteit door het element, dan zal, voor een gegeven stroomrichting, een aequivalente hoeveelheid van het eerste systeem ($TlCl_{vast} + CNS'$) omgezet worden in het tweede ($TlCNS_{vast} + Cl'$); m.a.w. de concentratie der rhodaanionen zal afnemen, die der chloorionen daarentegen stijgen. Ten gevolge van deze concentratieveranderingen zouden wij integrale volumeveranderingen meten. De directe methode is derhalve voor ons geval niet bruikbaar.

Wij hebben getracht langs indirecten weg tot ons doel te geraken, door de chemische reactie, welke zich in het element afspeelt, in onderdeelen te splitsen en voor deze, elk afzonderlijk, de grootte der volumeverandering vast te stellen. De som van de op deze wijze verkregen uitkomsten levert ons dan de waarde van ΔV.

Wij nemen aan, dat in het nul-element de concentratieverhouding $a = \frac{c_{Cl'}}{c_{CNS'}} < K$. Dit was, op een enkele uitzondering na, bij alle onderzochte elementen het geval. Derhalve zal bij stroomlevering de reactie:

$$TlCl_{vast} + CNS' \rightleftarrows TlCNS_{vast} + Cl'$$

van links naar rechts verloopen. Aan de rhodaanelectrode van het element zullen rhodaanionen verdwijnen, gepaard gaande met het neerslaan van TlCNS en het onttrekken van Tl aan het amalgaam. Aan de chloorelectrode zal TlCl in oplossing gaan onder vorming van chloorionen en toevoering van Tl aan het amalgaan. Een E.M.K. zal optreden in dien zin, dat het Tl-amalgaam aan de rhodaanzijde de negatieve, dat aan de chloorzijde van het element de positieve electrode wordt.

Wanneer wij ons het element oneindig groot denken, zullen de concentraties, bij doorgang van 1 Faraday, slechts oneindig kleine wijzigingen ondergaan [1]). Noemen wij de differentieele volumeveranderingen, welke plaats vinden bij de reacties, die zich afspelen.

a. aan de rhodaanelectrode van het element:

$$Tl \longrightarrow Tl^{\cdot} \qquad v_1$$

$$Tl^{\cdot} + CNS' \longrightarrow TlCNS_{vast} \qquad v_2$$

b. aan de chloorelectrode:

$$Tl^{\cdot} \longrightarrow Tl \qquad -v_1$$

$$TlCl_{vast} \longrightarrow Tl^{\cdot} + Cl' \qquad v_3$$

dan wordt de differentieele volumeverandering voor de totale reactie:

$$TlCl_{vast} + CNS' \longrightarrow TlCNS_{vast} + Cl'$$

gegeven door:

$$\Delta V = v_2 + v_3 \quad . \quad . \quad (5)$$

Definieeren wij deze grootheden nader, dan is, voor gegeven temperatuur en druk:

---

[1]) Bij de metingen der E.M.K. door compensatie, gelijk die hier geschiedde, is de hoeveelheid electriciteit, die door de cel stroomt, oneindig klein, zoodat aan de genoemde conditie is voldaan.

v_2: de fictieve volumeverandering, welke optreedt, wanneer 1 mol TlCNS neerslaat uit een oneindig groote hoeveelheid van een oplossing, samengesteld uit: 1 N. KOH, c′ N. KCNS en c_1 N. TlCNS (c_1 = verzadigingsconcentratie).

v_3: de fictieve volumeverandering, welke optreedt, wanneer 1 mol TlCl oplost in een oneindig groote hoeveelheid van een oplossing, samengesteld uit: 1 N. KOH, c″ N. KCl en c_2 N. TlCl (c_2 = verzadigingsconcentratie).

Voor de fictieve volumeverandering, welke het oplossen van 1 gram vaste stof begeleidt, is door Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld [1]) de volgende uitdrukking afgeleid:

$$\Delta v = v_{c_1} + (1-c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1} - v_s \quad . \quad . \quad (6)$$

Hierin is, bij gegeven temperatuur en druk:

Δv de fictieve volumeverandering;

v_{c_1} het specifiek volume der verzadigde oplossing;

c_1 de concentratie van deze oplossing en

v_s het specifiek volume der vaste stof.

Men kan deze betrekking ook vinden door middel van een graphische methode, wanneer men gebruik

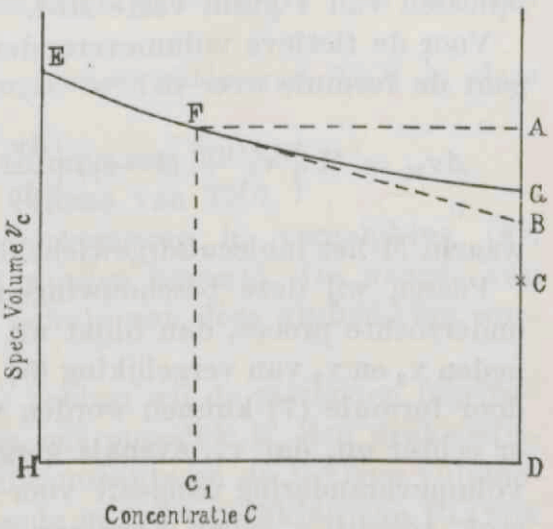

Fig. 1.

[1]) Z. physik. Chem. **93**, 436 (1919); A. L. Th. Moesveld, Diss. Utrecht, 1918, blz. 74; Ernst Cohen, Physikalisch-Chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig, 1927, blz. 97.

maakt van een door H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [1]) gegeven diagram. In Figuur 1 zijn de specifieke volumina van oplossingen uitgezet als functie van hare concentratie.

EH stelt het specifiek volume van het oplosmiddel voor;

CD het specifiek volume van de vaste stof;

c_1 de concentratie der bij gegeven temperatuur en druk verzadigde oplossing;

Fc_1 het specifiek volume van deze oplossing.

Nu is: BC = AD — AB — CD

Door substitutie van:

$BC = \Delta v$; $AD = Fc_1 = v_{c_1}$; $CD = v_s$;

$$AB = AF \text{ tg.AFB} = c_1 D \text{ tg.AFB} = (1 - c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1}$$

(AB is negatief omdat $\frac{dv_c}{dc}$ negatief is), gaat deze betrekking over in uitdrukking (6).

Zooals reeds is vermeld, geldt vergelijking (6) voor het oplossen van 1 gram vaste stof.

Voor de fictieve volumeverandering per mol vaste stof gaat de formule over in:

$$\Delta v_M = M \left\{ v_{c_1} + (1-c_1)\left(\frac{dv_c}{dc}\right)_{c=c_1} - v_s \right\} \quad . \quad (7)$$

waarin M het moleculairgewicht der vaste stof voorstelt.

Passen wij deze beschouwingen toe op het door ons onderzochte proces, dan blijkt uit de definitie der grootheden v_2 en v_3 van vergelijking (5), dat zij elk afzonderlijk door formule (7) kunnen worden voorgesteld. Wij wijzen er echter op, dat v_3, evenals vergelijking (7) de fictieve volumeverandering aangeeft voor het *oplossen* der vaste stof, terwijl v_2 voor *neerslaan* is gedefinieerd, zoodat

$$v_2 = -\Delta v'_M \text{ en } v_3 = \Delta v''_M$$

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Braunschweig, 1904, **2**, blz. 401, 405.

Substitueeren wij deze waarden in (5), dan volgt:

$$\Delta V = - M_1 \left\{ v'_{c_1} + (1-c_1) \left(\frac{dv'_c}{dc}\right)_{c=c_1} - v'_s \right\} +$$

$$+ M_2 \left\{ v''_{c_2} + (1 - c_2) \left(\frac{dv''_c}{dc}\right)_{c=c_2} - v''_s \right\} \quad . \quad . \quad (8)$$

Hierin hebben de letters de volgende beteekenis:

M_1 = het moleculairgewicht van TlCNS,

M_2 = het moleculairgewicht van TlCl,

en bij gegeven temperatuur en druk:

v'_{c_1} = het specifiek volume van de verzadigde oplossing van TlCNS in het oplosmiddel: 1 N. KOH + c' N. KCNS in H_2O;

c_1 = de verzadigingsconcentratie van TlCNS in deze oplossing;

v''_{c_2} = het specifiek volume van de verzadigde oplossing van TlCl in het oplosmiddel: 1 N. KOH + c'' N. KCl in H_2O;

c_2 = de verzadigingsconcentratie van TlCl in deze oplossing;

v'_s = het specifiek volume van TlCNS;

v''_s = het specifiek volume van TlCl.

Alle grootheden, voorkomende in vergelijking (8), kunnen experimenteel worden bepaald. De waarde van ΔV kan derhalve met behulp van deze uitdrukking worden vastgesteld.

In het bovenstaande hebben wij de methoden beschreven, volgens welke het ons mogelijk is, den drukcoëfficiënt van de evenwichtsconstante en de fictieve volumeverandering, voorkomende in de vergelijking van PLANCK (1) voor een bepaald geval te leeren kennen. Met behulp van deze gegevens zijn wij in staat een quantitatieve toetsing van deze formule langs experimenteelen weg uit te voeren.

Wij kunnen echter ook nog op een andere wijze gebruik maken van de resultaten van onze metingen.

Bij substitutie van:

$$A = n\,E\,F$$

in de vergelijking der reactie-isotherm:

$$A = RT\,\ln K - RT\,\Sigma\,\nu\,\ln c$$

en differentieeren van de verkregen betrekking:

$$E = \frac{RT}{nF}\ln K - \frac{RT}{nF}\Sigma\,\nu\,\ln c$$

naar p, volgt:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = \frac{RT}{nF}\left(\frac{d\,\ln K}{dp}\right)_T$$

Volgens PLANCK is:

$$\left(\frac{d\,\ln K}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}$$

zoodat:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$$

Deze formule, welke reeds door J. W. GIBBS [1]) en door P. DUHEM [2]) is gegeven, beschrijft den invloed, dien de E.M.K. van een omkeerbaar galvanisch element van den druk ondervindt.

Voor elementen, in welke slechts gecondenseerde systemen voorkomen, kan deze uitdrukking worden vereenvoudigd[3]) tot:

---

[1]) Trans. Connecticut Acad. Arts Sci. [2], **3**, 508 (1878).

[2]) Le Potentiel Thermodynamique et ses Applications, Paris, 1886, blz. 117.

[3]) ERNST COHEN en L. R. SINNIGE, Z. physik. Chem. **67**, 1, (1909); L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht, 1909; ERNST COHEN en W. SCHUT, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig, 1919, blz. 357.

$$E_p - E_o = p\,(v_1 - v_2) \quad . \quad . \quad (9)$$

In dezen vorm is de vergelijking getoetst door ERNST COHEN en L. R. SINNIGE [1]), ERNST COHEN en KATSUJI INOUYE [2]), G. TIMOFEJEW [3]) en J. J. CASTEELS [4]).

De toetsing werd steeds uitgevoerd door den drukcoëfficiënt van de E.M.K. der betreffende galvanische cel langs experimenteelen weg te bepalen en de zoo gevonden waarde te vergelijken met die, welke door substitutie van de gemeten volumeverandering in formule (9) was verkregen. In sommige gevallen bleek de vergelijking de waarnemingen goed weer te geven, in andere werd een groote afwijking gevonden.

Aangezien het door ons gebruikte nul-element door een reversibel, gecondenseerd galvanisch systeem wordt gevormd, mag de betrekking (9) ook op deze cel worden toegepast. De experimenten, uitgevoerd ter toetsing van vergelijking (1) leveren een voldoende hoeveelheid materiaal voor de bepaling van de grootheden, voorkomende in formule (9). Ten einde den drukcoëfficiënt van de evenwichtsconstante vast te stellen, hebben wij de E.M.K. van het nul-element bij verschillende drukkingen gemeten. Het differentiaalquotiënt van de E.M.K. naar den druk kan uit deze bepalingen worden afgeleid. De grootheid $v_1 - v_2$ komt overeen met $-\Delta V$ uit de formule van PLANCK. Ook de toetsing van de vergelijking van GIBBS-DUHEM is derhalve met behulp van onze metingen mogelijk.

---

[1]) Z. physik. Chem. **67**, 1, 513 (1909); L. R. SINNIGE, Diss. Utrecht, 1909.
[2]) Z. physik. Chem. **75**, 219 (1911).
[3]) Z. physik. Chem. **78**, 299 (1912); **86**, 113 (1914).
[4]) Diss. Neuchâtel, 1920.

HOOFDSTUK II.

De gebruikte stoffen.

De meeste chemicaliën, waarvan wij bij ons onderzoek hebben gebruik gemaakt, waren uit den groothandel afkomstig. Enkele preparaten hebben wij zelf bereid. Wij onderzochten ze alle op zuiverheid volgens Kolthoff [1]) of Krauch [2]). Voldeden de stoffen aan de gestelde eischen, dan is dit hieronder aangegeven door de notatie (Ko.) resp. (Kr.).

Kaliumchloride.

Dit was een preparaat van onbekende herkomst ,,Chloret. Kalicum pur. cryst. p.a.''. Wij kristalliseerden het twee maal uit gedestilleerd water om (Ko. blz. 211).

Kaliumrhodanide.

,,Kahlbaum zur Analyse''. Wij gebruikten het zonder verdere reiniging (Ko. blz. 212), (Kr. blz. 202).

Kaliumhydroxyde.

,,Kalium hydricum purum in rotulis, Merck'' (Kr. blz. 179).

---

[1]) Die Massanalyse II, Berlin, 1928.
[2]) Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, 3e Aufl. Berlin, 1896.

Kwikzilver.

Het handelsproduct werd met verdund salpeterzuur behandeld en vervolgens twee maal in vacuo gedestilleerd (Kr. blz. 321).

Thallosulfaat.

In de verzameling van het VAN 'T HOFF-Laboratorium bevond zich een zeer zuiver preparaat, dat verkregen was door thallium „Kahlbaum'' met geconcentreerd zwavelzuur op een waterbad te verwarmen en het verkregen zout eenige malen uit gedestilleerd water om te kristalliseeren.

Een andere hoeveelheid, welke als resten van vroegere experimenten in den laboratoriumvoorraad aanwezig was, kristalliseerden wij twee maal uit water om.

Thallochloride.

Wij hebben dit zout bereid door dubbele omzetting van Tl_2SO_4 en HCl in water. Hiertoe werden 30 gr. Tl_2SO_4 in 1.5 liter kokend gedestilleerd water gebracht. Bij deze vloeistof druppelde men, onder voortdurend roeren, zoolang een 0.25 N. oplossing van HCl, tot een neerslag van TlCl niet meer ontstond. Na afkoeling scheidden wij het precipitaat van de moederloog en waschten het met gedestilleerd water uit. Daarop volgde droging gedurende eenige uren in een droogstoof bij een temperatuur van 110°—120° C.

Thallorhodanide.

Deze stof verkregen wij door dubbele omzetting van aequivalente hoeveelheden Tl_2SO_4 en KCNS, beide in 2% kokende oplossing in water. De verdere behandeling

was geheel analoog aan die, welke hierboven voor de bereiding van TlCl is beschreven.

Thallium.

Een gedeelte van het gebezigde materiaal was geleverd door Kahlbaum („Thallium met. in bacillis"). Wij onderzochten het speciaal op de aanwezigheid van lood en ijzer. Uitgaande van ± 1,5 gram, konden wij deze metalen echter niet aantoonen.

Een tweede preparaat verkregen wij volgens de electrolytische methode, welke is aangegeven door F. Foerster [1]). Wij losten 55 gr. Tl_2SO_4 op in 1250 cc. gedestilleerd water. Deze oplossing zuurden wij aan met 25 cc. geconcentreerd zwavelzuur, ter voorkoming van Tl_2O_3-vorming aan de anode [1]) [2]). Deze bestond uit een platinablikje. Als kathode deed een koperen plaat met een oppervlakte van ± 100 cm^2. dienst. Gedurende de electrolyse bedroeg de stroomsterkte 1,5 ampère bij een spanning van 4 Volt. Het thallium zette zich als naaldvormige kristallen op de kathode af. Zoodra een sterke waterstofontwikkeling begon op te treden, maakten wij een einde aan de electrolyse. In een proefje van de vloeistof veroorzaakte toevoeging van HCl niet meer een neerslag van TlCl. Wij vervingen, na het onderbreken van den stroom, de zure oplossing zoo snel mogelijk door gedestilleerd water. De afgescheiden thalliumkristallen verwijderden wij van de kathode, hetwelk zeer gemakkelijk geschiedde, omdat de koperplaat vooraf met een zeer dun laagje vaseline was bedekt. De kristallen werden onder water tot een sponsachtige massa ineengeknepen en vervolgens tusschen filtreerpapier uitgeperst. Wij smolten het metaal daarna onder KCN samen. De op deze wijze verkregen

[1]) Z. anorg. allgem. Chem. **15**, 71 (1897).
[2]) Z. anorg. allgem. Chem. **35**, 347 (1903).

blokjes bewaarden wij onder uitgekookt gedestilleerd water [1]).

Zilvernitraat.

Dit was een preparaat uit den groothandel („Nitras argent. cryst."), dat vrij bleek te zijn van verontreinigingen (Ko. blz. 214).

Waterstofperoxyde.

„Perhydrol Merck, Spezialsorte für die Tropen".

Paraffine-olie.

„Paraffinum liquid. Ed. V." Door verhitten op 180° verwijderden wij sporen aanwezig water.

Xylol.

Het handelsproduct werd gedroogd op P_2O_5 en vervolgens van het droogmiddel afgedestilleerd. Wij gebruikten de fractie, welke bij 139°—140°.5 onder een druk van 763 mm. kookte.

---

[1]) R. Böttger, Dinglers polytech. J. **197**, 379 (1870).

HOOFDSTUK III.

BEPALING LANGS CHEMISCH-ANALYTISCHEN WEG VAN DE EVENWICHTSCONSTANTE BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN EN 1 ATMOSFEER DRUK.

A. Algemeene opmerkingen.

De evenwichtsconstante van de reactie:

$$TlCl_{vast} + CNS' \rightleftarrows TlCNS_{vast} + Cl'$$

wordt gegeven door de uitdrukking:

$$K = \frac{C_{Cl'}}{C_{CNS'}}$$

BREDIG en KNÜPFFER hebben de waarde van deze constante als volgt bepaald: Zij schudden vast TlCl (resp. TlCNS) zoolang met een oplossing van KCNS (resp. KCl), tot de evenwichtstoestand bereikt was. Na het bezinken der vaste stof analyseerden zij de bovenstaande vloeistof door titrimetrisch de concentraties van het chloride en van het rhodanide vast te stellen. Zij merken hierbij op:

„Es wurde, wie besonders hervorgehoben sein mag, mit Konzentrationen gearbeitet, für welche angenommen werden kann, dass bei denselben die Salze nahezu vollständig oder in gleichem Grade dissociiert sind, so dass das analytisch gemessene Verhältnis der gelösten Salzmengen gleich oder wenigstens nicht erheblich verschieden von dem Verhältnisse der Ionen ist."

Dat deze onderstelling juist is, blijkt uit de goede overeenstemming, welke door BREDIG en KNÜPFFER werd gevonden tusschen de waarde van de evenwichtsconstante, volgens genoemde analyse verkregen, en die, welke voor deze constante langs electromotorischen weg werd gevonden.

Op grond hiervan hebben wij bij ons vooronderzoek de waarde der evenwichtsconstante eveneens *titrimetrisch* vastgesteld. Bij onze proeven onder hoogen druk maakten wij steeds gebruik van de *electrische* methode.

Wij zullen, aleer wij overgaan tot het beschrijven van de door ons gevolgde analyse, de toestellen bespreken, van welke wij ons daarbij hebben bediend.

B. De Toestellen.

1. *De Thermostaat en de Temperatuurregeling.*

Wij hebben de grootte van de evenwichtsconstante vastgesteld bij een reeks temperaturen tusschen 20.00° C. en 40.00° C. Ten einde de temperatuur gedurende de proeven constant te houden, maakten wij gebruik van een thermostaat, bestaande uit een, met water gevulden, koperen bak, met een inhoud van ± 30 Liter. Deze was met een wollen deken bekleed, ten einde warmteuitwisseling met de omgeving zooveel mogelijk tegen te gaan. In den thermostaat bevond zich een roerder. De temperatuur werd geregeld door middel van een grooten regulator volgens Wi. OSTWALD. Het reservoir (inhoud ± 400 cc.) was gevuld met tetrachlooraethaan [1]). De verschillende temperaturen bepaalde men met behulp van een normaalthermometer, welke door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin van

[1]) ERNST COHEN en H. L. BREDÉE, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 377 (1925), speciaal § 6.

een correctietabel was voorzien. Gedurende het onderzoek werd de temperatuur afgelezen op een thermometer volgens BECKMANN, in honderdste graden verdeeld. Van tijd tot tijd controleerden wij de waarneming met behulp van het normaalinstrument. De temperatuurschommelingen bleven tijdens de proeven binnen 0.003° C. Voor de metingen bij 20.00° C., in den zomer uitgevoerd, werd in den thermostaat een waterkoeling aangebracht.

2. *Het Schudapparaat.*

Ter bereiding van de in chemisch evenwicht verkeerende reactiemengsels maakten wij gebruik van een door ERNST COHEN en H. R. BRUINS beschreven acatène - schudapparaat [1]) (Fig. 2), zooals gewoonlijk voor oplosbaarheidsbepalingen wordt gebezigd. Wij brachten de reactiecomponenten in goed gereinigde schudfleschjes en sloten deze met een gummistopje. Zij werden door middel van de schroeven BB in de ringen AA van het toestel vastgeklemd. Dit plaatste men in den thermostaat en deed de fleschjes roteeren met behulp van een heete-lucht-

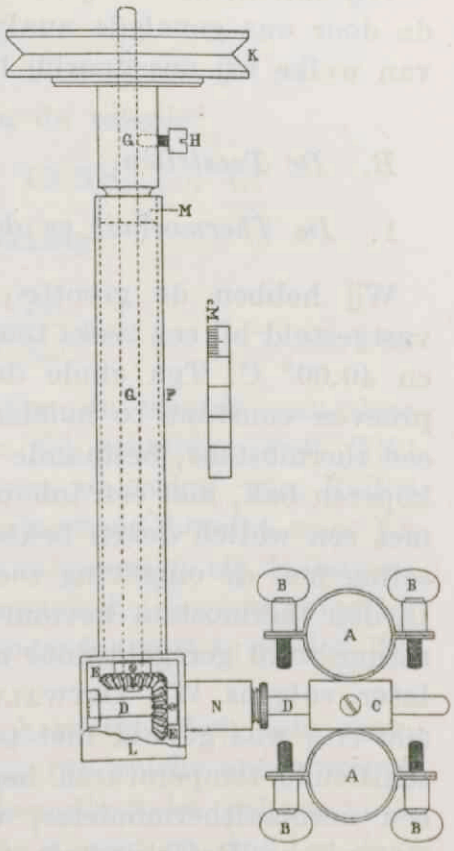

Fig. 2.

[1]) Z. physik. Chem. **93,** 55 (1918); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, **25,** 1279 (1917).

motor, welke de schijf K in beweging bracht. Wanneer na verloop van zekeren tijd het evenwicht bereikt was, werd de schudinrichting stopgezet en de oplossing van de nog resteerende vaste stof gescheiden door middel van het in Fig. 3 afgebeelde toestel. Te dien einde bracht men den acatèneroerder zoover omhoog, dat de hals van het schudfleschje juist boven het oppervlak van het water in den thermostaat uitkwam. Het gummistopje vervingen wij, na afdrogen, door de buis BCDF, welke met behulp van een stukje rubberslang L op den hals van het fleschje werd bevestigd. Wij deden, nadat nog de zijbuis van het T-stuk N met een gummi persballon was verbonden, het acatène-apparaat zoover in den thermostaat dalen, dat het toestel zich geheel onder water bevond. Alleen het einde G van de buis GH (die ± 2 maal zoo lang was, als in de Fig. aangegeven is) stak boven den waterspiegel uit. Met behulp van den persballon werd de oplossing uit het schudfleschje A door de buis BCDF in de Erlenmeyer-kolf E overgeperst, waarbij de wattenprop W als filter dienst deed. Na deze bewerking haalde men het toestel weer omhoog tot de hals van E zich boven

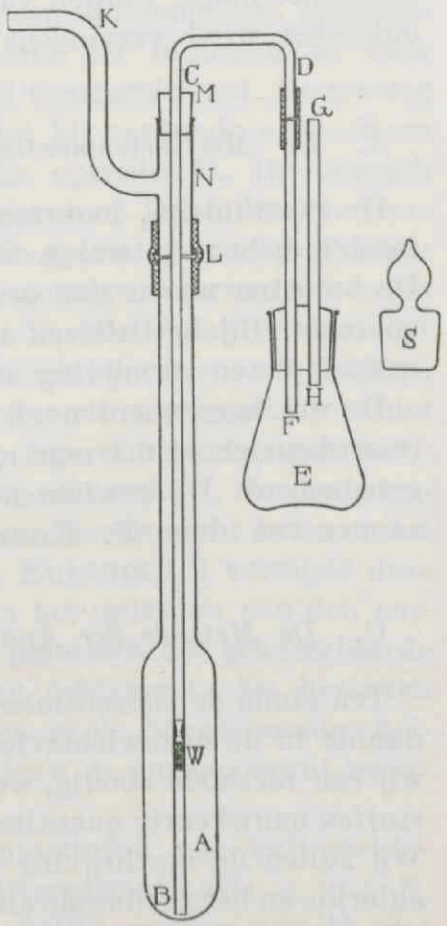

Fig. 3.

het water bevond. De Erlenmeyer werd van het apparaat losgemaakt en met de stop S gesloten. Door op deze wijze te manipuleeren was het mogelijk de vloeistof steeds op de temperatuur te houden, bij welke de evenwichtskonstante moest worden vastgesteld. De aldus verkregen oplossing werd vervolgens geanalyseerd.

3. *De Meetinstrumenten.*

De maatkolven, buretten en pipetten, welke door ons werden gebruikt, waren volgens TREADWELL [1]) geijkt. De buretten waren van een streep volgens SCHELLBACH voorzien. Bij het aflezen maakten wij gebruik van een spiegeltje ter vermijding van parallax-fouten.

De wegingen voerden wij uit op een balans van BUNGE (nauwkeurigheid 0.1 mgr.); zij werden op het luchtledig gereduceerd. De gewichten waren volgens de methode, aangegeven door F. KOHLRAUSCH [2]), gecontroleerd.

C. De Methode der Analyse.

Ten einde de concentratie van het chloride en het rhodanide in de evenwichtsvloeistof vast te stellen, hadden wij een methode noodig, welke het mogelijk maakte, deze stoffen nauwkeurig quantitatief te scheiden en te bepalen. Wij zullen de beschrijving van de wijze, waarop wij het chloride en het rhodanide elk afzonderlijk hebben bepaald, doen voorafgaan aan de bespreking van hunne scheiding.

De titrimetrische methode volgens VOLHARD [3]) blijkt voortreffelijke resultaten te leveren, mits men hierbij de

---

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, Leipzig und Wien, 11e Aufl., 1923, blz. 448, 450, 453.

[2]) Lehrbuch der praktischen Physik, Leipzig—Berlin, 14e Aufl., 1923, blz. 60.

[3]) J. prakt. Chem. **117**, 217 (1874).

wijzigingen in acht neemt, welke door SCHOORL [1]) en later door KOLTHOFF [2]) zijn voorgesteld.

Volgens het oorspronkelijk door VOLHARD gegeven schema wordt bij de chlorideoplossing een overmaat zilvernitraat gevoegd en met een oplossing van rhodaankalium op ferri-ammoniumaluin als indicator in zuur milieu het overgebleven zilver teruggetitreerd. De omslag is echter zeer onscherp, zoodat bij verdunde oplossingen zelfs fouten van 5% kunnen optreden [3]). De oorzaak van dit verschijnsel is ontdekt door DRECHSEL [4]). Deze wees er op, dat de rhodanide-oplossing met het neerslag van AgCl reageert, ten gevolge waarvan de roode kleur verdwijnt [5]). SCHOORL [6]) heeft aanbevolen het zilverchloride door sterk roeren te doen uitvlokken, waarna in de heldere bovenstaande vloeistof bij verder titreeren het eindpunt scherp kan worden waargenomen. Van de gevonden waarde moet echter 0.7% worden afgetrokken om het resultaat te corrigeeren voor het aan het neerslag geadsorbeerd zilver. KOLTHOFF [7]) vermijdt deze correctie door de vloeistof, na het optreden van den omslag, te schudden, waardoor practisch het geadsorbeerde zilver geheel in de oplossing terugkeert. Na bezinken van de vaste stof titreert men in de bovenstaande, heldere oplossing verder tot opnieuw de omslag wordt waargenomen.

Wij bereidden voorraadsoplossingen van kaliumchloride, kaliumrhodanide en zilvernitraat, alle $\pm$ 0.1 N. De oplossingen van KCl en KCNS werden gesteld met behulp van standaardzilver, dat ons door 's Rijks Munt

[1]) Pharm. Weekblad **42,** 233 (1905).
[2]) Z. anal. Chem. **56,** 567 (1917).
[3]) KOLTHOFF, Die Massanalyse II, Berlin, 1928, blz. 219.
[4]) J. prakt. Chem. (2) **15,** 191 (1877).
[5]) Voor een uitvoerige behandeling zie: KOLTHOFF, Die Massanalyse II, Berlin, 1928, blz. 218. Ook: Z. anal. Chem. **56,** 569 (1917).
[6]) Pharm. Weekblad **42,** 233 (1905).
[7]) Die Massanalyse II, Berlin, 1928, blz. 221.

te Utrecht welwillend was verstrekt. Als indicator gebruikten wij een koud verzadigde oplossing van ferri-ammoniumaluin, aan welke zooveel salpeterzuur werd toegevoegd, dat de bruine kleur was verdwenen [1]). De oplossing van zilvernitraat stelden wij op ingewogen kaliumchloride, dat vooraf in een electrischen oven op ± 600° C. tot constant gewicht was verhit [2]). Ter contrôle van de verkregen normaliteiten werd de concentratie der zilvernitraatoplossing ook nog vastgesteld met behulp van de voorraadsoplossingen van KCl en KCNS. De drie op deze wijze verkregen waarden stemden onderling goed overeen.

De titraties werden, in verband met de bovenstaande beschouwing over de methode VOLHARD-SCHOORL-KOLTHOFF, als volgt uitgevoerd: In een nauwmondsche stopflesch van helder wit glas, met een inhoud van ± 250 cc. bracht men achtereenvolgens 25 cc. $AgNO_3$-oplossing, 20 cc. 4 N. salpeterzuur, 3 cc. indicator-oplossing en 50 cc. gedestilleerd water. Uit een buret deed men de KCl- (resp. KCNS-) oplossing toevloeien, tot een zwak roodbruine kleur optrad. De flesch werd dan met de stop gesloten en krachtig geschud. Na het bezinken van het neerslag titreerde men de bovenstaande vloeistof verder, tot de kleur zich opnieuw vertoonde. De langs dezen weg bepaalde normaliteiten der voorraadsoplossingen bedroegen: KCNS 0.1002 N.; KCl 0.0997 N.; $AgNO_3$ 0.0994 N.

Wij zullen nu overgaan tot de bespreking van de methode tot scheiding van het chloride en het rhodanide. In de literatuur zijn talrijke wegen beschreven, langs welke men getracht heeft deze scheiding quantitatief uit te voeren. BREDIG en KNÜPFFER hebben reeds op de be-

---

[1]) TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, Leipzig und Wien, 11e Aufl., 1923, blz. 612.

[2]) KOLTHOFF, Die Massanalyse II, Berlin, 1928, blz. 210.

zwaren van enkele oudere methoden gewezen. Bij hun eigen onderzoek gingen zij als volgt te werk: aan het chloride-rhodanidemengsel voegden zij een oplossing van $KH(JO_3)_2$ toe en zuurden de vloeistof aan met verdund zwavelzuur. Het joodzuur oxydeerde het rhodanide tot blauwzuur onder afscheiding van jodium. Deze beide reactieproducten verwijderenden zij door de vloeistof gedurende tien minuten te koken. Om na te gaan of de oxydatie volledig had plaats gevonden, werd wederom $KH(JO_3)_2$ toegevoegd. Trad opnieuw jodiumafscheiding in, dan kookte men nogmaals tot de vloeistof kleurloos was. Na op deze wijze het aanwezige rhodanide geheel te hebben geoxydeerd, brachten zij eenige cc. 5% zwaveligzuur in de oplossing en maakten uit het gevormde joodwaterstofzuur met natriumnitriet het jodium vrij, dat eveneens door koken werd verdreven. Na afkoeling bepaalde men het chloride volgens VOLHARD. De methode levert volgens de „Beleganalyse" van BREDIG en KNÜPFFER nauwkeurige resultaten. Zij is echter nogal omslachtig.

Wij hebben getracht langs meer eenvoudigen weg tot ons doel te geraken. Hiertoe was het noodzakelijk eenige methoden uit de nieuwere literatuur nader te bestudeeren.

Volgens het voorschrift van TREADWELL [1]), dat reeds door W. BORCHERS [2]) is gegeven, slaat men het chloride en het rhodanide neer met $AgNO_3$-oplossing, filtreert het precipitaat af en bepaalt in het filtraat de overmaat zilver. Het neerslag wordt door koken met sterk salpeterzuur van zilverrhodanide bevrijd, dat tot sulfaat wordt omgezet. Dit slaat men met bariumnitraat neer en titreert het zilver, afkomstig van het rhodanide, volgens VOLHARD. Zoowel de waarde, gevonden voor de som van

---

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, Leipzig und Wien, 11e Aufl., 1923, blz. 621.

[2]) Rep. anal. Chem. **1**, 130 (1881).

het rhodanide en het chloride, als de uitkomst der laatstgenoemde titratie, zouden volgens KOLTHOFF met 0.7% moeten worden gecorrigeerd. Het eerste neerslag is vóór de titratie afgefiltreerd en bevat dus geadsorbeerd zilver. Bij de oxydatie van het zilverrhodanide met salpeterzuur komt het hieraan geadsorbeerde zilver echter vrij, waardoor het resultaat der tweede titratie te hoog zal worden gevonden. De methode is nogal tijdroovend, omdat een volledige omzetting van het zilverrhodanide tot sulfaat eerst na drie kwartier koken met geconcentreerd salpeterzuur wordt verkregen.

Men kan het rhodanide echter ook oxydeeren met waterstofperoxyde, en wel volgens F. SCHUSTER [1]) in alkalisch milieu, of volgens KOLTHOFF [2]) in zure omgeving.

Ter contrôle van de methode van SCHUSTER verwarmden wij een mengsel van 15 cc. KCl-oplossing, 10 cc. KCNS-oplossing, 50 cc. 0.5 N. NaOH en 5 cc. perhydrol gedurende 1 uur op een waterbad. De vloeistof werd vervolgens een kwartier gekookt. Na afkoeling zuurde men aan met salpeterzuur, ten einde het chloride volgens VOLHARD te bepalen. Bij toevoeging van de indicatoroplossing trad dadelijk een zeer sterke roodkleuring op. Het rhodanide bleek dus slechts voor een deel geoxydeerd te zijn. Vier afzonderlijk uitgevoerde proeven leverden hetzelfde resultaat.

Wij trachtten een volkomen oxydatie te bewerkstelligen door de hoeveelheid perhydrol te verdubbelen. Ook dit leidde niet tot het gewenschte doel. Na toevoegen van den indicator ontstond een duidelijke roodkleuring en een titratie volgens VOLHARD gaf als resultaat, dat nog 0.53 cc. van de oorspronkelijk aanwezige rhodaankalium-oplossing niet waren omgezet. Nogmaals voerden wij eenige proeven uit met de dubbele hoeveelheid perhydrol.

---

[1]) Z. anorg. allgem. Chem. **186**, 253 (1930).
[2]) Z. anal. Chem. **56**, 571 (1917).

Nadat gedurende 1 uur op het waterbad was verwarmd, werd opnieuw 10 cc. waterstofperoxyde toegevoegd en wederom 1 uur op het waterbad verhit. Ten slotte kookten wij de vloeistof een kwartier. De roodkleuring, welke, na aanzuren, door toevoeging van den indicator ontstond, was wel verzwakt, maar nog zeer duidelijk waarneembaar. Bij een titratie vonden wij 0.24 cc. der 0.1002 N. KCNS-oplossing terug. SCHUSTER noemt zijne methode een verbetering van die, welke door E. HEBERLEIN [1]) is beschreven. Deze laatste voerde de oxydatie uit, door op de rhodanide-oplossing, welke met ammonia alkalisch gemaakt was, een groote overmaat 3% H_2O_2 gedurende 24 uur bij kamertemperatuur te doen inwerken, vervolgens 2 uur op een waterbad te verwarmen en tenslotte te koken. Blijkens onze resultaten bereikt men echter ook met de methode van SCHUSTER het eindpunt der oxydatie eerst na langen tijd. Wij moesten hiertoe 3 tot 4 uren verwarmen onder toevoeging van het viervoud der door hem aangegeven hoeveelheid perhydrol. Ter contrôle van de methode bepaalt SCHUSTER het sulfaat, waarin het rhodanide is omgezet, reeds na één uur verwarmen gravimetrisch als $BaSO_4$. De hierbij verkregen cijfers stemmen onderling dan ook niet fraai overeen. In een oplossing welker concentratie, die langs titrimetrischen weg was vastgesteld, 17.47 gr. KCNS per Liter bedroeg, vond hij bij drie afzonderlijke proeven terug: 17.17, 17.40 en 17.73 gr. per Liter. Het gemiddelde dezer waarnemingen (17.43) stemt inderdaad behoorlijk met de juiste waarde overeen, de bepalingen verschillen echter onderling meer dan 3%.

KOLTHOFF bezigde zijne methode voor de qualitatieve analyse van een chloride-rhodanidemengsel. Hij merkte echter op, dat zij waarschijnlijk ook voor quantitatieve

[1]) TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, Leipzig und Wien, 11e Aufl., 1923, blz. 292.

scheiding geschikt zou kunnen blijken. Om de oxydatie van het rhodanide uit te voeren, voegt men, volgens zijn voorschrift, per 100 mgr. aanwezig rhodaanammonium (0.0013 mol.) opgelost in 20 cc. H_2O, 10 cc. 4 N. H_2SO_4 en 300 mgr. Na_2O_2 toe. Dit mengsel wordt ter verwijdering van het gevormde HCN gedurende 10 minuten gekookt. Na afkoeling titreert men het chloride volgens VOLHARD-SCHOORL-KOLTHOFF.

Bij onze proeven oxydeerden wij ten hoogste 25 cc. 0.1 N. KCNS (0.0025 mol.), zoodat het dubbele der door KOLTHOFF aangegeven hoeveelheden voor ons doel voldoende was. Daar wij, in tegenstelling tot hem, in het bezit waren van chloridevrij perhydrol, maakten wij niet gebruik van natriumperoxyde. De hoeveelheid zwavelzuur werd met een hiermede aequivalent bedrag verminderd. Aan de hand van Tabel 1 zullen wij in het kort den weg schetsen, langs welken wij een quantitatieve scheiding van het chloride en rhodanide hebben bereikt. De proeven werden steeds op de volgende wijze uitgevoerd: in een Erlenmeyer-kolf (inhoud ± 250 cc.) bracht men het te scheiden mengsel. Zoowel de oplossing van KCl als die van KCNS werd uit een buret toegevoegd, zoodat de concentratie dezer stoffen bekend was (Kolommen 2 en 3). De vloeistof verdunde men zoodanig met gedestilleerd water (Kolom 4), dat met de in Kolom 5 en 6 aangegeven hoeveelheden zwavelzuur en perhydrol een totaalvolume van 60 cc. werd verkregen. Nadat de kolf van een spathelm was voorzien, verhitten wij het mengsel in een zuurkast snel tot koken, waarna het gedurende 15 minuten op een brander volgens ARGAND werd verwarmd. De hoogte der vlam was zoodanig geregeld, dat de vloeistof juist kookte. Na afkoeling bepaalde men het overgebleven chloride door titreeren.

Bij de proeven 1—9 gebruikten wij de zwavelzuurconcentratie, welke door KOLTHOFF voor zijne qualita-

Tabel 1.

Nr. der proef	Samenstelling v. h. mengsel in cc.					Kooktijd in min.	Analyse	
	0.0997 N. KCl	0.1002 N. KCNS	H_2O	4 N. H_2SO_4	Perhydrol		Verbruikt aantal cc. 0.1002 N. KCNS	Gevonden aantal cc. 0.0997 N. KCl
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	5	15	15	15	10	15	19.91	4.92
2	5	15	15	15	10	15	19.87	4.96
3	5	15	15	15	10	15	19.90	4.93
4	10	10	20	15	5	15	15.02	9.83
5	10	10	20	15	5	15	15.00	9.85
6	10	10	20	15	5	15	14.99	9.86
7	15	5	20	15	5	15	10.09	14.79
8	15	5	20	15	5	15	10.11	14.77
9	15	5	20	15	5	15	10.06	14.82
10	20	0	25	15	0	15	5.13	19.77
11	20	0	25	15	0	15	5.07	19.83
12	15	10	25	5	5	15	10.02	14.86
13	15	10	25	5	5	15	9.96	14.91
14	15	10	25	5	5	25	10.17	14.71
15	15	10	25	5	5	25	10.10	14.78
16	15	10	30	1	5	15	9.90	14.97
17	15	10	30	1	5	15	9.89	14.98
18	15	10	30	1	5	15	9.88	14.99
19	15	10	30	1	5	15	9.85	15.02
20	15	25	15	1	5	15	9.87	15.00
21	15	25	15	1	5	15	9.84	15.03

tieve doeleinden was gebezigd. Wij vonden echter steeds een te kort aan chloride.

De proeven 10 en 11, waarbij wij alleen KCl met dezelfde hoeveelheid zwavelzuur gedurende denzelfden tijd hebben gekookt, leverden ons het bewijs, dat inderdaad chloride uit de oplossing verdwenen was. Daarom voerden wij de proeven 12 en 13 uit met een lagere concentratie van zwavelzuur. Ook hier werd een, hoewel geringer, te kort van het chloridegehalte der vloeistof aangetoond.

Deze afwijkingen zouden verklaard kunnen worden door het ontwijken van zoutzuur. Bij langer verhitten zou dan het verlies moeten stijgen. Dat dit inderdaad zoo was, bleek uit de proeven 14 en 15. Nogmaals verminderden wij de hoeveelheid zwavelzuur (16—19), en vonden nu het oorspronkelijk aanwezig chloride binnen de fouten der proef quantitatief terug.

Tabel 2.

Samenstelling van het mengsel in cc.					Kooktijd in min.	Analyse	
0.0997 N. KCl	0.1002 N. KCNS	H_2O	4 N. H_2SO_4	Perhydrol		Verbruikt aantal cc. 0.1002 N. KCNS	Gevonden aantal cc. 0.0997 N. KCl
20	0	35	1	5	15	4.87	20.03
20	0	35	1	5	15	4.91	19.99
15	5	35	1	5	15	9.87	15.00
15	5	35	1	5	15	9.84	15.03
10	10	35	1	5	15	14.84	10.01
10	10	35	1	5	15	14.87	9.98
5	15	35	1	5	15	19.87	4.96
5	15	35	1	5	15	19.81	5.01
0	20	35	1	5	15	24.78	0.02
0	20	35	1	5	15	24.80	0.00

Door middel van de proeven 20 en 21 werd aangetoond, dat de toegevoegde hoeveelheid perhydrol voldoende was om 25 cc. 0.1 N. KCNS te oxydeeren. Ter contrôle van de methode voerden wij nu nog enkele proeven uit met wisselende KCl- en KCNS-concentraties. De uitkomsten zijn vereenigd in Tabel 2.

D. Resultaten der Metingen.

De evenwichtstoestand werd bereikt zoowel uitgaande van het eerste als van het tweede systeem der reactievergelijking. Te dien einde deed men steeds 2 schudfleschjes tegelijkertijd roteeren. Zij hadden een inhoud van ± 150 cc. In één ervan bevond zich 2.5 gr. vast TlCl en ± 125 cc. der 0.1002 N. KCNS-oplossing. In het andere bracht men 2.5 gr. vast TlCNS en ± 125 cc. der 0.0997 N. KCl-oplossing. De schudfleschjes waren met een laagje zwart lak bedekt ten einde een ontleding van het TlCl door het licht te beletten.

Over de photochemie van het thallochloride is een uitgebreid onderzoek verricht door C. RENZ [1]). Wij konden zijne resultaten geheel bevestigen. Ons preparaat (blz. 41), dat zorgvuldig uitgewasschen en gedroogd was, vertoonde, nadat men het gedurende 10 dagen op een horlogeglas aan het licht blootgesteld had, een duidelijke grijskleuring. Een speciaal hiertoe bereid preparaat, dat was neergeslagen met HCl, en niet voldoende werd uitgewasschen, bleef volkomen wit. Volgens RENZ verhinderen sporen zoutzuur de ontleding.

Bij schudden van TlCl met water in ongelakte fleschjes trad een lichtbruine verkleuring op, terwijl bij later te beschrijven proeven, bij welke TlCl met een KOH-oplossing werd geschud, na enkele uren reeds een donkerbruinkleuring kon worden waargenomen.

[1]) Helv. Chim. Acta **2**, 704 (1919); **4**, 950 (1921).

Om den evenwichtstoestand te bereiken, moest gedurende 5 uren geschud worden. Volgens BREDIG en KNÜPFFER waren bij 40° C. 3—4 uren hiervoor voldoende; bij lagere temperaturen was een langere schudtijd vereischt. Meestal zetten wij het acatène-schudapparaat des avonds in gang. Den volgenden dag werd de vloeistof op de bovenbeschreven wijze (Blz. 47) overgeperst in de kolf E (Fig. 3) en geanalyseerd.

De som van het aanwezige chloride en rhodanide bepaalde men volgens VOLHARD-SCHOORL-KOLTHOFF: 25 cc. der oplossing werden met behulp van een pipet uit E (Fig. 3) genomen en gebracht in een mengsel van 50 cc. 0.0994 N. $AgNO_3$, 20 cc. 4 N. HNO_3 en 3 cc. indicatoroplossing. Het niet gebonden zilver titreerde men met 0.1002 N. KCNS-oplossing terug.

Ten einde de concentratie van het chloride vast te stellen, oxydeerde men het rhodanide met perhydrol volgens de hierboven uitgewerkte methode (Blz. 54). In een Erlenmeyer-kolf met een inhoud van ± 250 cc., welke een mengsel bevatte van 30 cc. gedestilleerd water, 1 cc. 4 N. H_2SO_4 en 5 cc. perhydrol, pipetteerde men 25 cc. van de oplossing uit E. Het gevormde HCN werd door koken verdreven en het chloride, na afkoeling, titrimetrisch bepaald, Met den inhoud van één schudfleschje konden beide bepalingen in duplo worden uitgevoerd. De resultaten der metingen zijn samengevat in Tabel 3. Bij de proeven, aangeduid door het teeken*, werd de evenwichtstoestand bereikt, uitgaande van TlCl + KCNS-oplossing; bij de andere ging men uit van TlCNS + KCl-oplossing.

Wij zullen hier een voorbeeld van berekening doen volgen. Bij 20.00° C. vonden wij als gemiddelde van het aantal cc. 0.1002 N. KCNS-oplossing, dat bij het terugtitreeren van de overmaat zilver bij de duplo-bepalingen van de som van het chloride en rhodanide (resp. chloride

Tabel 3.

Temperatuur in C°.	Aantal cc. 0.1002 N. KCNS opl. gebruikt bij het titreeren van de overmaat $AgNO_3$ bij de bepaling van: chloride + rhodanide			chloride			Aantal cc. 0.1000 N. $AgNO_3$ opl. gebonden door: chloride + rhodanide	chloride	rhodanide	K
	I	II	gem.	I	II	gem.				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20.00	23.50	23.47	23.49	10.35	10.29	10.32	26.16	14.51	11.65	*1.24[8]
	23.48	23.47	23.48	10.27	10.31	10.29	26.17	14.54	11.63	1.25[0]
	23.43	23.45	23.44	10.26	10.30	10.28	26.13	14.48	11.65	*1.24[3]
	23.49	23.53	23.51	10.36	10.33	10.35	26.21	14.55	11.66	1.24[8]
25.00	22.74	22.75	22.75	10.46	10.49	10.48	26.90	14.35	12.55	*1.14[3]
	22.79	22.83	22.81	10.57	10.51	10.54	26.84	14.29	12.55	1.13[9]
	22.75	22.77	22.76	10.56	10.52	10.54	26.89	14.30	12.59	*1.13[6]
	22.80	22.78	22.79	10.53	10.51	10.52	26.86	14.31	12.54	1.14[0]
30.00	22.08	22.12	22.10	10.78	10.80	10.79	27.56	14.04	13.52	*1.03[9]
	22.02	22.01	22.02	10.76	10.68	10.72	27.64	14.11	13.53	1.04[3]
	22.05	22.02	22.04	10.71	10.77	10.74	27.62	14.09	13.53	*1.04[1]
	21.98	22.02	22.00	10.74	10.71	10.73	27.66	14.10	13.56	1.03[9]
35.00	21.28	21.28	21.28	10.97	11.01	10.99	28.38	13.84	14.54	*0.95[2]
	21.22	21.26	21.24	10.98	10.96	10.97	28.42	13.90	14.52	0.95[7]
	21.20	21.18	21.19	10.91	10.96	10.94	28.47	13.89	14.58	*0.95[3]
	21.23	21.26	21.25	10.91	10.95	10.93	28.41	13.90	14.51	0.95[8]
40.00	20.37	20.36	20.37	11.16	11.12	11.14	29.29	13.69	15.60	*0.87[8]
	20.40	20.44	20.42	11.19	11.21	11.20	29.24	13.63	15.61	0.87[3]
	20.37	20.33	20.35	11.09	11.12	11.11	29.31	13.72	15.59	*0.88[0]
	20.39	20.40	20.40	11.19	11.13	11.16	29.26	13.67	15.59	0.87[7]

afzonderlijk) werd verbruikt : 23.49 cc. (resp. 10.32 cc.).

50 cc. 0.0994 N. $AgNO_3$-opl.
= 49.70 cc. 0.1000 N. $AgNO_3$-opl.

23.49 cc. 0.1002 N. KCNS-opl.
= 23.54 ,, 0.1000 N. ,, ,,

Gebonden door het chloride en
het rhodanide = 26.16 cc. 0.1000 N. $AgNO_3$-opl.
25 cc. 0.0994 N. $AgNO_3$-opl.
= 24.85 ,, 0.1000 N. ,, ,,
10.32 cc. 0.1002 N. KCNS-opl.
= 10.34 ,, 0.1000 N. ,, ,,
Gebonden door het chloride
= 14.51 ,, 0.1000 N. ,, ,,
Gebonden door het rhodanide
= 11.65 ,, 0.1000 N. ,, ,,

$$K = \frac{14.51}{11.65} = 1.24^6$$

In Tabel 4 geven wij, als eindresultaat der bepalingen, de gemiddelde waarden van de in Tabel 3, Kolom 11, vermelde evenwichtsconstanten, in hare afhankelijkheid van de temperatuur.

Tabel 4.

Temperatuur in C°.	K
20.00	1.24^7
25.00	1.14^0
30.00	1.04^1
35.00	0.95^5
40.00	0.87^7

Bredig en Knüpffer hebben gevonden:

$$K_{20.0°} = 1.24^1$$
$$K_{39.9°} = 0.85^0$$

HOOFDSTUK IV.

Bepaling langs electrischen weg van de Evenwichtsconstante bij verschillende Temperaturen en 1 Atmosfeer Druk.

Voor de metingen van de evenwichtsconstante langs electrischen weg hebben wij gebruik gemaakt van het reeds in het kort op blz. 29 beschreven nul-element:

Tl-amalgaam/TlCNS — KCNS/KCl — TlCl/Tl-amalgaam.

Het verband tusschen de E.M.K. van dit element en de evenwichtsconstante van de reactie:

$$TlCl_{vast} + CNS' \rightleftarrows TlCNS_{vast} + Cl'$$

wordt gegeven door de formule (4) van blz. 27.

A. Het Nul-element.

1. *De Vorm van het element.*

Voor de proeven, welke bij 1 Atmosfeer druk werden uitgevoerd, bedienden wij ons van een cel, welke geheel volgens het door Bredig en Knüpffer aangegeven schema was opgebouwd. Zij is afgebeeld in Fig. 4. De amalgaam-electroden, de depolarisatoren en de electrolytoplossingen bevinden zich in de glazen buisjes A en B (lengte 40 mm., diameter 11 mm.), welke onderling door middel van een kort glasstaafje C zijn verbonden. Aan het benedeneinde dragen zij elk een capillaire buis

D, waarin een platinadraad steekt, welke in den bodem van A (resp. B) gesmolten is. Aan de binnenzijde van A en B zijn deze draden tot spiraaltjes opgerold. Zij brengen de amalgamen a en a_1 in electrisch contact met het kwik, waarmede men de capillairen DD heeft gevuld. Met behulp van de koperdraden P, welke tot in dit kwik reiken, kan men het element in een stroomkring opnemen.

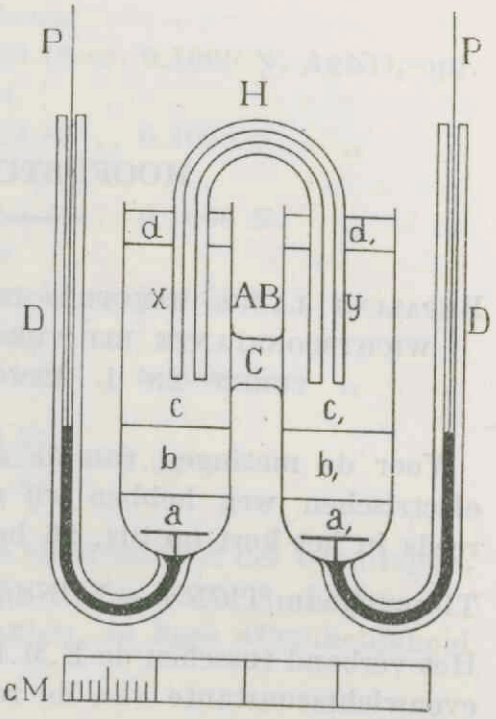

Fig. 4.

De electrolyt-oplossingen, die zich in A en B bevinden, staan met elkaar in verbinding door middel van de capillaire buis H, welke een diameter van 2 mm. heeft.

2. *Het Thallium-amalgaam.*

Ten einde tusschen de electroden en de electrolytoplossingen een constant potentiaalverschil te verkrijgen, dat onafhankelijk is van de concentratie van het amalgaam, dient men als electrode een amalgaam te kiezen, waarvan de samenstelling over het geheele temperatuurtraject der proeven (20.00°—40.00° C.) in een heterogeen gebied van het binaire smeltdiagram Hg-Tl is gelegen. Dit systeem is voor het eerst onderzocht door N. S. KURNAKOW [1]).

[1]) Z. anorg. allgem. Chem. **30**, 105 (1902).

Hij vond een maximum in de smeltlijn bij 32—33 at. % Tl en concludeerde tot het bestaan eener verbinding Hg_2Tl.

G. D. Roos [1]) merkte bij een onderzoek over de smeltwarmte dezer verbinding op, dat door toevoeging van een geringe hoeveelheid kwik aan een amalgaam, dat 33.33 at. % thallium bevatte, een verhooging van het beginstolpunt van dit amalgaam werd veroorzaakt. Bij het toevoegen van thallium constateerde hij een stolpuntsverlaging. Wanneer door een amalgaam van de genoemde samenstelling een verbinding Hg_2Tl met een maximum in de smeltcurve zou worden gevormd, dan had in beide gevallen een verlaging van het stolpunt moeten optreden. In verband met de gevonden afwijking, onderwierp Roos de smeltlijn aan een nauwkeurig onderzoek. De uitkomsten, welke hierbij werden verkregen, kwamen niet overeen met de waarnemingen van Kurnakow. Roos toonde aan, dat het maximum in de smeltkromme bij een concentratie van 28.4—28.7 at. % thallium gelegen is. Uit de plaats van dit maximum volgde de formule Hg_5Tl_2 voor de samenstelling van de verbinding (28.57 at. % Tl).

Deze kwam eveneens te voorschijn bij de onderzoekingen van Th. W. Richards en F. Daniels [2]), die het stelsel Hg-Tl onderzochten voor concentraties, wisselende tusschen 0 en 46 at. % Tl.

Th. W. Richards en C. P. Smyth [3]) konden de resultaten van Roos ook voor het gebied van 80—100 at. % Tl geheel bevestigen.

Roos verklaart de afwijkingen in de kromme van Kurnakow, door aan te nemen, dat deze, ten gevolge van de groote gevoeligheid van Tl-amalgamen voor de zuurstof der lucht, met amalgamen heeft gewerkt, welke tot een

---

[1]) Z. anorg. allgem. Chem. **94,** 358 (1916).
[2]) J. Am. Chem. Soc. **41,** 1732 (1919).
[3]) J. Am. Chem. Soc. **44,** 524 (1922).

gering bedrag geoxydeerd waren. Zij zouden dan minder Tl bevatten dan het percentage, dat door KURNAKOW uit de hoeveelheid der samengebrachte metalen is berekend.

Wij hebben het binaire smeltdiagram, dat door ROOS uit zijne proefnemingen werd afgeleid, weergegeven in

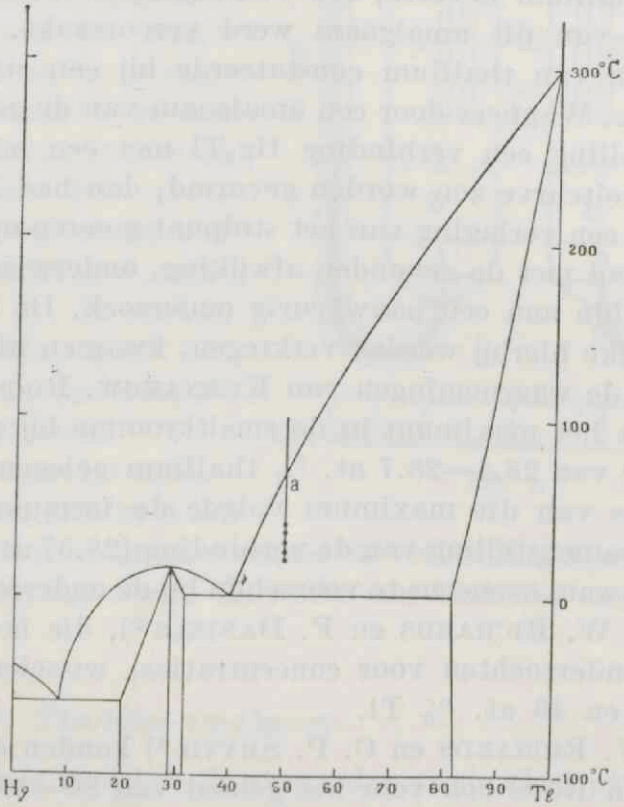

Fig. 5.

Fig. 5. Men kan hieruit aflezen, dat een amalgaam met een samenstelling van 50 at. % Tl aan den hier boven gestelden eisch van heterogeniteit bij 20°—40° C. voldoet[1]). Dit amalgaam kan gemakkelijk in homogeen vloei-

[1]) De door BREDIG en KNÜPFFER gebruikte amalgamen bevatten slechts 1—2 at. % thallium. Deze voldeden dus niet aan de genoemde voorwaarde.

baren toestand worden bereid door samensmelten van de beide metalen bij 100° C. Bij afkoeling wordt bij een beginstolpunt van ± 70° C. het heterogene gebied bereikt (lijn a). Bij deze bereiding moet men rekening houden met het feit, dat het amalgaam zeer gevoelig is voor oxydatie door de zuurstof der lucht. Op dit verschijnsel is zelfs een methode ter bepaling der thalliumconcentratie van deze amalgamen gebaseerd [1]). Wanneer ten gevolge van oxydatie een gering concentratieverschil tusschen de beide electroden optreedt, zal dit niet een directen invloed oefenen op de E.M.K. van het element, mits de samenstelling der amalgamen voldoende ver van het homogene gebied verwijderd is. Toch moet een oxydatie worden vermeden, daar het hierbij gevormde Tl_2O door het water der electrolytoplossingen omgezet wordt tot TlOH. Wanneer verschillende hoeveelheden van deze stof in de beide beenen van het element ontstaan, zal een concentratie-cel worden gevormd, die een verandering der E.M.K. van het nul-element zal veroorzaken.

Ten einde bij de bereiding het inwerken van zuurstof op het amalgaam te beletten, bedienden wij ons van een

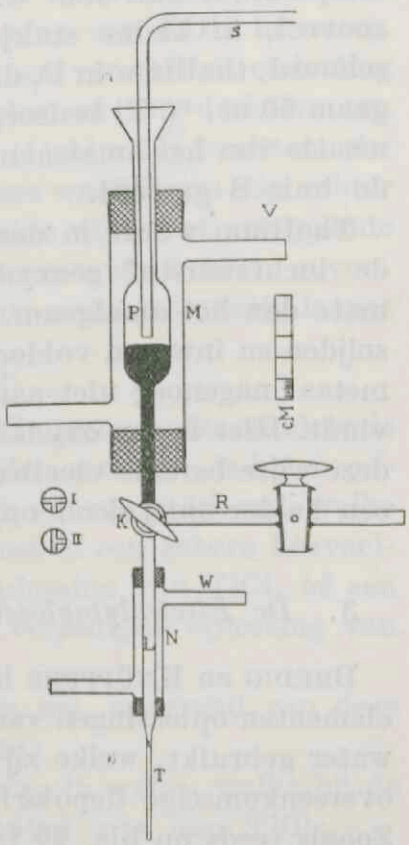

Fig. 6.

[1]) Th. W. Richards en F. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1736 (1919).

apparaat, dat reeds in een meer gecompliceerden vorm door J. J. CASTEELS [1]) in het VAN 'T HOFF-Laboratorium is gebezigd voor het prepareeren van Cd-amalgamen. Ons toestel is afgebeeld in Fig. 6.

In de pipet P (inhoud ± 20 cc.) werd een nauwkeurig gewogen hoeveelheid kwik gebracht. Met behulp van de buis S leidde men een stroom droge zuivere stikstof door P. Nadat de lucht uit de pipet verdreven was, verwarmde men P door middel van stoom, welke door de buis V in den glazen mantel M werd geleid. Zoodra het kwik de temperatuur van 100° C. had aangenomen, bracht men zooveel, in kleine stukjes gesneden, vooraf blank geschuurd, thallium in P, dat de concentratie van het amalgaam 50 at. % Tl bedroeg. Ten einde een snelle homogenisatie van het amalgaam te verkrijgen, werd hierin met de buis S geroerd.

Thallium wordt in den metaaltoestand eveneens door de luchtzuurstof geoxydeerd, echter in veel geringer mate dan het amalgaam. Wanneer men bij het reinigen, snijden en inwegen voldoende snel manipuleert, loopt het metaal nagenoeg niet aan voor het zich in de pipet bevindt. Hier is een oxydatie volkomen uitgesloten. De op deze wijze bereide vloeibare amalgamen bezaten dan ook een helder spiegelend oppervlak.

3. *De Electrolytoplossingen.*

BREDIG en KNÜPFFER hebben als electrolyten in hunne elementen oplossingen van KCl (resp. KCNS) en KOH in water gebruikt, welke zij bovendien verzadigden met de overeenkomstige depolarisatoren, resp. TlCl en TlCNS. Zooals reeds op blz. 29 is opgemerkt, vermelden zij omtrent de concentraties dezer stoffen slechts, dat die van

---

[1]) Diss. Neuchâtel, 1920, blz. 27.

KOH 1 N. was. Deze stof werd toegevoegd om de diffusiepotentiaal te elimineeren. De KOH-concentratie moet dus groot zijn t.o.v. die van het chloride en van die van het rhodanide. Principieel is een toevoeging van KCl resp. KCNS niet noodzakelijk, omdat de vloeistoffen reeds een zekere concentratie aan Cl′ resp. CNS′ bezitten, tengevolge van de verzadiging met de depolarisatoren. Teneinde de concentraties aan Cl′ en CNS′ zoo gering mogelijk te houden t.o.v. die van KOH, zou men dus een cel kunnen construeeren, van welke de electrolyten gevormd worden door verzadigde oplossingen van TlCl resp. TlCNS in een 1 N. oplossing van KOH in water. De concentraties dezer oplossingen verschillen onderling slechts weinig. Een dergelijk element zou derhalve een waarde van α (zie vergelijking (4) blz. 27) bezitten, ongeveer gelijk aan de eenheid. Deze waarde zou dan echter niet veel verschillen van die, welke wij in het voorgaande Hoofdstuk voor de evenwichtsconstante hebben gevonden. De E.M.K. van het element, welke evenredig is met $\ln \frac{K}{\alpha}$ zou dus zeer klein worden.

Ten einde een E.M.K. te verkrijgen, welke voldoende groot is, om nauwkeurig te worden gemeten, is het noodzakelijk voor de verhouding α een waarde te kiezen, welke van K verschilt, m.a.w. men moet òf een zekere hoeveelheid KCl aan de verzadigde oplossing van TlCl, òf een bepaald bedrag KCNS aan de verzadigde oplossing van TlCNS toevoegen.

In onze elementen gebruikten wij, op grond van deze beschouwingen, als electrolyten:

1e. een $\pm$ 1 N. KOH-oplossing in water, welke bij de temperatuur der meting verzadigd was aan TlCl;

2e. dezelfde KOH-oplossing, welke onder die omstandigheden verzadigd was aan TlCNS en die tevens nog $\pm$ 1/40 mol. KCNS per Liter bevatte.

Voor de bereiding van de electrolytoplossingen bedienden wij ons van de methode, volgens welke de, in Hoofdstuk III beschreven, in evenwicht verkeerende reactiemengsels waren verkregen. In de schudfleschjes brachten wij vast TlCl (resp. TlCNS) in aanraking met een $\pm$ 1 N. oplossing van KOH (resp. $\pm$ 1 N. KOH en $\pm$ 1/40 N. KCNS) in water en deden ze bij constante temperatuur in het acatène-schudapparaat roteeren tot de verzadigingstoestand was bereikt. Na overpersen van de vloeistof in de Erlenmeyer-kolf E (Fig. 3) werden de concentraties van het chloride en van het rhodanide titrimetrisch volgens VOLHARD-SCHOORL-KOLTHOFF bepaald, ten einde de waarde van α vast te stellen.

4. *Het vullen der Nul-elementen.*

Onmiddellijk nadat de bereiding van de electrolytoplossingen en van het thallium-amalgaam, volgens de zoo juist beschreven methoden had plaats gevonden, gingen wij over tot het vervaardigen der elementen. Ten einde duplo-bepalingen te kunnen verrichten, prepareerden wij er steeds twee tegelijkertijd. Hiertoe reinigde en droogde men een tweetal der in Fig. 4 afgebeelde glazen vaten en vulde hunne capillairen DD met kwik. Zij werden daarna opgesteld in een ijzeren mandje (Fig. 12), dat men zoodanig in den thermostaat ophing, dat de bovenranden der buisjes A en B (Fig. 4) nog $\frac{1}{2}$—1 cm. boven het wateroppervlak uitkwamen.

De pipet P (Fig. 6), waarin zich het amalgaam bevond, plaatste men, zonder het doorvoeren van stoom (V) en stikstof (S) te onderbreken, zoodanig in het been A van het element, dat de uitgetrokken punt T van de buis L bijna tot op den bodem van A reikte.

Ten einde te voorkomen, dat het amalgaam bij het vullen der cellen zou kunnen reageeren met de zuurstof

der lucht, voerden wij deze manipulatie, evenals de bereiding, in een omgeving van stikstof uit. Tot dit doel was de pipet voorzien van een driewegkraan K, welke een zijbuis R droeg. Deze stond in verbinding met een met stikstof gevulden gasometer. Men voerde een snellen stikstofstroom door R, K (stand 1), L, T en het been A der cel.

Ten einde een stolling van het amalgaam in de buis L te beletten, was L omgeven door den verwarmingsmantel N, in welken, via de buis W, stoom werd geleid.

Voorzichtig draaide men nu de kraan K in stand 2, tengevolge waarvan het amalgaam uit P, door K, L en T in A vloeide. Wanneer ongeveer 0.8 cc. in A waren overgebracht (a Fig. 4), plaatste men K weer in haren oorspronkelijken stand. Bij het afkoelen van het amalgaam tot op de temperatuur van den thermostaat werd het duidelijk heterogeen van samenstelling.

Met behulp van een klein pipetje namen wij vervolgens enkele cc. der chloride-electrolytoplossing uit de Erlenmeyer-kolf E (Fig. 3), welke zich in denzelfden thermostaat bevond en vulden het been A tot op $\pm$ $1\frac{1}{2}$ cm. afstand van den bovenrand met deze vloeistof (c Fig. 4).

Nadat nog $\pm$ 2 gr. vast TlCl waren toegevoegd (b Fig. 4), bedekten wij de vloeistof in A met een laagje paraffine-olie (d Fig. 4). Dit geschiedde:

1e: ten einde verdamping tegen te gaan, zoolang het element nog niet gesloten was; 2e: tot het realiseeren van dezelfde omstandigheden, bij welke wij later de proeven onder hoogen druk zouden uitvoeren. Deze druk werd nl. door olie op de vloeistof overgebracht.

De andere helft van het element (het been B) werd op volkomen analoge wijze samengesteld uit thalliumamalgaam (a, Fig. 4), rhodanide-electrolytoplossing (c, Fig. 4), vast TlCNS (b, Fig. 4) en paraffine-olie (d, Fig. 4).

Nadat op dezelfde wijze een tweede cel vervaardigd

was, vulden wij tenslotte nog de buizen H der beide elementen. Wij brachten daartoe een wattenprop, welke met één der electrolytoplossingen doordrenkt was, in de bocht van H. Met behulp van een dunne capillair werd één der verticale buisjes van H (x, Fig. 4) met enkele druppels van de chloride-, het andere (y, Fig. 4) met enkele druppels der rhodanide-oplossing gevuld. Vervolgens dompelde men x en y in de overeenkomstig gevulde beenen A en B van het element. Bij deze manipulatie trad nooit afsluiting van de capillaire buis H door de paraffine-olie in, omdat de uiteinden waren afgerond, ten gevolge waarvan de olie langs H omhoog steeg.

Men bevestigde de buis H in A en B met behulp van propjes plasticine. Door deze soepele wijze van sluiten werd het optreden van spanningen in het glas voorkomen, door welke het element òf bij C òf bij H vernield zou kunnen worden.

Het ijzeren mandje M met de beide cellen werd nu geheel onder het water van den thermostaat gebracht, waarna met de meting der E.M.K. kon worden begonnen.

B. De Methode ter bepaling van de E.M.K. der Nulelementen.

Het voornaamste instrument, waarvan wij ons voor de bepaling van de E.M.K. der elementen bedienden, was een potentiometer, van LEEDS & NORTHRUP Co. te Philadelphia (z.g. WHITE Single Potentiometer Nr. 70831). Een uitvoerige beschrijving van het toestel is reeds elders verschenen [1]). Hier moge dus met het volgende worden volstaan.

---

[1]) W. P. WHITE, J. Am. Chem. Soc., **36**, 1856, 1868, 2011 (1914). LEEDS & NORTHRUP Co. (Philadelphia) Bulletin Nr. 726 (1920).

De constructie van het apparaat berust, evenals de methode, bij welke men van weerstandsbanken gebruik maakt, op het principe der compensatie-methode volgens POGGENDORFF. Het gebruik van dit instrument biedt o.m. het groote voordeel boven de zooeven genoemde wijze van werken, dat men de bepalingen zeer snel met een groote nauwkeurigheid kan uitvoeren. Dit was voor ons, speciaal bij de metingen van de E.M.K. der elementen onder hoogen druk, van zeer veel nut. Verder is het mogelijk de aanwijzing van het apparaat volkomen vrij te maken van storingen door eventueel aanwezige thermo-electrische krachten.

De potentiometer was voor het gebruik geijkt. Hiertoe bepaalde men potentiaalverschillen, welke aan twee weerstandsbanken waren ontleend, aan welker uiteinden men een bekend potentiaalverschil had aangelegd. De totaalweerstand, welke in de banken was aangebracht, werd hierbij constant gehouden. De aanwijzingen op den potentiometer bleken volkomen evenredig te zijn met de weerstanden, welke zich tusschen de aftakkingen in de banken bevonden. Deze laatste waren afkomstig van HARTMANN en BRAUN (Frankfurt a/M.). Zij waren door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin gecontroleerd.

Op de knoppen van den potentiometer kon de gemeten E.M.K. direct in honderdste millivolts worden afgelezen.

De gebruikte galvanometer (MUIRHEAD & Co. Nr. 51232), een spiegelgalvanometer volgens DEPREZ-D'ARSONVAL, was trilvrij opgehangen volgens de door W. H. JULIUS [1]) aangegeven methode. De aflezing had plaats met behulp van een verrekijker, welke een schaalverdeeling droeg. Een verandering van één honderdste millivolt in het aangelegde potentiaalverschil, deed het schaalbeeld in den

---

[1]) Z. Instr. Kunde **16**, 267 (1896); Ann. Physik. [3], **56**, 151 (1895).

kijker verschuiven over een afstand van 3 mm. Microvolts konden dus gemakkelijk worden geschat.

Als werkelementen dienden twee accumulatoren, welke steeds enkele uren voor het begin der metingen werden ingeschakeld, omdat hunne E.M.K. eerst zekeren tijd na het sluiten van den stroom practisch constant wordt. In de potentiometerdoos was een speciale inrichting aanwezig, welke het mogelijk maakte te allen tijde door middel van één enkelen handgreep te controleeren of deze E.M.K. hare constante waarde had behouden en deze eventueel bij te regelen.

Als standaard-cel gebruikten wij WESTON-elementen met vaste phase en een Cd-amalgaam van 10 gew. %. Een drietal dezer elementen waren gedurende het geheele onderzoek opgesteld in een thermostaat, welke op 25.00° C. werd gehouden.

C. Resultaten der Metingen.

Wij hebben, bij verschillende temperaturen en 1 Atmosfeer druk, de E.M.K. van een twaalftal elementen bepaald. De uitkomsten dezer metingen zijn opgenomen in Tabel 6.

Reeds korten tijd na het prepareeren der cellen werd

Tabel 5.

Tijd in uren	E.M.K. in Volts	Tijd in uren	E.M.K. in Volts
$\frac{1}{4}$	0.00660	12	0.00671
$\frac{1}{2}$	0.00670	24	0.00669
$\frac{3}{4}$	0.00673	48	0.00664
1	0.00672	72	0.00660
2	0.00673	144	0.00647

Tabel 6.

Nr. der cel	Temperatuur in C°.	α	E.M.K. in Volts	K (electr.)	K (electr. gemidd.)	K (chem.)
1	20.00	0.75^{7}	0.01256	1.24^{5}	1.24^{4}	1.24^{7}
2			0.01250	1.24^{2}		
3	25.00	0.75^{6}	0.01043	1.13^{5}	1.13^{7}	1.14^{0}
4			0.01052	1.13^{9}		
5	30.00	0.80^{6}	0.00673	1.04^{3}	1.03^{9}	1.04^{1}
6			0.00658	1.03^{7}		
7			0.00660	1.03^{8}		
8			0.00665	1.04^{0}		
9	35.00	0.79^{3}	0.00499	0.95^{7}	0.95^{7}	0.95^{5}
10			0.00496	0.95^{6}		
11	40.00	0.79^{5}	0.00280	0.88^{2}	0.88^{0}	0.87^{7}
12			0.00268	0.87^{8}		

hunne E.M.K. constant. Dit moge blijken uit een voorbeeld, waarvoor wij het element 5 (Kolom 1) kiezen. De E.M.K. van deze cel werd bij 30.00° C. op verschillende tijdstippen gemeten. De verkregen waarden (uitgedrukt in Volts) zijn in Tabel 5 in afhankelijkheid van den tijd voorgesteld. Deze laatste is aangegeven in uren, verloopen sinds het vervaardigen van het element.

De E.M.K. bereikt reeds binnen een uur een constante waarde; deze werd als E.M.K. van cel 5 bij 30.00° C. en 1 Atm. druk gearresteerd. Gelijk uit de Tabel blijkt, treedt op den langen duur een geringe afneming op.

In Kolom 4 van Tabel 6, zijn de uitkomsten vereenigd, welke wij voor de E.M.K. der in Kolom 1 genoemde cellen, bij de temperaturen, welke in Kolom 2 zijn aangegeven, hebben gevonden.

In Kolom 3 is de concentratieverhouding a opgenomen. Hierbij moge worden opgemerkt, dat de geringe variaties in de aangegeven waarden veroorzaakt worden door kleine verschillen in de toegevoegde hoeveelheden KCNS. (Over het verband tusschen a en de temperatuur, zie Hoofdstuk VI, blz. 102).

De evenwichtsconstanten, in Kolom 5 vermeld, zijn met behulp van vergelijking (4) uit de correspondeerende waarden van de E.M.K. berekend. Hare gemiddelden (Kolom 6) komen voortreffelijk met de in het vorige Hoofdstuk langs chemisch-analytischen weg verkregen constanten (Kolom 7) overeen.

De resultaten van BREDIG en KNÜPFFER zijn door deze proeven volkomen bevestigd. Ook zij vonden een behoorlijke overeenstemming tusschen de langs electrischen weg verkregen evenwichtsconstanten en die, welke chemisch-analytisch waren bepaald. Dit moge blijken uit Tabel 7, waarin wij de uitkomsten van hunne experimenten hebben vereenigd.

Tabel 7.

Temperatuur in C°.	K electrisch		K chemisch
39.9	0.87	0.88	0.85
20.0	1.27	1.25	1.24
0.8	1.77	1.82	1.74

HOOFDSTUK V.

De Invloed van den Druk op de Evenwichtsconstante.

A. Algemeene opmerkingen.

In dit Hoofdstuk zullen de proeven worden besproken, welke wij hebben uitgevoerd, ten einde de waarde van de evenwichtsconstante bij drukkingen, wisselende van 1—1500 Atmosferen en bij temperaturen, varieerende tusschen 20.00° C. en 40.00° C., vast te stellen.

In Hoofdstuk IV is aangetoond, dat de E.M.K. van het onderzochte nul-element inderdaad een maat is voor de evenwichtsconstante van het zich daarin afspelend chemisch proces. Wanneer wij dus de grootte van deze evenwichtsconstante bij een zekeren druk willen leeren kennen, dienen wij slechts dit element in een daartoe geschikt apparaat aan dien druk te onderwerpen, en in dezen toestand zijne E.M.K. te bepalen.

Bij het toepassen van formule (4) (blz. 27), ter berekening van de evenwichtsconstante uit de bij hoogen druk gemeten E.M.K., vragen wij ons af of een eventueel gevonden verandering van de waarde der E.M.K. met den druk, alleen hare oorzaak vindt in een verschuiving van het evenwicht. Het is nl. heel goed mogelijk, dat ook de concentratieverhouding a, welke in de vergelijking voorkomt, een invloed van den druk ondervindt. Deze concentratieverhouding wordt ten deele bepaald door de oplosbaarheid van TlCl resp. TlCNS in de electrolytoplos-

singen. De oplosbaarheid is in het algemeen veranderlijk met den druk. Voor de laatstgenoemde stoffen zijn experimenteele bepalingen in deze richting nog niet uitgevoerd, zoodat wij niets kunnen voorspellen over het al of niet varieeren van α met den druk.

De volgende proefnemingen (welke wij in samenhang met een ander probleem hebben verricht, zie Hoofdstuk VII), leerden ons echter, dat α binnen de fouten der proef een afhankelijkheid van den druk niet vertoont: Wij construeerden nl. een cel, van welke de grootte van α, bij een gegeven temperatuur en 1 Atmosfeer druk, gelijk was aan de waarde van de evenwichtsconstante, welke bij dezelfde temperatuur en een zekeren, hoogeren druk met behulp van een element met een andere verhouding α, was gemeten. Indien de waarde van α niet met den druk veranderde, zou, bij de gegeven temperatuur en dienzelfden hoogen druk, K gelijk aan α moeten worden, m.a.w. de E.M.K. zou onder die bepaalde omstandigheden nul moeten bedragen. Dit bleek inderdaad het geval te zijn (Voor het getallenmateriaal verwijzen wij naar blz. 111).

Eer wij tot de bespreking van de proeven onder hoogen druk overgaan, zullen wij een beschrijving geven van de daarbij gebezigde toestellen.

B. De Toestellen.

Deze kunnen wij verdeelen in drie hoofdgroepen:

1. Toestellen, welke dienen voor het meten van de electromotorische kracht der elementen.

2. Toestellen, welke dienen voor het constanthouden en meten van de temperatuur.

3. Toestellen, welke dienen voor het constanthouden en meten van den druk.

1. *Toestellen, welke dienen voor het Meten van de E.M.K. der elementen.*

Wij maakten voor de bepaling der E.M.K. van de elementen bij hoogen druk gebruik van dezelfde apparatuur, waarmede de metingen bij 1 Atmosfeer druk waren verricht. (Zie Hoofdstuk IV, blz. 70).

Wat de elementen zelve betreft, was het, in verband met de veranderde omstandigheden van druk, onder welke de metingen geschiedden, noodzakelijk, op enkele ondergeschikte punten een wijziging in den vorm en in het prepareeren der cellen aan te brengen.

Het voor de proeven bij gewonen druk gebruikte model (Fig. 4) bleek minder geschikt voor experimenten onder hoogen druk. Herhaaldelijk werden elementen, welke op deze wijze waren geconstrueerd, ter plaatse van de, door den glaswand gesmolten, platinadraden, waar zich ook de lasch van A (resp. B) en D bevond, bij 1000—1500 Atmosferen druk vernield. Daarom voerden wij de latere proefnemingen uit met cellen, bij welke de capillairen DD met A en B in open verbinding stonden. Het amalgaam bevond zich dus ook onder in deze capillairen. In verband hiermede vervingen wij de koperen pooldraden P door platinadraden.

Ten einde de olie, welke den druk op de elementen overbracht, toegang tot A en B te verleenen, werd de hevel H niet meer met behulp van plasticine bevestigd, doch los in het element gehangen; daarbij steunde hij op de bovenranden van A en B.

Om het verontreinigen van deze olie door water te voorkomen, en zoodoende het gevaar voor het optreden eener onbekende concentratieverandering der electrolytoplossingen te vermijden, dompelden wij het ijzeren mandje M (Fig. 12), waarin de cellen zich gedurende de bereiding bevonden, niet rechtstreeks in het water van den ther-

mostaat, doch plaatsten het in een bekerglas met paraffine-olie, dat zich vooraf geruimen tijd in den thermostaat had bevonden, ten einde de vereischte temperatuur te kunnen aannemen.

2. *Toestellen, welke dienen voor het Constanthouden en het Meten van de Temperatuur.*

a. De Thermostaat (Fig. 7).

Deze werd gevormd door een cylindrisch koperen vat B, met een hoogte van 50 cm. en een middellijn van 34 cm. Hierin bevond zich dun vloeibare minerale olie.

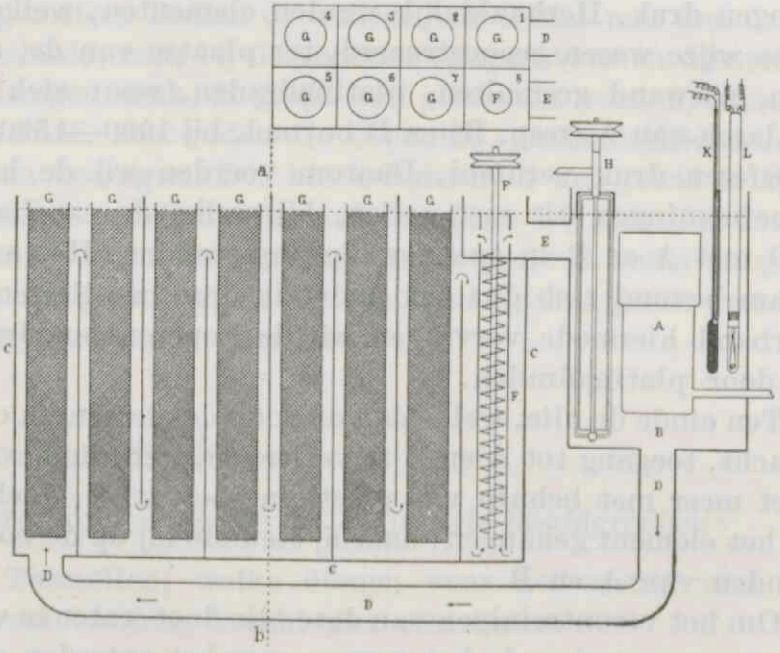

Fig. 7.

Ten einde de warmtecapaciteit van den thermostaat te vergrooten, was B, door middel van een 5 cm. wijde buis D, verbonden met het koperen reservoir C (60 cm. hoog,

22.5 cm. breed, 45 cm. lang). Dit was door tusschenschotten in 8 onderafdeelingen verdeeld. In 7 van deze plaatste men koperen bussen G (50 cm. hoog, 7.5 cm. diameter), welke met water werden gevuld.

In de 8e bevond zich een schroef van ARCHIMEDES F, welke door een electromotor werd gedreven. Tengevolge van de snelle rotatie dezer schroef (± 800 toeren per minuut), circuleerde de olie langs den in Fig. 7 door pijlen aangegeven weg. Een intensieve roering van de olie in B bereikte men door middel van den roerder H.

Wanneer de proeven een temperatuur vereischten, welke beneden kamertemperatuur gelegen was, werd een der bussen G door een koelspiraal vervangen.

Zoowel de thermostaat B als het reservoir C waren omgeven door een houten kist, welke men had voorzien van dubbele wanden, waartusschen asbest als isolatiemateriaal was aangebracht. De kist was van boven afgesloten met holle houten deksels, welke men eveneens met asbest had opgevuld. De warmteuitwisseling met de omgeving werd door deze inrichting tot een minimum beperkt.

b. De Temperatuurregeling.

De temperatuur van den thermostaat werd constant gehouden met behulp van een electrischen thermoregulator. De werking hiervan zullen wij in het kort beschrijven aan de hand van Figuur 8.

In den thermostaat is, behalve de kooldraadlamp M, welke voor de verwarming dient, een reservoir R aangebracht, dat van een lange capillaire buis is voorzien. R is gevuld met kwik, dat zich ook tot op een zekere hoogte in de capillair bevindt. Stijgt tengevolge van de verwarming het kwik in deze buis, dan zal, bij een gegeven temperatuur, de meniscus contact maken met een platinadraad. Dit veroorzaakt het sluiten van een stroom-

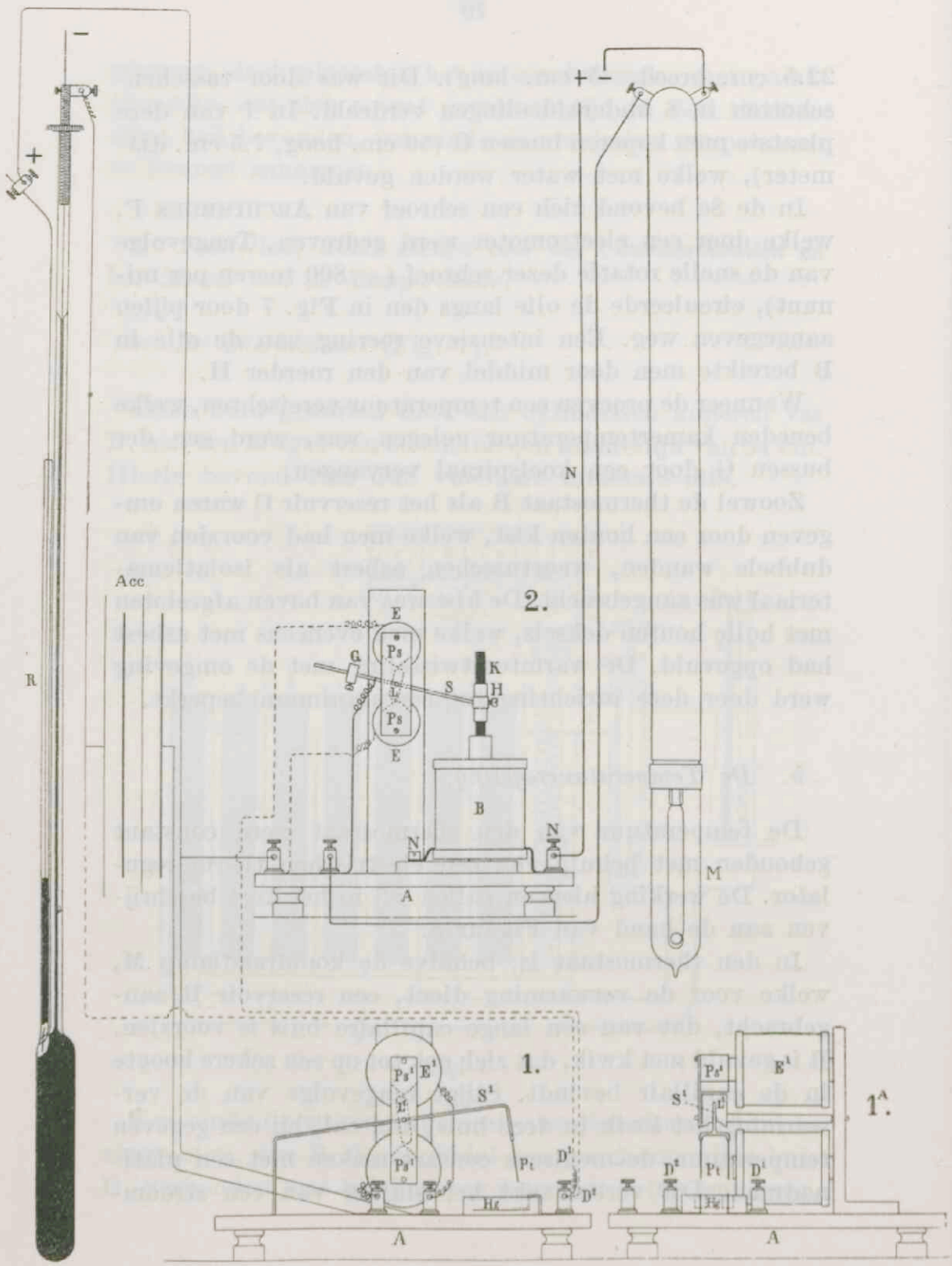

Fig. 8.

kring, waarin twee accumulatoren, het kwik in het reservoir R, en een relais 1 zijn opgenomen.

De diepte, tot welke de platinadraad in de capillaire buis reikt, m.a.w. de temperatuur, bij welke het inschakelen van den stroom plaats heeft, kan worden geregeld met behulp van een micrometerschroef, welke aan de bovenzijde der buis is bevestigd.

De stroom doorloopt in relais 1 de windingen van den electromagneet E^1. Het weekijzeren staafje L^1 wordt door Ps^1 aangetrokken, s^1 komt in beweging en dientengevolge brengt de hiermede verbonden platinadraad Pt de kwiknapjes Hg met elkaar in contact.

Dit geeft aanleiding tot het sluiten van een tweeden stroomkring, welke in de Fig. door stippellijnen is aangegeven. In relais 2 wordt het staafje L door Ps aangetrokken. Het armpje S, waaraan de koolspits K is bevestigd, beweegt zich omhoog, tengevolge waarvan het contact tusschen K en de blaasspoel B verbroken wordt. De sterkstroom (220 V.), welke de gloeilamp voedt, is dan uitgeschakeld, de lamp M dooft uit, waardoor het verwarmen van den thermostaat ophoudt.

Na een zeer geringe afkoeling zal de meniscus van den regulator R zoover zijn gedaald, dat verbreking van het Hg-Pt contact in de capillair optreedt; de relais 1 en 2 worden stroomloos, het contact tusschen K en B, dat den stadsstroom inschakelt, wordt hersteld en de gloeilamp gaat weer branden.

De weerstand van E^1 is zoodanig gekozen, dat, bij een spanning van 4 Volt, de stroomsterkte in den reservoirkring slechts 10 milli-ampère bedraagt. De onderbrekingsvonk is dan zwak, waardoor een verontreiniging van het kwikoppervlak in R niet optreedt.

De temperatuur werd afgelezen op een thermometer volgens BECKMANN, waarvan de stand vergeleken was met dien van een normaalthermometer, welke door de

Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin van een correctietabel was voorzien. De temperatuurschommelingen bedroegen ten hoogste 0.008° C.

3. *Toestellen, welke dienen voor het Constanthouden en het Meten van den Druk.*

De opstelling van het drukapparaat is afgebeeld in Fig. 9 (t.o. titel). De voornaamste onderdeelen hiervan nl. de perspomp, de compressiebom, de manometer en de drukbalans waren door de firma SCHÄFFER & BUDENBERG te Magdeburg-Buckau geleverd. Wij zullen hier een korte beschrijving van deze toestellen doen volgen.

a. De Perspomp.

Deze is voorgesteld in Figuur 10. Zij bestaat uit twee gedeelten nl. een reservoir, waarin zich olie bevindt en een stalen kamer, in welke deze olie kan worden samengeperst. Deze kamer staat door middel van een drietal kranen A, B en C respectievelijk met de compressiebom, de buitenlucht of een handpomp in verbinding. Sluit men B en opent men A en C, dan kan men met behulp van de handpomp (rechts in de Fig.) de olie in de stalen kamer en in de compressiebom brengen en haar samenpersen tot 250 Atmosferen druk. Wordt nu ook nog kraan C gesloten, dan is het mogelijk den druk te verhoogen tot 1500 Atmosferen, door met het drukrad (links in de Fig.), dat voorzien is van een schroef met kleinen gang, een stalen zuiger in de kamer te persen.

De kraan A is met de compressiebom verbonden door middel van een 2 M. lange, stalen capillaire buis, welke 2.5 mm. wijd is en een wanddikte van 6 mm. heeft.

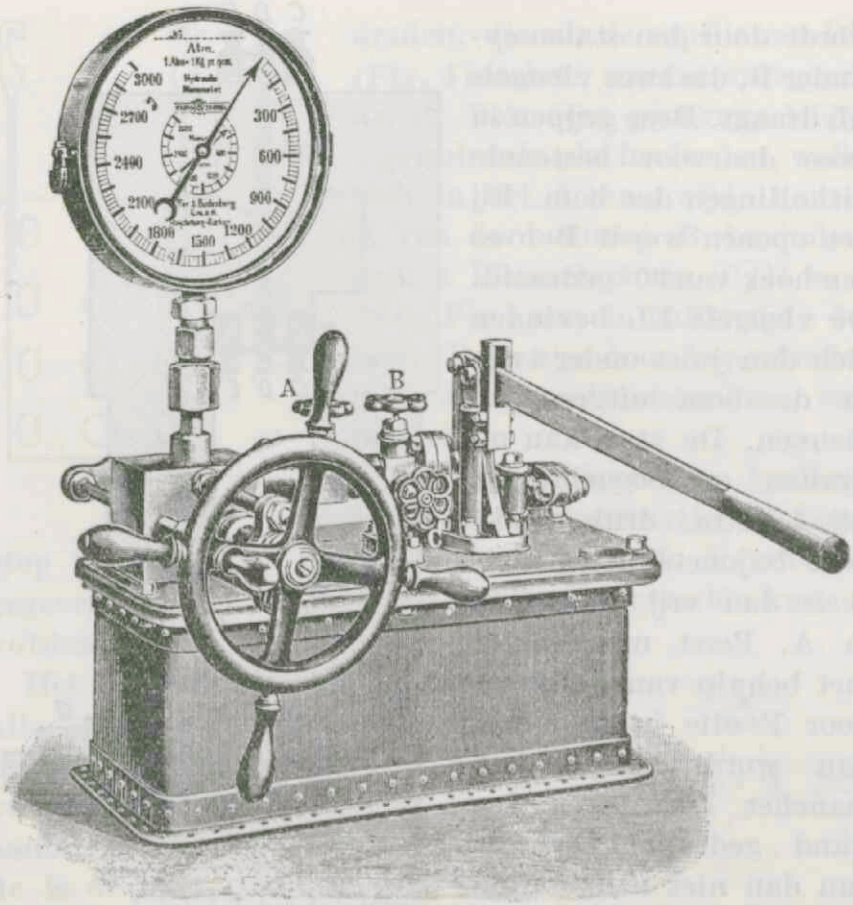

Fig. 10.

b. De Compressiebom.

Ten einde de elementen aan de verschillende drukkingen te kunnen onderwerpen, werden zij opgesteld in een compressiebom, welke afgebeeld is in Fig. 11. Zij bestaat uit een stalen cylinder (30 cm. hoog, 14 cm. middellijn). In dezen is een holte (18 cm. diep, 4 cm. wijd) uitgeboord, waarin de bovengenoemde capillair F, welke van de perspomp komt, uitmondt.

In gesloten toestand wordt het bovenste deel dezer ruimte ingenomen door de bomstop, welke gevormd

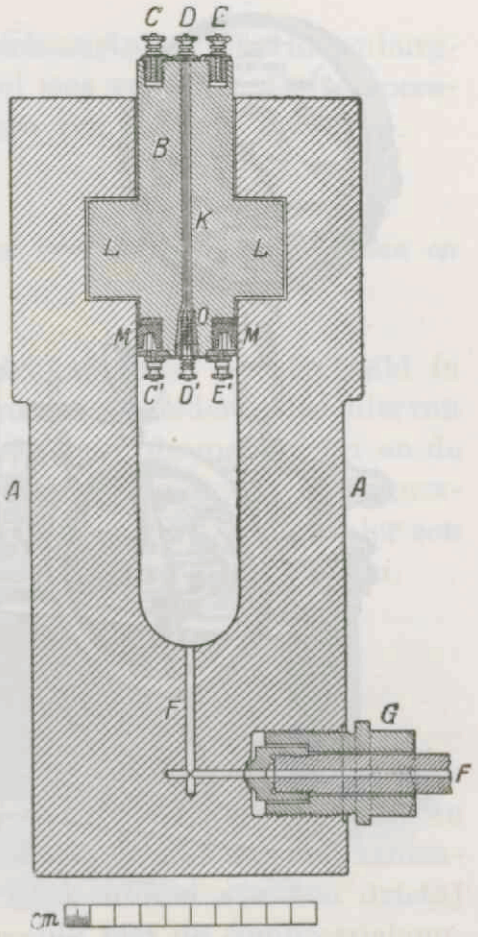

Fig. 11.

wordt door den stalen cylinder B, die twee vleugels LL draagt. Deze grijpen in twee daarvoor bestemde uithollingen der bom. Bij het openen wordt B over een hoek van 90° gedraaid. De vleugels LL bevinden zich dan juist onder twee in de bom uitgesneden gleuven. De stop kan nu worden omhooggebracht. Bij 1 Atm. druk werkt deze bajonetsluiting niet. B is dan vrij bewegelijk in A. Perst men echter met behulp van de pomp door F olie in de holte, dan wordt de lederen manchet MM tegen den wand gedrukt. De olie kan dan niet naar buiten treden. Hoe hooger de druk is, waarbij men werkt, des te beter zal, binnen zekere grenzen, de sluiting zijn.

De afmetingen der elementen, van welke de E.M.K. bij verschillende drukkingen moet worden bepaald, zijn zoodanig gekozen, dat twee ervan tegelijk in de bomholte kunnen worden opgenomen. Het ijzeren mandje M (Fig. 12), waarin zij bij de bereiding zijn geplaatst (blz. 68), wordt daartoe met behulp van de armpjes NN aan de bomstop opgehangen. De klemschroeven, C′, D′ en E′ zijn vervangen door 2 haken, ter bevestiging van M, en door 4 dunne koperen pinnetjes, aan welke de pool-

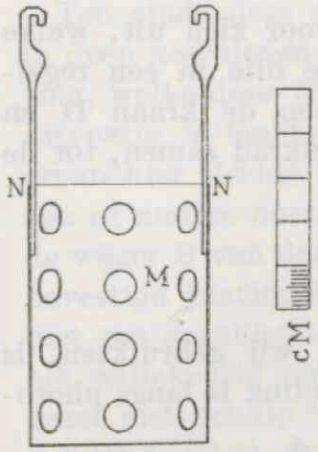

Fig. 12.

draden, die uit de capillairen DD (Fig. 4) steken, worden vastgesoldeerd. Van deze pinnetjes leiden 4 geïsoleerde platinadraden, welke zich in het 3 mm. wijde kanaal K van de bomstop B bevinden, naar 4 klemschroeven (C, D en A in de Fig.) aan de buitenzijde der bom. Deze zijn door koperdraden met de potentiometerdoos verbonden.

Een zeer uitvoerige beschrijving van de constructie der bomstop is reeds door ERNST COHEN en A. M. VALETON [1]) gegeven, zoodat wij hier met het bovenvermelde kunnen volstaan.

Het is noodzakelijk alle lucht uit de bomholte te verwijderen voordat men den druk aanbrengt. Te dien einde is de bom voorzien van een stalen capillaire buis C (Fig. 13), welke met behulp van de plug B zoodanig is bevestigd, dat zij juist beneden de manchet MM uitmondt. Men perst met de handpomp langzaam olie door F in de bom (kraan D

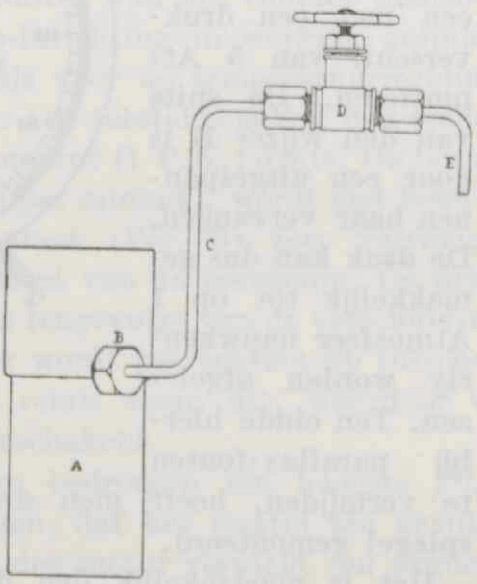

Fig. 13.

[1]) Z. physik. Chem. **92**, 447 (1917); A. M. VALETON, Diss. Utrecht, 1914, blz. 42; ERNST COHEN en W. SCHUT, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig 1909, blz. 9.

geopend). De olie drijft de lucht voor zich uit, welke door C ontsnapt. Wanneer bij E de olie in een regelmatigen stroom uittreedt, sluit men de kraan D en perst de olie met behulp van het drukrad samen, tot de vereischte druk bereikt is.

c. De Manometer en de Piëzostaat.

De BOURDON-manometer, welken wij gebruikten, is afgebeeld in Fig. 14. De schaalverdeeling is langs photographischen weg naar een teekening gereproduceerd. De kleinste schaaldeelen (afstand der strepen ± 1 mm.) komen overeen met een drukverschil van 5 Atmosferen. De spits van den wijzer B is door een uitgespannen haar vervangen. De druk kan dus gemakkelijk tot op 1 Atmosfeer nauwkeurig worden afgelezen. Ten einde hierbij parallax-fouten te vermijden, heeft men de schaalverdeeling op een spiegel gemonteerd.

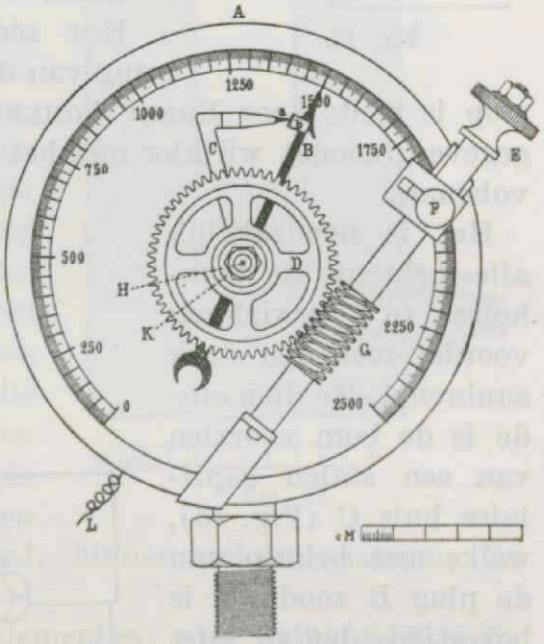

Fig. 14.

Het is noodzakelijk den druk gedurende onbepaald langen tijd constant te kunnen houden, omdat de E.M.K. der elementen, zooals wij later zullen zien, eerst na verloop van zekeren tijd na het aanbrengen van den druk, hare eindwaarde bereikt.

Ten einde deze drukregeling langs automatischen weg te doen geschieden, maakten wij gebruik van een inrichting, welke door ERNST COHEN en R. B. DE BOER [1]) zeer uitvoerig is beschreven. Wij zullen daarom de werking ervan hier slechts in het kort weergeven. Daalt door de een of andere oorzaak de druk in het apparaat, dan zal de wijzer B van den manometer terugloopen. Een hieraan bevestigd platinablikje b maakt dientengevolge contact met een graphietstift a van de alhidade C. Deze kan op elk willekeurig punt der schaalverdeeling worden vastgezet met behulp van den knop E, de wormschroef G en het tandwiel D. Dit laatste is aan de buitenzijde van den manometer gemonteerd op de as, welke aan de binnenzijde de alhidade C draagt. Deze as H is van D (en dus van den geheelen manometer) electrisch geïsoleerd door middel van den ebonieten ring K.

Ten gevolge van het sluiten van het contact tusschen a en b wordt een relais-inrichting in werking gesteld, welke geheel met de reeds voor de temperatuurregeling beschrevene overeenkomt. Dit toestel schakelt den stadsstroom in, die een electromotor (1 P.K.) drijft. De beweging hiervan (1700 toeren per minuut), wordt met behulp van een transmissieapparaat (Fig. 9) zeer vertraagd overgebracht op het drukrad van de perspomp. De druk in het toestel stijgt iets en tengevolge van de verschuiving van den manometerwijzer wordt het contact ab tusschen C en D verbroken. De relais slaan uit, waardoor de electromotor wordt uitgeschakeld.

De drukschommelingen bedroegen ten hoogste $2^0/_{00}$.

Ten einde te voorkomen, dat het toestel ten gevolge van het doorwerken van den motor vernield zou worden, wanneer de zuiger door het drukrad geheel in de stalen kamer is geschroefd, is het apparaat voorzien van een

[1]) Z. physik. Chem. **84**, 32 (1913); R. B. DE BOER, diss. Utrecht, 1913, blz. 40.

veiligheidsinrichting, welke automatisch de relais buiten werking stelt wanneer nog slechts één winding van de schroef is vrijgebleven.

Vooral bij de hoogere drukkingen sloot het compressieapparaat voortreffelijk en trad de piëzostaat slechts zeer sporadisch in werking. Bij een speciaal daartoe ingezette proef werd het toestel onder een druk van 1000 Atmosferen gebracht en gedurende 24 uren, zonder inschakeling van den piëzostaat, aan zichzelf overgelaten. De druk bleek slechts tot 986 Atmosferen te zijn gedaald.

d. De Drukbalans.

De ijking van den manometer had plaats met behulp van een drukbalans [1]).

In een stalen blok C (Fig. 15) is een verticale cylindrische boring aangebracht, welke bestaat uit twee conaxiale deelen, waarvan het onderste een iets kleineren diameter heeft dan het bovenste. Het verschil van de horizontale doorsneden bedraagt nauwkeurig 0.25 cm².

In de holte past een zeer zorgvuldig ingeslepen zuiger, waaraan een stang A bevestigd is, welke, op een plaat E, een aantal gewichten G (Fig. 16) kan dragen. Eene zijdelings aangebrachte, stalen capillaire buis (B Fig. 15; R Fig. 16), die juist bij den overgang van het wijde in het nauwere deel der boring uitmondt, voert naar den manometer.

Wanneer olie, welke onder een bepaalden druk staat, door R in C wordt geperst, zal op den zuiger een kracht naar boven worden geoefend. Om den zuiger in evenwicht te houden, is het noodig op E een gewicht te plaatsen,

---

[1]) Voor een uitvoerige beschrijving en theoretische behandeling zie Ph. Kohnstamm en K. W. Walstra, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **22,** 679 (1914); K. W. Walstra, diss. Amsterdam, 1914; A. M. J. F. Michels, diss. Amsterdam, 1924; Ann. Physik [4] **72,** 285 (1923); [4] **73,** 577 (1924).

welks getalwaarde (uitgedrukt in KG.) overeenkomt met $\frac{1}{4}$ van den druk, welke door de olie wordt geoefend (uitgedrukt in KG./cm^2.). De gewichten van de schijven G correspondeeren met drukkingen van resp. 20, 40 en 100 Atmosferen. Zoo wordt een druk van 100 Atmosferen door een gewicht van 25,834 KG. gecompenseerd.

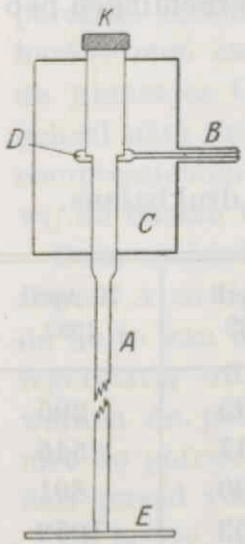

Fig. 15.

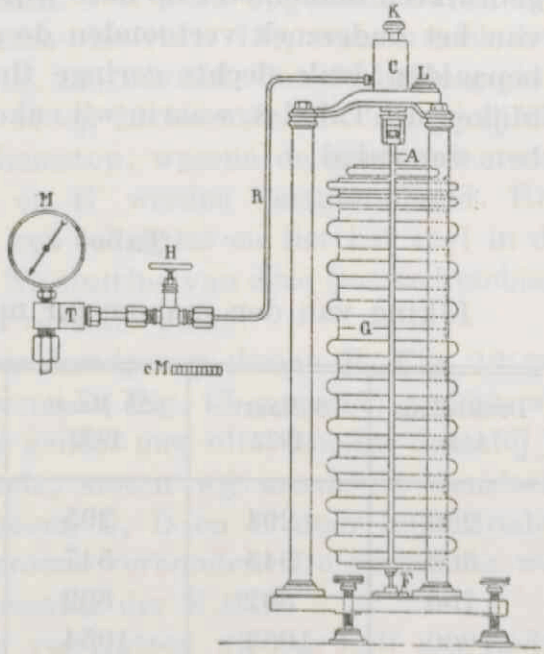

Fig. 16.

De ijkingen worden op de volgende wijze uitgevoerd. Nadat met behulp van een waterpas L de horizontale stand van het toestel is gecontroleerd, belast men de plaat E met zooveel schijven G, dat het gewicht hiervan overeenkomt met den te meten druk. De kraan H wordt geopend en het drukrad zoover ingeschroefd, dat de zuiger zich omhoog beweegt. Door middel van den knop K doet men de as met de gewichten roteeren, ten gevolge waarvan de wrijving tusschen den zuiger en den wand

zoo goed als geheel wordt opgeheven. Nu leest men den stand van den manometerwijzer af.

Bij de automatische drukregeling wordt de stand van de alhidade C (Fig. 14) zoodanig gefixeerd, dat de wijzer B steeds op het bij de ijking verkregen punt der schaalverdeeling wordt gehouden.

Voor en na elke serie metingen ijkten wij den door ons gebruikten manometer op deze wijze. Gedurende den loop van het onderzoek vertoonden de aanwijzingen voor een bepaalden druk slechts geringe fluctuaties, zooals moge blijken uit Tabel 8, waarin wij enkele waarnemingen hebben vereenigd.

Tabel 8.

IJking van den manometer met de drukbalans.

Drukbalans Atm.	3 Maart 1932	25 Maart 1932	7 April 1932	26 April 1932
250	294	295	295	295
500	545	547	547	546
750	802	802	800	801
1000	1053	1054	1052	1052
1250	1302	1301	1304	1304
1500	1556	1555	1555	1556

C. Gang eener Proef.

Wij zullen hier een beschrijving in extenso doen volgen van een onzer bepalingen. De resultaten der overige kunnen dan in enkele tabellen worden samengevat. Als voorbeeld kiezen wij de metingen, welke met behulp van cel Nr. 21 bij 30.00° C. werden uitgevoerd.

Nadat op de bovenbeschreven wijze (blz. 77) twee elementen waren vervaardigd, werden zij in de compressiebom geplaatst. Hierbij ging men als volgt te werk. Eenige der bussen G (Fig. 7) verwijderde men uit het reservoir C. Het niveau van de olie in den thermostaat B daalde dientengevolge tot beneden het bovenvlak van de compressiebom A. Deze opende men door het sluitstuk B (Fig. 11) weg te nemen. Dit werd opgesteld boven het bekerglas met paraffine-olie (blz. 78), waarin zich het ijzeren mandje M (Fig. 12) bevond, dat de beide gepreparеerde cellen Nrs. 21 en 22 bevatte. De armpjes NN haakte men aan de bomstop, waarna de pooldraden aan de pinnetjes C′, D′ en E′ werden vastgesoldeerd. Het geheel nam men uit het bekerglas en liet het snel in de compressiebom neer. Na sluiting van deze laatste brachten wij de bussen G weer op hare plaats.

Door middel van de handpomp (kraan B, Fig. 10 gesloten, A en C, benevens D, Fig. 13 geopend), vulden wij de holte van de bom geheel met olie. Zoodra deze bij E regelmatig uitstroomde, sloten wij kraan D. Tenslotte werden de poolschroeven C, D en E door koperdraden met de potentiometerdoos verbonden. De opstelling was dan gereed voor de meting der E.M.K.

De eerste bepaling verrichtten wij een half uur nadat de elementen in de bom waren geplaatst. Met tusschenpoozen van vijf minuten werd deze meting zoolang herhaald, tot de E.M.K. een constante eindwaarde had bereikt. Voor de verkregen uitkomsten verwijzen wij naar Tabel 9, waarin een chronologisch verslag van de geheele serie waarnemingen voor cel Nr. 21 is opgenomen.

Met behulp der drukbalans werd nu de stand vastgesteld, welke de manometerwijzer moest innemen bij 250 Atmosferen druk (kranen C, Fig. 10 en H, Fig. 16 open; A en B, Fig. 10, dicht). Na deze ijking sloten wij kraan H, openden A, en brachten met de handpomp den druk in de compres-

siebom op 250 Atmosferen, waarna ook kraan C gesloten werd. Tenslotte stelden wij den piëzostaat in werking.

Een kwartier na het aanbrengen van den druk hervatten wij de metingen der E.M.K. Zij werden, evenals die, welke bij 1 Atmosfeer waren verricht, voortgezet tot een verandering niet meer optrad.

Met behulp van het drukrad verhoogde men den druk daarna tot 500 Atmosferen, nadat de manometer eveneens voor dezen druk was geijkt. Ook hier werd een definitieve waarde der E.M.K. eerst dan gearresteerd, wanneer deze constant was geworden.

Op deze wijze hebben wij het druktraject van 1—1500 Atmosferen met intervallen van 250 Atmosferen bij stijgenden druk onderzocht. Onmiddellijk aansluitend aan deze proeven herhaalden wij de bepalingen, nu echter bij dalenden druk. De bij deze tweede serie gevonden waarden van de E.M.K. vertoonden slechts geringe verschillen met die, welke wij in de eerste reeks proefnemingen bij dezelfde drukkingen hiervoor hadden vastgesteld. In het algemeen werd een afneming ten bedrage van enkele honderdste millivolts geconstateerd. Daar de metingen zich over een geheelen dag uitstrekten, was een gering verloop der E.M.K. te wachten, in verband met de in het voorgaande Hoofdstuk verkregen resultaten betreffende de afhankelijkheid der E.M.K. van den tijd. (Tabel 5). De uitkomsten der waarnemingen bij stijgenden druk werden derhalve als definitieve waarden voor de E.M.K. bij de verschillende drukkingen aangenomen.

Bij de tweede serie bepalingen werd de manometer nogmaals met de drukbalans vergeleken. Een verschil met de resultaten der eerste ijking kon niet worden vastgesteld.

Tabel 9.

Tijd uur	min.	Druk in Atmosferen: Drukbalans	Druk in Atmosferen: Manometer	E.M.K. in Volts	Tijd uur	min.	Druk in Atmosferen: Drukbalans	Druk in Atmosferen: Manometer	E.M.K. in Volts
10	00	(1)	(1)	—	17	35			0.01282
	30			0.00858		40			0.01284
	35			0.00858		45			0.01284
	40			0.00859		55			0.01284
	45			0.00859	18	05	1250	1302	—
	50	250	294	—		55			0.01212
11	05			0.00908	19	00			0.01212
	20			0.00922		05			0.01213
	30			0.00929		15	1000	1053	—
	35			0.00930		35			0.01151
	40			0.00931		45			0.01146
	45			0.00930		55			0.01140
	55	500	545	—	20	00			0.01140
12	10			0.00981		10			0.01139
13	00			0.01000		20	750	802	—
	05			0.01000		40			0.01084
	10			0.01000		50			0.01077
	20	750	802	—	21	00			0.01072
	35			0.01048		05			0.01070
	50			0.01060		10			0.01070
14	00			0.01067		20			0.01069
	10			0.01070		40	500	545	—
	15			0.01070		55			0.01020
	25			0.01071	22	10			0.01009
	35	1000	1053	—		20			0.00999
	50			0.01123		30			0.00998
15	05			0.01134		35			0.00997
	15			0.01139		45			0.00998
	20			0.01141		55	250	294	—
	30			0.01141	23	15			0.00938
	35	1250	1302	—		30			0.00932
	50			0.01191		45			0.00929
16	05			0.01204		55			0.00927
	15			0.01212	0	00			0.00927
	25			0.01211		05	(1)	(1)	—
	30			0.01213		20			0.00837
	40			0.01213		35			0.00864
	55	1500	1556	—		45			0.00857
17	15			0.01270		55			0.00856
	25			0.01280	8	45			0.00853

D. Resultaten der Metingen.

Geheel analoog met de hierboven beschreven proef hebben wij bij constante temperatuur de E.M.K. van een twintigtal elementen bepaald als functie van den druk. De uitkomsten dezer metingen zijn in de Tabellen 10—14 vereenigd.

Steeds werd de E.M.K. van 4 elementen bij een bepaalde temperatuur en bij de drukkingen, aangegeven in Kolom 1, vastgesteld. De gevonden waarden, uitgedrukt in Volts, zijn opgenomen in de Kolommen 2, 4, 6 en 8. De, met behulp van vergelijking (4) hieruit berekende evenwichtsconstanten vindt men in de Kolommen 3, 5, 7 en 9. De goed overeenstemmende resultaten leveren als gemiddelden de waarden, die in Kolom 10 zijn vermeld. Hieruit zijn, voor elke temperatuur de vergelijkingen voor $K = f(p)$, welke onder de tabellen zijn aangegeven, met behulp van de methode der kleinste quadraten afgeleid. De uit deze betrekkingen voor K berekende waarden sluiten zeer goed bij de gevondene aan (Kolommen 11 en 12).

Tabel 10. $t = 20.00°$ C. $\alpha = 0.75^7$

Druk in Atm.	Cel Nr. 13		Cel Nr. 14		Cel Nr. 15		Cel Nr. 16		$K_{gev.}$	$K_{ber.}$	ber. − gev. × 10^3
	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K			
1	0.01254	1.24^4	0.01259	1.24^7	0.01248	1.24^1	0.01246	1.24^0	1.24^3	1.24^3	0
250	0.01324	1.27^9	0.01329	1.28^2	0.01318	1.27^6	0.01317	1.27^6	1.27^8	1.27^8	0
500	0.01394	1.31^5	0.01399	1.31^8	.0.01388	1.31^2	0.01388	1.31^2	1.31^4	1.31^4	0
750	0.01465	1.35^3	0.01468	1.35^4	0.01459	1.34^9	0.01458	1.34^9	1.35^1	1.35^1	0
1000	0.01536	1.39^1	0.01538	1.39^2	0.01529	1.38^7	0.01527	1.38^6	1.38^9	1.39^0	+1
1250	0.01607	1.43^1	0.01609	1.43^2	0.01600	1.42^7	0.01596	1.42^5	1.42^9	1.42^9	0
1500	0.01678	1.47^2	0.01680	1.47^3	0.01669	1.46^7	0.01666	1.46^5	1.46^9	1.47^0	+1

$$K_{20.00°\,C.} = 1.243 + 0.0001378\ p + 0.0000000088\ p^2 \quad . \quad . \quad (10)$$

Tabel 11. $t = 25.00°$ C. $\alpha = 0.75^7$

Druk in Atm.	Cel Nr. 17		Cel Nr. 18		Cel Nr. 19		Cel Nr. 20		$K_{gev.}$	$K_{ber.}$	$\frac{ber. - gev.}{\times 10^3}$
	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K			
1	0.01047	1.13^7	0.01052	1.13^9	0.01037	1.13^2	0.01039	1.13^3	1.13^5	1.13^5	0
250	0.01119	1.16^9	0.01123	1.17^1	0.01107	1.16^4	0.01108	1.16^4	1.16^7	1.16^7	0
500	0.01189	1.20^1	0.01192	1.20^3	0.01177	1.19^6	0.01179	1.19^7	1.19^9	1.19^9	0
750	0.01260	1.23^5	0.01262	1.23^6	0.01249	1.23^0	0.01251	1.23^1	1.23^3	1.23^3	0
1000	0.01330	1.26^9	0.01332	1.27^0	0.01320	1.26^4	0.01322	1.26^5	1.26^7	1.26^7	0
1250	0.01400	1.30^4	0.01403	1.30^6	0.01392	1.30^0	0.01394	1.30^1	1.30^3	1.30^2	—1
1500	0.01470	1.34^0	0.01474	1.34^2	0.01462	1.33^6	0.01464	1.33^7	1.33^9	1.33^9	0

$$K_{25.00° C.} = 1.135 + 0.0001244\ p + 0.0000000079\ p^2 \quad . \quad . \quad (11)$$

Tabel 12. $t = 30.00°$ C. $\alpha = 0.75^0$.

Druk in Atm.	Cel Nr. 21		Cel Nr. 22		Cel Nr. 23		Cel Nr. 24		$K_{gev.}$	$K_{ber.}$	ber. — gev. × 10^3
	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K			
1	0.00859	1.04^2	0.00862	1.04^4	0.00850	1.03^9	0.00853	1.04^0	1.04^1	1.04^1	0
250	0.00930	1.07^1	0.00933	1.07^2	0.00921	1.06^7	0.00925	1.06^9	1.07^0	1.07^0	0
500	0.01000	1.10^0	0.01003	1.10^1	0.00992	1.09^7	0.00997	1.09^9	1.09^9	1.09^9	0
750	0.01071	1.13^1	0.01074	1.13^2	0.01063	1.12^7	0.01069	1.13^0	1.13^0	1.12^9	—1
1000	0.01141	1.16^1	0.01143	1.16^2	0.01134	1.15^8	0.01139	1.16^0	1.16^0	1.16^1	+1
1250	0.01213	1.19^4	0.01215	1.19^5	0.01206	1.19^0	0.01210	1.19^2	1.19^3	1.19^3	0
1500	0.01284	1.22^7	0.01286	1.22^8	0.01277	1.22^3	0.01280	1.22^5	1.22^6	1.22^6	0

$$K_{30.00° C.} = 1.041 + 0.0001125\ p + 0.0000000071\ p^2 \quad . \quad . \quad (12)$$

Tabel 13. $t = 35.00°$ C. $\alpha = 0.75^5$.

Druk in Atm.	Cel Nr. 25		Cel Nr. 26		Cel Nr. 27		Cel Nr. 28		$K_{gev.}$	$K_{ber.}$	ber. − gev. × 10^3
	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K			
1	0.00630	0.95^7	0.00624	0.95^5	0.00632	0.95^8	0.00639	0.96^1	0.95^8	0.95^8	0
250	0.00701	0.98^3	0.00695	0.98^1	0.00703	0.98^4	0.00710	0.98^7	0.98^4	0.98^4	0
500	0.00773	1.01^0	0.00768	1.00^8	0.00774	1.01^1	0.00781	1.01^3	1.01^1	1.01^1	0
750	0.00845	1.03^8	0.00839	1.03^6	0.00845	1.03^8	0.00852	1.04^1	1.03^8	1.03^8	0
1000	0.00917	1.06^7	0.00911	1.06^4	0.00918	1.06^7	0.00923	1.06^9	1.06^7	1.06^7	0
1250	0.00989	1.09^6	0.00984	1.09^4	0.00991	1.09^7	0.00994	1.09^8	1.09^6	1.09^6	0
1500	0.01061	1.12^6	0.01056	1.12^4	0.01063	1.12^7	0.01066	1.12^8	1.12^6	1.12^6	0

$$K_{35.00° C.} = 0.958 + 0.0001024\ p + 0.0000000064\ p^2 \quad . \quad . \quad (13)$$

Tabel 14. $t = 40.00°$ C. $a = 0.75^9$

Druk in Atm.	Cel Nr. 29		Cel Nr. 30		Cel Nr. 31		Cel Nr. 32		$K_{gev.}$	$K_{ber.}$	ber. − gev. × 10^3
	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K	E.M.K. in Volts	K			
1	0.00403	0.88^1	0.00400	0.88^0	0.00412	0.88^4	0.00409	0.88^3	0.88^2	0.88^2	0
250	0.00475	0.90^5	0.00471	0.90^4	0.00483	0.90^8	0.00480	0.90^7	0.90^6	0.90^6	0
500	0.00545	0.92^9	0.00541	0.92^8	0.00554	0.93^2	0.00552	0.93^1	0.93^0	0.93^0	0
750	0.00617	0.95^4	0.00613	0.95^3	0.00627	0.95^8	0.00622	0.95^6	0.95^5	0.95^5	0
1000	0.00689	0.98^0	0.00683	0.97^8	0.00700	0.98^4	0.00695	0.98^2	0.98^1	0.98^1	0
1250	0.00762	1.00^7	0.00755	1.00^4	0.00773	1.01^1	0.00767	1.00^9	1.00^8	1.00^7	—1
1500	0.00834	1.03^4	0.00828	1.03^2	0.00845	1.03^8	0.00839	1.03^6	1.03^5	1.03^5	0

$$K_{40.00°\,C.} = 0.882 + 0.0000929\ p + 0.0000000059\ p^2 \quad . \quad . \quad (14)$$

HOOFDSTUK VI.

De Reactiewarmte.

In Hoofdstuk IV hebben wij de door ons gevolgde electrische methode ter bepaling van de evenwichtsconstante der reactie:

$$TlCl_{vast} + CNS' \rightleftarrows TlCNS_{vast} + Cl'$$

gecontroleerd, door de resultaten, bij verschillende temperaturen en 1 Atmosfeer druk verkregen, te vergelijken met de waarden, welke langs chemisch-analytischen weg, onder dezelfde omstandigheden van temperatuur en druk voor de evenwichtsconstante waren vastgesteld.

In Hoofdstuk I is er reeds op gewezen, dat de toepassing der chemisch-analytische methode bij hoogen druk enkele bezwaren met zich brengt, tengevolge waarvan nauwkeurige metingen niet kunnen worden uitgevoerd.

Toch is het niet onmogelijk om, met zekere restricties, de in de Tabellen 10—14 opgenomen waarden van de evenwichtsconstante, welke bij hoogen druk langs electrischen weg zijn verkregen, te verifieeren. De bij één bepaalden druk en verschillende temperaturen gevonden constanten moeten nl. in onderling verband staan volgens de vergelijking der reactie-isochoor van van 't Hoff:

$$\left(\frac{d \ln K}{d T}\right)_v = \frac{Q_v}{RT^2}$$

Ten einde deze betrekking te kunnen toepassen is het noodzakelijk de waarde te kennen van de grootheid Q_v,

de warmte-absorptie, waarmede de omzetting, bij constant volume, van moleculaire hoeveelheden der stoffen van het eerste systeem der reactievergelijking in die van het tweede systeem, gepaard gaat. De reactie verloopt echter niet bij constant volume, doch bij constanten druk. Omdat zij evenwel in gecondenseerden toestand plaats heeft, mag de verrichte uitwendige arbeid verwaarloosd worden, zoodat $Q_p = Q_v$.

De grootte van de reactiewarmte kan gemakkelijk langs electrischen weg worden bepaald, met behulp van het beschreven nul-element.

Door substitutie van

$$A = n\ E\ F$$

in de vergelijking van GIBBS-HELMHOLTZ

$$A = U + T\frac{dA}{dT}$$

en deeling van de beide leden der vergelijking door n F volgt:

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

Hierin stelt E de, bij de absolute temperatuur T gemeten, E.M.K. van het element voor (uitgedrukt in Volts), terwijl $U = -Q_v$ (uitgedrukt in joules).

Q_v, uitgedrukt in gramcalorieën, wordt dus gegeven door:

$$Q_v = -0.2389\ n\ F\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) \quad . \quad . \quad (15)$$

Ten einde de waarde van Q_v te leeren kennen, is het dus slechts noodig de E.M.K. van het nul-element bij verschillende temperaturen te meten en uit de resultaten den temperatuur-coëfficiënt van de E.M.K. af te leiden.

Wel is waar, hebben wij in Hoofdstuk IV reeds proeven beschreven, bij welke de E.M.K. van enkele elementen bij verschillende temperaturen is bepaald, de in Tabel 6 (blz. 73) vermelde uitkomsten kunnen echter niet voor de berekening van Q_v dienen, omdat niet bij alle metingen van hetzelfde element gebruik werd gemaakt. De concentratieverhouding a was voor alle elementen verschillend, zoodat de waarden der E.M.K., gemeten bij de verschillende temperaturen, niet in onderling verband mogen worden gebracht.

Wij construeerden derhalve vier nieuwe cellen (Nrs. 33—36) (bij 20.00° C.) en bepaalden hare E.M.K. achtereenvolgens bij de in Tabel 15, Kolom 1, vermelde temperaturen. De verkregen waarden, welke eerst definitief werden vastgesteld, nadat zij constant waren geworden, zijn opgenomen in de Kolommen 2—5. Uit de gemiddelden (Kolom 6) is met behulp van de methode der kleinste quadraten de vergelijking:

$$E = 0.021076 - 0.0004254\ t$$

afgeleid, door welke de metingen volkomen worden beschreven, zooals moge blijken uit de Kolommen 7 en 8.

Hieruit volgt voor den temperatuur-coëfficiënt:

$$\frac{dE}{dT} = -0.0004254 \text{ Volt/graad.}$$

Bij deze proeven is aangenomen, dat a onafhankelijk is van de temperatuur. Dit is inderdaad het geval, zooals blijkt uit Kolom 9, waarin de evenwichtsconstanten zijn aangegeven, welke berekend zijn uit de correspondeerende waarden van de E.M.K. (Kolom 6). Voor deze berekening werd bij alle temperaturen gebruik gemaakt van de waarde $a = 0.75^7$, welke bij het construeeren der elementen bij 20.00° C. was vastgesteld. De berekende evenwichtsconstanten komen binnen de fouten der proef

Tabel 15.

t in C°.	E.M.K. in Volts				$E_{gev.}$	$E_{ber.}$	ber. − gev. × 10^5	K	Q_v in gramcal.
	Cel Nr. 33	Cel Nr. 34	Cel Nr. 35	Cel Nr. 36					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20.00	0.01253	0.01258	0.01256	0.01260	0.01257	0.01257	0	1.24^6	— 3164
25.00	0.01040	0.01046	0.01042	0.01048	0.01044	0.01044	0	1.13^7	— 3164
30.00	0.00827	0.00833	0.00830	0.00835	0.00831	0.00831	0	1.04^1	— 3164
35.00	0.00615	0.00621	0.00617	0.00623	0.00619	0.00619	0	0.95^6	— 3164
40.00	0.00401	0.00408	0.00404	0.00410	0.00406	0.00406	0	0.88^0	— 3164

overeen met die, welke met behulp van de cellen 1—12 (Tabel 6, blz. 73) zijn gevonden. De waarde van α der laatstgenoemde elementen, was bij elke temperatuur afzonderlijk bepaald.

Kolom 10 bevat ten slotte de waarden van Q_v, de reactiewarmte, welke met behulp van vergelijking (15) uit de resultaten der metingen zijn berekend, b.v.:

$$(Q_v)_{20.00^\circ\,C.} = -0.2389 \times 1 \times 96494 \{ 0.01257 - - (293.09 \times -0.0004254) \} = -3164 \text{ gramcalorieën.}$$

Bredig en Knüpffer hebben deze reactiewarmte eveneens bepaald [1]). Zij maakten tot dit doel gebruik van de reacties:

$$Tl_2SO_4.aq + 2\,KCNS.aq = 2\,TlCNS_{vast} + K_2SO_4.aq \text{ en}$$

$$Tl_2SO_4.aq + 2\,KCl.aq = 2\,TlCl_{vast} + K_2SO_4.aq.$$

Voor de reactiewarmte der eerste omzetting vonden zij als gemiddelde van vier metingen de waarde $(Q_v)_1 = -26660$ gramcalorieën. (Het maximale verschil tusschen hunne uitkomsten en dit gemiddelde bedroeg 220 gr. cal.). Uit de data, aangegeven door J. Thomsen [2]) berekenden Bredig en Knüpffer voor de reactiewarmte van het tweede proces:

$(Q_v)_2 = -20300$ gramcalorieën. Voor de gezochte grootheid Q_v vonden zij:

$$Q_v = \tfrac{1}{2} \{ (Q_v)_1 - (Q_v)_2 \} = -3180 \text{ gramcalorieën } [3]).$$

Deze waarde verschilt slechts $\frac{1}{2}\%$ met de resultaten van onze eigen metingen. (— 3164 gr.cal.).

---

[1]) Z. physik. Chem. **26**, 277 (1898).

[2]) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 1883, III, 235, 354.

[3]) Deze berekening is niet geheel juist. Wij vonden met behulp van de cijfers van Thomsen voor $(Q_v)_2$: —20380 gr. cal., waaruit volgt Q_v = — 3140 gr.cal.

Nu op de boven beschreven wijze de waarde van Q_v, voorkomende in de vergelijking van VAN 'T HOFF, is vastgesteld, kunnen wij deze formule op onze bepalingen toepassen. Integreeren van deze betrekking tusschen de temperaturen T_1 en T_2 levert:

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{Q_v}{2.3026\ R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1\ T_2}\right) \quad . \quad . \quad (16)$$

Hierbij is aangenomen, dat de waarde van Q_v over het geheele temperatuurtraject der metingen constant is. Dit mag zonder bezwaar geschieden, zooals blijkt uit Tabel 15, (Kolom 10).

Met behulp van vergelijking (16) hebben wij, telkens voor één der drukkingen, bij welke de proeven werden uitgevoerd, de evenwichtsconstanten bij resp. 20.00°, 25.00°, 35.00° en 40.00° C. berekend uit de daarvoor bij 30.00° C. experimenteel gevonden waarde (Tabel 12).

De resultaten zijn vereenigd in Tabel 16. De overeenstemming tusschen de berekende en de gevonden waarden is zeer goed.

Bij deze berekeningen is ondersteld, dat Q_v niet of slechts tot een te verwaarloozen bedrag, afhankelijk is van den druk. De goede aansluiting tusschen de berekende en de gevonden evenwichtsconstanten wijst er op, dat dit inderdaad het geval is. Hierbij moge echter worden opgemerkt, dat dit niet een scherp criterium is, omdat een verandering van 2% in Q_v slechts een wijziging van 1—3‰ in de voor K berekende waarde veroorzaakt.

Natuurlijk kan uit de in dit Hoofdstuk gebleken overeenstemming van de resultaten der bepalingen langs electrischen weg van de evenwichtsconstanten bij hoogen druk en verschillende temperaturen, met die, welke de reactie-isochoor van VAN 'T HOFF heeft geleverd, alleen

Tabel 16.

Druk in Atm.	t = 20.00° C.		t = 25.00° C.		t = 30.00 °C.	t = 35.00° C.		t = 40.00° C.	
	Kgev.	Kber.	Kgev.	Kber.	Kgev.	Kgev.	Kber.	Kgev.	Kber.
1	1.24^{3}	1.24^{6}	1.13^{5}	1.13^{7}	1.04^{1}	0.95^{8}	0.95^{6}	0.88^{2}	0.88^{0}
250	1.27^{8}	1.28^{0}	1.16^{7}	1.16^{9}	1.07^{0}	0.98^{4}	0.98^{2}	0.90^{6}	0.90^{5}
500	1.31^{4}	1.31^{5}	1.19^{9}	1.20^{0}	1.09^{9}	1.01^{1}	1.00^{9}	0.93^{0}	0.92^{9}
750	1.35^{1}	1.35^{2}	1.23^{3}	1.23^{4}	1.13^{0}	1.03^{8}	1.03^{8}	0.95^{5}	0.95^{5}
1000	1.38^{9}	1.38^{8}	1.26^{7}	1.26^{7}	1.16^{0}	1.06^{7}	1.06^{5}	0.98^{1}	0.98^{1}
1250	1.42^{9}	1.42^{8}	1.30^{3}	1.30^{3}	1.19^{3}	1.09^{6}	1.09^{5}	1.00^{8}	1.00^{9}
1500	1.46^{9}	1.46^{7}	1.33^{9}	1.33^{9}	1.22^{6}	1.12^{6}	1.12^{6}	1.03^{5}	1.03^{6}

worden geconcludeerd, dat deze laatste de betrekking tusschen de bij één bepaalden druk en verschillende temperaturen gemeten waarden van K goed beschrijft. Het verband tusschen de evenwichtsconstanten, gemeten bij één bepaalde temperatuur in afhankelijkheid van den druk, kan alleen worden gecontroleerd met behulp der uitdrukking van PLANCK.

HOOFDSTUK VII.

De Poolwisseling.

De karakteristieke eigenschap van een nul-element is, krachtens de op blz. 28 gegeven definitie, de poolwisseling, welke een dergelijk element bij constante temperatuur (resp. constanten druk) en een bepaalde concentratieverhouding der electrolytoplossingen (a), ten gevolge van een verandering van den druk (resp. van de temperatuur) kan vertoonen. Zooals in Hoofdstuk I is uiteengezet (blz. 28), zal de E.M.K. van de cel de waarde nul aannemen bij die omstandigheden van temperatuur en druk, bij welke de evenwichtsconstante van de chemische reactie, welke zich in de cel afspeelt, gelijk is aan de genoemde grootheid a. Bij de meeste galvanische combinaties ligt het evenwicht echter zoo ver naar een der systemen van het stroomleverend proces verschoven, dat het onmogelijk is de evenwichtsconcentraties in het element te realiseeren, zoodat een poolwisseling niet zal kunnen optreden.

Voor het type nul-element, waarvan wij bij onze proefnemingen hebben gebruik gemaakt, is de poolwisseling, welke plaats heeft ten gevolge van verandering der temperatuur bij constanten druk reeds bestudeerd door Bredig en Knüpffer [1]).

De twee door hen onderzochte elementen (van welke de waarde van a resp. 0.84 en 1.50 bedroeg) vertoonden

---

[1]) Z. physik. Chem. **26**, 282 (1898).

een poolwisseling bij resp. 42.3° en 9.2° C. Ten einde deze uitkomsten te verifieeren, berekenden zij voor beide elementen de waarde van de E.M.K. bij verschillende temperaturen, met behulp van de langs chemisch-analytischen weg bepaalde evenwichts-constanten en de bekende waarden van α. Uit de op deze wijze verkregen data vonden zij, door middel van lineaire interpolatie, voor de temperaturen, waarbij poolwisseling zou zijn moeten opgetreden (E.M.K. nul) resp. 41.3° C. en 7.6° C. De overeenstemming tusschen de berekende en de gevonden waarden is voldoende.

Wij kunnen ons hier derhalve beperken tot het bespreken van de poolwisseling, welke veroorzaakt wordt door verandering van den druk bij een gegeven temperatuur.

Voor onze proeven gebruikten wij een drietal elementen (Nrs. 37—39), van welke de electrolyt-vloeistoffen bestonden uit verzadigde oplossingen van TlCl (resp. TlCNS) in $\pm$ 1 N. KOH opl. Bij 35.00° C. werd langs titrimetrischen weg een waarde van $\alpha = 1.00^2$ vastgesteld. De E.M.K. van deze elementen zal nul bedragen, wanneer $K = \alpha = 1.00^2$. Ten einde den druk te berekenen, bij welken poolwisseling bij 35.00° C. zal optreden, substitueeren wij de waarde $K = 1.00^2$ in de vergelijking (13) (blz. 98), welke bij deze temperatuur het verband tusschen de evenwichtsconstante en den druk aangeeft:

$$K_{35.00^\circ\,C.} = 0.958 + 0.0001024\ p + 0.0000000064\ p^2.$$

Hieruit vindt men voor den poolwisselingsdruk de waarde: $p = 419$ Atmosferen.

Wij hebben de E.M.K. van de drie geprepareerde cellen gemeten bij 35.00° C. en bij de drukkingen, welke zijn aangegeven in Tabel 17, Kolom 1.

De uitkomsten der metingen (uitgedrukt in Volts) zijn vermeld in de Kolommen 2, 5 en 8. De in de Kolom-

Tabel 17.

Druk in Atm.	Cel Nr. 37		ber. — gev. × 10^5	Cel Nr. 38		ber. — gev. × 10^5	Cel Nr. 39		ber. — gev. × 10^5
	$E_{gev.}$	$E_{ber.}$		$E_{gev.}$	$E_{ber.}$		$E_{gev.}$	$E_{ber.}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	— 0.00116	— 0.00116	0	— 0.00122	— 0.00122	0	— 0.00118	— 0.00119	— 1
250	— 0.00044	— 0.00045	— 1	— 0.00050	— 0.00050	0	— 0.00047	— 0.00047	0
400	— 0.00002	— 0.00002	0	— 0.00008	— 0.00007	+ 1	— 0.00005	— 0.00004	+ 1
420	+ 0.00003	+ 0.00004	+ 1	—.0.00002	— 0.00002	0	+ 0.00001	+ 0.00001	0
440	+ 0.00009	+ 0.00009	0	+ 0.00004	+ 0.00004	0	+ 0.00007	+ 0.00007	0
500	+ 0.00027	+ 0.00026	— 1	+ 0.00023	+ 0.00022	— 1	+ 0.00025	+ 0.00024	— 1
750	+ 0.00097	+ 0.00097	0	+ 0.00093	+ 0.00093	0	+ 0.00096	+ 0.00096	0

men 3, 6 en 9 opgenomen berekende waarden zijn verkregen met behulp van de vergelijkingen:

voor cel 37: $E = -0.001158 + 0.000002842\ p$,
„ „ 38: $E = -0.001222 + 0.000002874\ p$,
„ „ 39: $E = -0.001186 + 0.000002858\ p$,

welke volgens de methode der kleinste quadraten uit de resultaten der bepalingen zijn afgeleid. De afwijkingen van de gevonden waarden vindt men in de Kolommen 4, 7 en 10.

Bij substitutie in deze vergelijkingen van:

$$E = 0$$

volgt voor de waarde van den druk, bij welken poolwisseling is opgetreden, resp.:

408, 425 en 415 Atmosferen.

Het gemiddelde, 416 Atmosferen, komt goed overeen met de hierboven berekende waarde van 419 Atmosferen. De afwijkingen der metingen van dit gemiddelde zijn echter niet gering (maximaal 2%), zoodat de vraag rijst, in hoeverre hier van een goede aansluiting van de resultaten der proeven aan de berekende waarde kan worden gesproken. Dit is te meer interessant, omdat het reeds op blz. 76 ter sprake gebrachte probleem van de verandering van de grootheid α met den druk, met deze proeven ten nauwste samenhangt.

Wanneer wij bij een gegeven temperatuur een cel construeeren, van welke de waarde van α bij 1 Atmosfeer druk gelijk is aan die van K bij een zekeren hoogen druk, dan zal, indien α niet afhankelijk is van den druk, bij dien hoogen druk $K = \alpha$ zijn, m.a.w. de E.M.K. van het element zal nul zijn. Verandert de waarde van α echter met den druk, dan zal bij dienzelfden hoogen druk $K \lesseqgtr \alpha$ zijn. De cel zal dan een zekere E.M.K. bezitten.

Wij zullen nu nagaan tot welk bedrag een verandering van de waarde van α met 1 $^0/_{00}$ invloed oefent op den hierboven berekenden poolwisselingsdruk van 419 Atmosferen. Tot dit doel substitueeren wij in de vergelijking voor $K_{35.00°\ C.} = f(p)$ in plaats van $K = \alpha = 1.00^2$ de waarden $K = 1.00^1$ resp. 1.00^3. Wij vinden dan p = 409 resp. 429 Atmosferen.

Daar wij bij de bepaling van α rekening moeten houden met een proeffout van ten minste 1—2 $^0/_{00}$, mogen wij uit de verkregen resultaten concludeeren:

1e. dat de waarde van α in het onderzochte druktraject binnen de proeffouten constant is gebleven.

2e. dat de experimenteel gevonden poolwisselingsdruk binnen de fouten der proef bij de daarvoor berekende waarde aansluit.

HOOFDSTUK VIII.

De Volumeverandering.

A. Algemeene opmerkingen.

Wij zullen in dit Hoofdstuk de proeven bespreken, welke wij hebben uitgevoerd ten einde de volumeverandering te bepalen, welke optreedt, wanneer in een oneindig groot gedacht nul-element 1 gram-aequivalent van elk der stoffen van het eerste systeem der reactievergelijking:

$$TlCl_{vast} + CNS' \rightleftarrows TlCNS_{vast} + Cl'$$

bij 30.00° C. en 1 Atmosfeer druk in de stoffen van het tweede systeem overgaat.

In Hoofdstuk I is deze volumeverandering door middel van vergelijking (8) (blz. 37).

$$\Delta V = -M_1 \left\{ v'_{c_1} + (1-c_1) \left(\frac{dv'_c}{dc}\right)_{c=c_1} - v'_s \right\} +$$

$$+ M_2 \left\{ v''_{c_2} + (1-c_2) \left(\frac{dv''_c}{dc}\right)_{c=c_2} - v''_s \right\}$$

in verband gebracht met grootheden, welke alle door het experiment kunnen worden vastgesteld.

Ten einde de waarde van ΔV te leeren kennen, moeten derhalve bij 30.00° C. worden bepaald:

1e. De specifieke volumina der vaste stoffen TlCNS en TlCl (v'_s en v''_s).

2e. *a*. Het specifiek volume van de verzadigde oplossing van TlCNS in een oplossing van 1.001 N. KOH + 0.0246[2] N. KCNS in water (v'_{c_1}).

b. Het specifiek volume van de verzadigde oplossing van TlCl in een oplossing van 1.001 N. KOH in water (v''_{c_2}).

3e. De differentiaal-quotiënten $\left(\frac{dv'_c}{dc}\right)_{c=c_1}$ en $\left(\frac{dv''_c}{dc}\right)_{c=c_2}$

De sub 2 en 3 genoemde grootheden kunnen worden gevonden door het bepalen van de specifieke volumina van oplossingen van verschillende concentratie. De waarden van v'_{c_1} en v''_{c_2} kan men vinden door directe meting, doch eveneens door het substitueeren van de verzadigingsconcentraties c_1 en c_2 in de voor $v'_c = f(c)$ en $v''_c = f(c)$ verkregen vergelijkingen. De waarden der gezochte differentiaal-quotiënten volgen door differentieeren dezer vergelijkingen naar c voor de punten $c = c_1$ en $c = c_2$.

Wij zullen thans een overzicht der metingen doen volgen.

B. De Metingen.

1. De Specifieke Volumina der Vaste Stoffen.

a. Thallochloride.

Onmiddellijk na de ontdekking van het thallium door W. Crookes (1861) werd door A. Lamy een groot aantal verbindingen van het nieuwe metaal bereid, terwijl hij daaraan een beschrijving harer eigenschappen toevoegde. Voor de dichtheid van het thallochloride vond hij de waarde 7.02 [1]).

Hij vermeldt de temperatuur, bij welke het onderzoek

---

[1]) Ann. chim. phys. [3], **67**, 403 (1863).

plaats heeft gehad, niet en geeft evenmin de methode aan, volgens welke deze dichtheid werd bepaald.

J. W. MELLOR [1]) citeert een onderzoek van J. E. WILLM, en geeft daarbij de waarde 7.00 aan voor de dichtheid van TlCl. In de oorspronkelijke publicatie [2]) vindt men betreffende deze grootheid slechts vermeld: „Sa densité, à l'état fondu, est 7 fois plus forte que celle de l'eau''.

Naast deze twee waarden uit de oudere literatuur vinden wij een aantal gegevens van meer recenten datum.

W. P. DAVEY en F. G. WICK [3]) hebben langs röntgenographischen weg de ribbe der kubische elementaircel (type gecenterde kubus) bepaald. Zij vonden hiervoor $a = 3.85$ Å. Uit deze waarde kunnen wij met behulp van de formule:

$$a^3 d = \frac{M}{N} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

waarin a de ribbe der elementaircel, M het moleculairgewicht en N het getal van AVOGADRO voorstelt, de dichtheid van TlCl berekenen. Wij vinden dan:

$$d = \frac{239.85}{(3.85 \times 10^{-8})^3 \times 6.062 \times 10^{23}} = 6.93^3.$$

Daar de publicatie van hun onderzoek in den vorm van een korte mededeeling is geschied, kunnen wij ons betreffende de nauwkeurigheid van het resultaat een oordeel niet vormen.

Een andere waarde voor deze dichtheid, eveneens langs röntgenographischen weg verkregen, wordt gegeven door V. M. GOLDSCHMIDT en G. LUNDE [4]). Uit

---

[1]) A comprehensive Treatise on inorganic and theoretical Chemistry, London, 1924, V, 438.
[2]) Ann. chim. phys. [4], **5**, 26 (1865).
[3]) Phys. Rev. **17**, 403 (1921).
[4]) Z. physik. Chem **117**, 51 (1925).

de door hen gevonden lengte van de ribbe der elementaircel, a = 3.837 Å, berekenden zij:

$$d_{18°} = 6.965$$

Substitueeren wij echter a = 3.837 in vergelijking (17), dan volgt hieruit voor de dichtheid de waarde:

$$d_{18°} = 7.004$$

Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT te Göttingen is zoo vriendelijk geweest ons mede te deelen, dat de bovengenoemde berekening niet direct met behulp van het getal van AVOGADRO was uitgevoerd, doch dat daarbij van de door F. RINNE [1]) aangegeven waarde van het gewicht van 1/16 atoom zuurstof (1.64×10^{-24} gram), was gebruik gemaakt. De tegenwoordig hiervoor aangenomen waarde (1.65×10^{-24} gram) is afgeleid uit het getal van AVOGADRO (6.062×10^{23}), waarvan wij ons hebben bediend.

In de tabellen van LANDOLT-BÖRNSTEIN [2]) wordt een niet gepubliceerd onderzoek van W. A. ROTH en OSBORG vermeld, waarbij voor de dichtheid van TlCl een waarde d = 7.05 werd gevonden.

Prof. Dr. W. A. ROTH te Brunswijk deelde ons welwillend mede, dat aan deze meting een groot gewicht niet mag worden toegekend. De bepaling was verricht met behulp van een zeer kleine hoeveelheid, bij ca. 105° C. gedroogde, stof.

In de International Critical Tables [3]) wordt als meest waarschijnlijke waarde voor de dichtheid van TlCl d = = 7.00 aangegeven.

Wij zullen thans overgaan tot de bespreking van onze eigen bepalingen. Deze werden langs pyknometrischen

---

[1]) Einführung in die Kristallographische Formenlehre und elementare Anleitung zu kristallographisch-optischen, sowie röntgenographischen Untersuchungen, Leipzig 1919, blz. 197.

[2]) Physikalisch-chemische Tabellen, 5e Aufl., Berlin, 1927, Egb. I, 180.

[3]) 1st Ed., New York, 1926, I, 117.

weg uitgevoerd. Wij maakten hierbij gebruik van pyknometers, welker vorm in Fig. 17 is afgebeeld. Het fleschje A, dat een inhoud heeft van 25—30 cc., kan gesloten worden met een stop, welke bestaat uit een wijd gedeelte, dat zeer zorgvuldig ingeslepen is in den hals *b* van het fleschje (lengte van het slijpstuk ± 3 cm.), en uit een capillaire buis (lengte 5 cm., diameter 1 mm.), welke voorzien is van een merkstreep a.

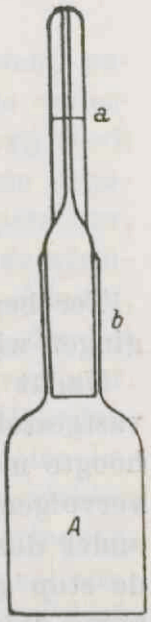

Fig. 17.

Wij ijkten de pyknometers met behulp van uitgekookt gedestilleerd water. Zij werden daartoe geheel gevuld in den thermostaat gehangen, welke reeds op blz. 45 is beschreven. Na 15 min. zogen wij ze door middel van een nauwe capillair tot aan de merkstreep leeg. Ten einde deze manipulatie te kunnen verrichten zonder de streep a boven water te brengen, was de thermostaat van twee ruitjes voorzien. Wanneer na verloop van 5 minuten de stand van den meniscus niet was veranderd, werden de pyknometers uit den thermostaat genomen, afgedroogd en in de balanskast geplaatst. Ten einde te verhinderen, dat, ten gevolge van verdamping van water door de capillair en langs het slijpstuk, gewichtsverliezen zouden optreden, brachten wij de pyknometers in hooge cylindrische weegglazen met ingeslepen stop. Na 20 minuten volgde de weging, welke 10 min. later herhaald werd, om te controleeren of het gewicht constant was. Met elken pyknometer voerde men een viertal wegingen met water uit. De onderlinge afwijkingen bedroegen ten hoogste 0.6 mgr.

Met behulp van beide pyknometers stelden wij vervolgens de dichtheid van de xylol vast, welke wij als pyknometervloeistof gebruikten. Deze bepaling leverde tevens een contrôle betreffende de juistheid van de gevon-

den volumina der pyknometers. Wij verkregen de volgende resultaten:

Pyknometer A: $d_{4^\circ}^{30^\circ} = 0.85628$
$= 0.85626$

Pyknometer B: $d_{4^\circ}^{30^\circ} = 0.85625$
$= 0.85630$

Gemiddeld voor xylol:
$d_{4^\circ}^{30^\circ} = 0.85627$

Ter bepaling van de densiteit van het thallochloride gingen wij als volgt te werk:

Nadat het gewicht van den ledigen pyknometer was vastgesteld, vulde men hem tot ongeveer de helft van de hoogte met TlCl. Het geheel werd gewogen. Men bracht vervolgens zooveel xylol in A, dat het zout zich geheel onder deze vloeistof bevond. De pyknometer werd met de stop gesloten en met behulp van een Cenco-Hyvac-pomp geëvacueerd. Door zacht tikken verwijderde men de laatste sporen, tusschen het TlCl vastgehouden, lucht. Zoodra deze volkomen was uitgedreven, werd de verbinding met de pomp verbroken en de pyknometer met xylol aangevuld. De verdere bewerkingen waren geheel analoog aan die, welke bij de ijking zijn beschreven.

Wij voerden de densiteitsbepalingen uit met vier verschillende preparaten.

Preparaat Ia was op de in Hoofdstuk II (blz. 41) beschreven wijze bereid. Wij vonden voor de dichtheid:

$d_{4^\circ}^{30^\circ} = 7.00^1$
$= 7.00^0$

Ten einde hetzelfde preparaat, waarvan slechts een beperkte hoeveelheid te onzer beschikking stond, opnieuw te kunnen gebruiken, verwijderden wij na de bepaling de xylol door uitwasschen met alcohol en aether, gevolgd

door droging in een droogstoof bij ± 120° C. (Preparaat Ib.) De densiteit bedroeg nu:

$$d_{4^\circ}^{30^\circ} = 7.00^2$$

Zooals uit het bovenstaande literatuuroverzicht gebleken is, loopen de waarden, door verschillende onderzoekers voor de dichtheid van TlCl gevonden vrij sterk uiteen. Hoewel de nauwkeurigheid van de meeste bepalingen te wenschen laat en in den regel de temperatuur, bij welke gewerkt werd, niet is vermeld, zoodat de afwijkingen uit proeffouten zouden kunnen worden verklaard, mag men toch de mogelijkheid niet uitschakelen, dat het thallochloride het verschijnsel van polymorphie vertoont.

Ons preparaat Ia was bereid onder omstandigheden, welke het optreden van metastabiele modificaties begunstigen [1]). Tusschen de bereiding en het verrichten der densiteitsbepalingen was meer dan een jaar verloopen. Het was derhalve zeer wel mogelijk, dat eventueel aanwezige metastabiele modificaties zich geheel of ten deele hadden gestabiliseerd. Wij merken echter op, dat het preparaat in drogen toestand was bewaard. Hierbij kunnen dergelijke stabilisaties ten zeerste worden vertraagd, zooals o.a. door ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD bij het thallopikraat is aangetoond [2]).

Wij hebben, zooveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden, bij welke preparaat Ia was verkregen, een nieuw preparaat bereid, dat wij IIa zullen noemen. Onmiddellijk na de bereiding werd de dichtheid bepaald. Wij vonden:

$$d_{4^\circ}^{30^\circ} = 7.00^0$$

---

[1]) ERNST COHEN, W. D. HELDERMAN en A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. **109,** 105 (1924); Verslag Akad. Wetenschappen, Amsterdam, **33,** 47 (1924); ERNST COHEN, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig 1927, blz. 56.

[2]) Z. physik. Chem. **94,** 458 (1920); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **24,** 889 (1915); ERNST COHEN, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig 1927, blz. 31 e.v.

geheel in overeenstemming met de densiteit van preparaat Ia.

Ten einde na te gaan of preparaat IIa voldoende gedroogd was, smolten wij het in een electrischen oven. De smelt werd uitgegoten in een koperen bakje, dat met behulp van ijs op een temperatuur van 0° C. werd gehouden. Ook deze manipulatie leidt gemakkelijk tot het ontstaan van metastabiele modificaties [1]). Het op deze wijze verkregen product vormt een taaie koek, welke zich moeilijk laat fijnpoederen (Preparaat IIb). De densiteit bleek te zijn:

$$d_{4^\circ}^{30^\circ} = 6.99^9$$

De bepaling van de dichtheid van onze vier preparaten blijkt steeds tot dezelfde waarde te leiden. Het is ons dus niet gelukt door densiteitsmetingen bij TlCl het verschijnsel van polymorphie bij 1 Atm. druk aan te toonen. Natuurlijk blijft altijd de mogelijkheid bestaan, dat de pyknometervloeistof gedurende de bepalingen stabiliseerend heeft gewerkt [2]).

Wij hebben onze resultaten vereenigd in Tabel 18.

De goed overeenstemmende bepalingen leveren als gemiddelde waarde voor het specifiek volume van thallochloride bij 30.00° C.:

$$(v_s'')_{30.00^\circ\,C.} = \mathbf{0.14285} \pm 0.000006$$

---

[1]) Zie noot 1 blz. 119; Hier moge echter worden opgemerkt, dat „abschrecken" van de smelt van AgJ steeds het ontstaan van de stabiele α modificatie ten gevolge heeft. Zie ERNST COHEN en W. J. D. VAN DOBBENBURGH, Z. physik. Chem. **137,** 307 (1928) en W. J. D. VAN DOBBENBURGH, Diss. Utrecht, 1928, blz. 34.

[2]) ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, Z. physik. Chem. **94,** 475 (1920); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **28,** 606 (1919); ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN, Z. physik. Chem. **113,** 149 (1924); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **33,** 563 (1925); ERNST COHEN, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig 1927, blz. 37 en 60.

Tabel 18.

Spec. volume van TlCl (v_s'') bij 30.00° C.

Nr. van het preparaat	Spec. Volume	$d_{4°}^{30°}$
Ia	0.1428^4	7.00^1
Ia	0.1428^6	7.00^0
Ib	0.1428^2	7.00^2
IIa	0.1428^6	7.00^0
IIb	0.1428^7	6.99^9

De gemiddelde waarde voor de densiteit:

$$d_{4°}^{30°} = 7.000 \pm 0.0004$$

komt goed overeen met de door ons hiervoor berekende ($d_{18°} = 7.00^4$) uit de door GOLDSCHMIDT en LUNDE langs röntgenographischen weg bepaalde ribbe der kubische elementaircel. Ook de waarde, vermeld in de International Critical Tables ($d_{4°}^{20°} = 7.0^0$), sluit goed bij ons resultaat aan. De kritiek op de onderzoekingen van LAMY, DAVEY en WICK, ROTH en OSBORG, wier uitkomsten eenigszins van de onze afwijken, is boven reeds gegeven.

Hier moge nog een voorbeeld van berekening volgen (Preparaat Ia):

Gewicht pyknometer 2 + TlCl . .	= 54.6420	gram
Gewicht pyknometer 2 leeg	= 26.1713	,,
Gewicht TlCl ongecorrigeerd . . .	= 28.4707	,,
Correctie	= 0.0009	,,
Gewicht TlCl gecorrigeerd	= 28.4716	,,

Gewicht pyknometer 2 + TlCl + xylol	= 76.4347	gram
Gewicht xylol ongecorrigeerd . . .	= 21.7927	,,
Correctie	= 0.0281	,,
Gewicht xylol gecorrigeerd	= 21.8208	,,
Volume xylol $= \frac{21.8208}{0.85627}$	= 25.4833	cc.
Volume pyknometer 2	= 29.5502	,,
Volume TlCl = 29.5502 — 25.4833	= 4.0669	,,
Specifiek volume TlCl	= 0.1428[4]	
Dichtheid TlCl $d_{4°}^{30°} = \frac{28.4716}{4.0669}$ . .	= 7.00[1]	

b. Thallorhodanide.

De literatuur is zeer arm aan gegevens betreffende de dichtheid van deze stof. Dit gemis wordt echter ruimschoots gecompenseerd door het feit, dat het eenige onderzoek, hetwelk wij kunnen vermelden, nl. dat van K. HUTTNER en S. KNAPPE [1]), met zeer groote zorg is uitgevoerd. Zij volgden bij hunne densiteitsbepalingen volkomen denzelfden weg, welken wij hierboven bij onze dichtheidsmetingen van TlCl hebben beschreven en vonden voor de densiteit van TlCNS de waarde:

$$d_{4°}^{20°} = 4.956$$

Bij onze eigen proeven maakten wij gebruik van twee verschillende preparaten. Zij waren beide op de in Hoofdstuk II (blz. 41) aangegeven wijze verkregen. Het eene (Preparaat I) was op het tijdstip van onze metingen reeds meer dan een jaar oud. Van het andere (Preparaat II) werd onmiddellijk na de bereiding de densiteit vastgesteld.

[1]) Z. anorg. allgem. Chem. **190**, 27 (1930).

Wij hebben ons er toe moeten beperken de stof boven P_2O_5 te drogen, omdat uit een voorproef gebleken was, dat bij smelting van het zout een geringe ontleding optrad. Tijdens het drogen poederden wij het materiaal van tijd tot tijd in een agaten mortier, ten einde eventueel aanwezige vacuolen te openen.

De resultaten van onze bepalingen zijn opgenomen in Tabel 19.

Tabel 19.

Specifiek Volume van TlCNS (v_s') bij 30.00° C.

Nr. van het preparaat	Spec. Volume	$d_{4°}^{30°}$
I	0.2018[8]	4.95[3]
I	0.2018[3]	4.95[5]
I	0.2018[5]	4.95[4]
II	0.2018[4]	4.95[4]
II	0.2018[5]	4.95[4]

De gemiddelde waarde, gevonden voor de densiteit:

$$d_{4°}^{30°} = 4.954 \pm 0.0002$$

sluit zeer goed aan bij de door HUTTNER en KNAPPE verkregen uitkomst ($d_{4°}^{20°} = 4.956$).

Voor het specifiek volume van TlCNS bij 30.00° C. volgt uit onze metingen de waarde:

$$(v_s')_{30.00° C.} = \mathbf{0.20185} \pm 0.000006$$

2. De Specifieke Volumina der Oplossingen.

De oplossingen van TlCl (resp. TlCNS) van verschillende concentratie (zie blz. 114), werden verkregen door verdunnen van de verzadigde oplossingen met het overeenkomstige oplosmiddel. De bereiding van deze verzadigde oplossingen, welke in onze elementen als electrolyten dienst deden, is reeds op blz. 68 uitvoerig beschreven.

De concentraties der oplossingen werden titrimetrisch volgens VOLHARD-SCHOORL-KOLTHOFF vastgesteld (zie blz. 48).

Ter bepaling van de specifieke volumina van deze oplossingen maakten wij gebruik van pyknometers volgens SPRENGEL-OSTWALD-EYKMAN [1]). Vooraf ijkten wij deze apparaten door ze, na grondige reiniging, eerst ledig en daarna met uitgekookt gedestilleerd water gevuld, te wegen. Wij voerden met elken pyknometer 7 wegingen met water uit, bij welke de vloeistofspiegels verschillende standen in de capillairen innamen. Op deze wijze leert men het volume (V_o) van den pyknometerbol tusschen de beginpunten der beide schaalverdeelingen en het kaliber van de capillairen (volume tusschen twee deelstrepen = v) kennen.

De metingen van het specifiek volume werden als volgt uitgevoerd:

Men vulde den pyknometer met behulp van het in Fig. 3 afgebeelde apparaat. Het in deze figuur aangegeven schudfleschje A was vervangen door de Erlenmeyer-kolf, in welke zich de te onderzoeken oplossing bevond, terwijl de buis BCD bij D door middel van een rubberslangetje met een der beenen van den pyknometer werd verbonden. Aan het andere been had men een glazen buisje bevestigd, dat boven het wateroppervlak van den thermostaat uit-

[1]) Rec. trav. chim. **13**, 24 (1894).

kwam. De ondergedompelde pyknometer was bezwaard met een stuk lood. Met behulp van een persballon vulde men het toestel voorzichtig met de oplossing. Zoodra deze, na vulling van den pyknometerbol, tot aan het horizontale been was gestegen, verbrak men de verbinding bij D en verving het persapparaat door een glazen buisje, dat tot boven het thermostaatwater reikte.

De stand van de vloeistof in de capillairen werd zoodanig geregeld, dat beide menisci zoo ver mogelijk van de open uiteinden verwijderd waren; 15 minuten na het vullen noteerde men de beide standen (links + rechts = = a strepen) en controleerde ze 5 minuten na de eerste aflezing. Waren ze onveranderd gebleven, dan werd de pyknometer uit den thermostaat genomen, afgedroogd, in de balanskast geplaatst en na verloop van 20 minuten gewogen. Deze weging herhaalde men 10 minuten later.

Ten einde de nauwkeurigheid zoo hoog mogelijk op te voeren, maakten wij gebruik van een groot model pyknometer [1]) (± 25 cc.). De toevallige fouten kunnen door herhaling der metingen tot een gering bedrag worden teruggebracht. De waarschijnlijke fout (R) van de gemiddelde waarde eener serie bepalingen wordt immers gegeven door de formule:

$$R = 0.6745 \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n\,(n-1)}}$$

waarin n het aantal der verrichte metingen voorstelt, en Σv^2 de som van de quadraten der verschillen tusschen de uitkomsten der bepalingen en haar gemiddelde. Wanneer n groot is, zal R klein worden. Op grond hiervan voerden wij met een oplossing van een gegeven concentratie acht onafhankelijke metingen uit.

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 5e Aufl., Leipzig, 1931, blz. 235.

Wij geven hier een voorbeeld:

Gewicht Pyknometer B + oplossing	= 45.1854	gram
Gewicht Pyknometer B	= 19.7179	,,
Gewicht oplossing (ongecorrigeerd) .	= 25.4675	,,
Correctie	= 0.0260	,,
Gewicht oplossing (gecorrigeerd) . .	= 25.4935	,,
Stand a (5.6 + 6.6)	= 12.2	
v	= 0.000232	cc.
av	= 0.0028	,,
V_o	= 24.2109	,,
Volume oplossing	= 24.2137	,,
Spec. volume $= \frac{24.2137}{25.4935}$	= 0.94980	

De resultaten zijn vereenigd in de Tabellen 20 en 21.

De vergelijkingen (18) en (19) (zie blz. 127 en 128), welke met behulp van de methode der kleinste quadraten uit de metingen zijn afgeleid, geven deze zeer goed weer, zooals moge blijken uit de kolommen, in welke de afwijkingen tusschen de gevonden en de uit (18) en (19) berekende waarden zijn vermeld.

C. Berekening van de Volumeverandering.

Uit de vergelijkingen (18) en (19) volgt:

$$v'_{c_1} = \mathbf{0.94979} \qquad v''_{c_2} = \mathbf{0.94917}$$

$$\frac{dv'_c}{dc} = -0.71929 + 0.528\ c$$

$$\frac{dv''_c}{dc} = -0.78272 + 0.110\ c$$

Tabel 20.

Specifieke volumina van oplossingen van thallorhodanide + 1.001 N. KOH + 0.0246[2] N. KCNS in H_2O bij 30.00° C.
(Concentraties in grammen per gram oplossing).

c = 0.00000	c = 0.00236	c = 0.00475	c = 0.00714	c = 0.00957
0.95667	0.95496	0.95322	0.95153	0.94980
0.95664	0.95493	0.95325	0.95156	0.94978
0.95666	0.95496	0.95326	0.95154	0.94978
0.95667	0.95497	0.95324	0.95153	0.94981
0.95665	0.95495	0.95322	0.95150	0.94977
0.95664	0.95495	0.95321	0.95152	0.94980
0.95662	0.95492	0.95326	0.95153	0.94977
0.95665	0.95496	0.95324	0.95152	0.94979
gem.	gem.	gem.	gem.	gem.
0.95665^0	0.95495^0	0.95323^8	0.95152^9	0.94978^8

c	$v_{c_{gev.}}$	$v_{c_{ber.}}$	ber. — gev. × 10^5
0.00000	0.95665^0	0.95664^9	— 0.1
0.00236	0.95495^0	0.95495^3	+ 0.3
0.00475	0.95323^8	0.95323^8	0
0.00714	0.95152^9	0.95152^7	— 0.2
0.00957	0.94978^8	0.94979^0	+ 0.2

$$v'_c = 0.956649 - 0.71929\ c + 0.264\ c^2 \quad . \quad . \quad (18)$$

Tabel 21.

Specifieke volumina van oplossingen van thallochloride + 1.001 N. KOH in H_2O bij 30.00° C.
(Concentraties in grammen per gram oplossing).

c = 0.00000	c = 0.00280	c = 0.00540	c = 0.00799	c = 0.01082
0.95761	0.95545	0.95340	0.95153	0.94919
0.95763	0.95547	0.95342	0.95152	0.94915
0.95765	0.95542	0.95344	0.95156	0.94917
0.95762	0.95544	0.95339	0.95154	0.94915
0.95763	0.95543	0.95341	0.95157	0.94920
0.95766	0.95546	0.95339	0.95153	0.94918
0.95765	0.95543	0.95343	0.95155	0.94916
0.95764	0.95544	0.95342	0.95153	0.94918
gem.	gem.	gem.	gem	gem.
0.95763^6	0.95544^3	0.95341^2	0.95154^1	0.94917^3

c	$v_{c_{gev.}}$	$v_{c_{ber.}}$	ber. — gev. $\times 10^5$
0.00000	0.95763^6	0.95763^6	0
0.00280	0.95544^3	0.95544^5	+ 0.2
0.00540	0.95341^2	0.95341^1	— 0.1
0.00779	0.95154^1	0.95154^2	+ 0.1
0.01082	0.94917^3	0.94917^3	0

$$v''_c = 0.957636 - 0.78272\ c + 0.055\ c^2 \quad . \quad . \ (19)$$

Bij substitutie van de verzadigingsconcentraties $c_1 = 0.00957$ en $c_2 = 0.01082$ in deze uitdrukkingen volgt:

$$\left(\frac{dv_c'}{dc}\right)_{c=c_1} = -0.71424 \text{ en } \left(\frac{dv_c''}{dc}\right)_{c=c_2} = -0.78153$$

zoodat:

$$(1 - c_1)\left(\frac{dv_c'}{dc}\right)_{c=c_1} = -0.70739 \text{ en}$$

$$(1 - c_2)\left(\frac{dv_c''}{dc}\right)_{c=c_2} = -0.77306.$$

Substitueeren wij deze waarden en tevens

$$v_s' = 0.20185 \quad \text{(zie blz. 123)}$$
$$v_s'' = 0.14285 \quad (\,,, \,,, 120)$$
$$v_{c_1}' = 0.94979 \quad (\,,, \,,, 126)$$
$$v_{c_2}'' = 0.94917 \quad (\,,, \,,, 126)$$

in vergelijking (8) (blz. 37), dan vinden wij:

$$\Delta V = -262.458 \times (0.94979 - 0.70739 - 0.20185) + 239.85 \times (0.94917 - 0.77306 - 0.14285) = -2.66^6 \frac{\text{cc.}}{\text{gr.aeq.}}$$

Ten einde ons thans een voorstelling te kunnen vormen over de nauwkeurigheid van het op deze wijze verkregen cijfer voor ΔV, hebben wij de waarschijnlijke fouten in de grootheden, welke tot deze uitkomst hebben geleid, berekend. Natuurlijk mag aan deze berekening niet een te groote waarde worden gehecht, omdat bijv. de vergelijkingen (18) en (19), van welke de waarschijnlijke fouten in de coëfficiënten van c en c^2 die in de dif-

ferentiaalquotiënten bepalen, met behulp van een slechts gering aantal waarnemingen zijn afgeleid.

Wij vinden dan tenslotte:

$$\Delta V = -2.66^6 \pm 0.08^0 \frac{cc.}{gr.aeq.}$$

Wij merken op, dat deze vrij aanzienlijke fout voornamelijk te wijten is aan het feit, dat ΔV verkregen wordt door twee termen van elkaar af te trekken, welke vele malen grooter zijn, dan ΔV zelf. Vergelijking (8) (blz. 37) is nl. opgebouwd uit 2 deelen, $-\Delta v'_M$ en $\Delta v''_M$, die de fictieve volumeveranderingen voorstellen, met welke het neerslaan van 1 mol. TlCNS resp. het oplossen van 1 mol TlCl in een oneindige hoeveelheid van hunne verzadigde oplossingen gepaard gaat.

De waarden hiervan zijn:

$$-\Delta v'_M = -10.64^3 \pm 0.06^6 \frac{cc.}{mol} \text{ en } \Delta v''_M = 7.97^7 \pm 0.04^5 \frac{cc.}{mol}$$

waaruit volgt $\Delta V = -2.66^6 \pm \sqrt{(0.066)^2 + (0.045)^2}$

$$= -2.66^6 \pm 0.08^0 \frac{cc.}{gr.aeq.}$$

Terwijl de grootheden $-\Delta v'_M$ en $\Delta v''_M$ zelf elkaar bij deze bewerking voor een belangrijk deel opheffen, sommeeren hare waarschijnlijke fouten zich, hetwelk tot de boven gevonden waarschijnlijke fout van $\pm$ 3% in ΔV aanleiding geeft.

HOOFDSTUK IX.

Toetsing van de vergelijking van Planck en van die van Gibbs-Duhem.

De resultaten der in de voorgaande Hoofdstukken beschreven metingen leveren thans het materiaal om een toetsing van deze beide vergelijkingen te kunnen verrichten.

Wij zullen deze, wat betreft de formule van Planck, uitvoeren door, met behulp van deze betrekking, de volumeverandering ΔV uit de andere, door ons bepaalde, grootheden te berekenen en de aldus verkregen waarde te vergelijken met die, welke door ons experimenteel voor ΔV is gevonden.

Wij schrijven tot dit doel de uitdrukking van Planck als volgt:

$$\Delta V = -\frac{1}{K}\left(\frac{dK}{dp}\right)_T RT \quad . \quad (20)$$

In deze formule moet, in verband met het feit, dat wij de waarde van ΔV uitgedrukt in cc. willen leeren kennen, terwijl de druk gemeten is in Atmosferen, de gasconstante R worden uitgedrukt in cc.-Atmosferen (R = 82.04 cc. -Atm.).

Differentieeren van vergelijking (12) (blz. 97):

$$K = 1.041 + 0.0001125\ p + 0.0000000071\ p^2$$

naar p levert:

$$\left(\frac{dK}{dp}\right)_{30.00^\circ C.} = 0.0001125 + 0.0000000142\ p.$$

Voor 1 Atm. druk vinden wij:

$$\left(\frac{dK}{dp}\right)_{\substack{30.00^\circ C. \\ p=1}} = 0.0001125$$

en

$$K_{\substack{30.00^\circ C. \\ p=1}} = 1.041$$

Substitutie van deze waarden in vergelijking (20) levert:

$$\Delta V = -\frac{0.0001125 \times 82.04 \times 303.09}{1.041} = -2.68^7 \frac{cc.}{gr.aeq.}$$

Wanneer men de waarde van de waarschijnlijke fout in het hier verkregen resultaat wil leeren kennen, dan merken wij op, dat behalve de door ons bepaalde grootheden nog twee andere factoren bij de berekening een rol hebben gespeeld, nl. de absolute temperatuur T en de algemeene gasconstante R.

Wat de eerste betreft, wijzen ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD bij de door hen beschreven toetsing der wet van BRAUN [1]) er op, dat, in verband met de ijking van de gebruikte thermometers door de P.T.R., de temperatuurmeting betrokken is op de waterstofschaal. De waarde van 30.00° C. moet dus op de absolute, op de thermodynamische temperatuurschaal betrokken, temperatuur worden herleid. Uit de onderzoekingen van G. K. BURGESS [2]) blijkt, dat tusschen —50° C. en + 150° C. de correctie, welke moet worden aangebracht, teneinde de aanwijzingen van den waterstofthermometer tot de

[1]) Z. physik. Chem. **93**, 502 (1919). A. L. TH. MOESVELD, diss. Utrecht 1918, blz. 152.

[2]) Physik. Z. **14**, 152 (1913).

thermodynamische schaal te herleiden, slechts enkele duizendste graden bedraagt.

Uit deze beschouwing, welke eveneens op onze proeven kan worden toegepast, blijkt, dat wij de temperatuur zonder meer op de waterstofschaal kunnen betrekken.

De fout in de gasconstante R, welke vele malen kleiner is dan die, in de door ons gemeten grootheden, kunnen wij buiten beschouwing laten.

Berekenen wij met behulp van de waarschijnlijke fouten in de coëfficiënten van p en p^2 van de vergelijking (12), die in het differentiaalquotiënt en die in K, dan volgt:

$$\left(\frac{dK}{dp}\right)_{\substack{30.00^\circ C. \\ p=1}} = 0.0001125 \pm 0.0000003$$

en

$$K_{\substack{30.00^\circ C. \\ p=1}} = 1.041 \pm 0.0003$$

Stellen wij deze grootheden met hare waarschijnlijke fouten voor door resp. D $\pm$ d en K + k, dan wordt de waarschijnlijke fout v in ΔV gegeven door:

$$v = \pm RT \frac{\sqrt{\left(\frac{Dk}{K}\right)^2 + d^2}}{K}$$

Wij vinden dan tenslotte:

$$\Delta V = -2.68^7 \pm 0.007 \frac{cc.}{gr.aeq.}$$

Het langs pyknometrischen weg verkregen resultaat (blz. 130):

$$\Delta V = -2.66^6 \pm 0.08^0 \frac{cc.}{gr.aeq.}$$

stemt met de waarde, berekend met behulp van de formule van PLANCK, voortreffelijk overeen. Wij kunnen derhalve de conclusie trekken, dat de invloed, welke door den druk op het chemisch evenwicht wordt geoefend, bij de door ons onderzochte reactie door de vergelijking van PLANCK binnen de fouten der proef wordt beschreven.

Wanner wij nu, ten einde ons een oordeel te vormen over de afhankelijkheid van ΔV van temperatuur en druk, met behulp van de vergelijkingen (10)—(14) (blz. 95—99) de waarden van K en $\left(\frac{dK}{dp}\right)$ bij temperaturen, wisselende van 20.00° C. — 40.00° C. en bij drukkingen, varieerende van 1—1500 Atmosferen, berekenen en ze in de vergelijking van PLANCK substitueeren, dan komen wij voor de waarde van ΔV onder de betreffende omstandigheden van temperatuur en druk, tot de in Tabel 22 vermelde resultaten $\left(-\Delta V \text{ in } \frac{cc.}{gr.aeq.}\right)$.

Tabel 22.

p in Atm.	20.00° C.	25.00° C.	30.00° C.	35.00° C.	40.00° C.
1	2.67	2.68	2.69	2.70	2.71
250	2.68	2.69	2.70	2.71	2.72
500	2.68	2.70	2.71	2.72	2.73
750	2.69	2.70	2.71	2.72	2.74
1000	2.69	2.71	2.72	2.72	2.74
1250	2.69	2.71	2.72	2.73	2.75
1500	2.69	2.71	2.72	2.73	2.75

De waarde van $-\Delta V$ vertoont in het algemeen een zeer geringe toeneming bij verhooging van temperatuur en druk.

Ten einde de formule van GIBBS-DUHEM aan het experiment te toetsen, zullen wij gebruik maken van de methode, welke door ERNST COHEN en medewerkers in alle door hen onderzochte gevallen is gevolgd. Deze is reeds in Hoofdstuk I beschreven (blz. 39).

Wij moeten derhalve kennen:

1e. Het differentiaalquotiënt $\left(\frac{dE}{dp}\right)_T$.

2e. De volumeverandering $v_1 - v_2$.

Deze laatste komt overeen met de door ons in Hoofdstuk VIII bepaalde grootheid $-\Delta V$.

Het gezochte differentiaalquotiënt kan worden afgeleid uit de, bij verschillende omstandigheden van temperatuur en druk uitgevoerde metingen van de E.M.K. der nul-elementen (Zie Hoofdstuk V, blz. 94). Omdat wij de volumeverandering alleen bij 30.00° C. hebben bepaald, moeten wij voor deze afleiding gebruik maken van de resultaten der, eveneens bij deze temperatuur verrichte metingen van de E.M.K. der cellen 21—24 (Zie Tabel 12, blz. 97). De hieruit verkregen gemiddelde waarden der E.M.K. zijn, met de daarmede correspondeerende drukkingen, opgenomen in Tabel 23 (resp. Kolommen 2 en 1).

De vergelijking, welke de E.M.K. als functie van den druk voorstelt, luidt:

$$E = 0.00856 + 0.00000284\ p$$

Deze uitdrukking is met behulp van de methode der kleinste quadraten uit de metingen afgeleid. Dat zij deze goed beschrijft, moge blijken uit de kolommen 3 en 4.

Tabel 23.

Druk in Atm.	E.M.K$_{gev.}$ in Volts	E.M.K.$_{ber.}$ in Volts	ber. — gev. $\times 10^5$
1	0.00856	0.00856	0
250	0.00927	0.00927	0
500	0.00998	0.00998	0
750	0.01069	0.01069	0
1000	0.01139	0.01140	+ 1
1250	0.01211	0.01211	0
1500	0.01282	0.01282	0

Differentieeren van deze vergelijking naar p, levert, wanneer wij tevens rekening houden met de waarschijnlijke fout in den coëfficiënt van p:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\substack{30.00^\circ C. \\ p=1}} = 0.00000284 \pm 0.000000002 \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$$

Wanneer wij in de betrekking van GIBBS-DUHEM, geschreven in den vereenvoudigden vorm:

$$E_p - E_o = p\,(v_1 - v_2)$$

$E_p - E_o$ in Volts, p in Atmosferen en $v_1 - v_2$ in cc. uitdrukken, en tevens den herleidingsfactor 1 Liter-Atmosfeer = 101.34 Volt-coulombs in deze formule invoeren, dan volgt bij substitutie van de voor de volumeverandering gevonden waarde $-\Delta V = 2.666 + 0.08^0$ cc. (blz. 130):

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{\substack{30.00^\circ C. \\ p=1}} = \frac{101.34 \times (2.666 \pm 0.08^0) \times 10^{-3}}{96494} =$$

$$= \mathbf{0.00000280} \pm 0.00000008 \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}},$$

terwijl wij hierboven langs electromotorischen weg voor deze grootheid de waarde

$$\mathbf{0.00000284} \pm 0.000000002 \frac{\text{Volt}}{\text{Atm.}}$$

hebben vastgesteld.

Uit de zeer goede aansluiting tusschen de direct gemeten en de, met behulp van de vergelijking van GIBBS-DUHEM berekende waarde, blijkt, dat deze uitdrukking onze metingen op bevredigende wijze weergeeft.

De resultaten in dit Hoofdstuk bij het toetsen der formule van PLANCK en van die van GIBBS-DUHEM verkregen, leveren, naast het bewijs van de geldigheid dezer betrekkingen in het door ons onderzochte geval, een goede contrôle betreffende de juistheid der gevolgde meetmethoden.

SAMENVATTING.

De vergelijking van PLANCK, welke den invloed van den druk op het chemisch evenwicht beschrijft, is bij de proefondervindelijke, quantitatieve toetsing juist bevonden binnen de fouten der metingen.

Ten einde deze toetsing te kunnen uitvoeren, bepaalden wij, voor een daartoe geschikte chemische reactie:

1e. Den drukcoëfficiënt der evenwichtsconstante;

2e. De differentieele volumeverandering, met welke de omzetting per gram-aequivalent gepaard gaat.

De waarde van de evenwichtsconstante onder hoogen druk werd indirect, langs electrischen weg, vastgesteld, nadat vooraf, bij 1 Atm. druk, was gebleken, dat de op deze wijze gevonden constante overeenstemde met die, welke volgens een, speciaal voor ons systeem uitgewerkte, directe, chemisch-analytische methode was verkregen.

Bij de electrische metingen maakten wij gebruik van een galvanische combinatie, welke wij den naam „Nulelement" hebben gegeven, omdat zij bij constante temperatuur (constanten druk), afhankelijk van de concentraties der stoffen, welke bij het stroomleverend chemisch proces een rol spelen, bij verandering van druk (temperatuur) een poolwisseling kan vertoonen.

Bij het bestudeeren der poolwisseling ten gevolge van drukverandering bij gegeven temperatuur, bereikte de E.M.K. de waarde nul bij een druk, welke binnen de fouten der proef overeenkwam met dien, welke theoretisch was voorspeld.

Wij controleerden de waarden, voor de evenwichtsconstanten bij gegeven druk en verschillende temperaturen gevonden, met behulp van de vergelijking der reactie-isochoor van VAN 'T HOFF. Wij bepaalden daartoe de reactiewarmte der omzetting langs electrischen weg door toepassing van de formule van GIBBS-HELMHOLTZ. Genoemde contrôle leidde tot bevredigende resultaten.

Onze metingen leverden tevens een nieuw bewijs voor de juistheid van de betrekking van GIBBS-DUHEM, betreffende den invloed van den druk op de E.M.K. van reversibele galvanische elementen.

STELLINGEN

I.

De theoretische beschouwingen van TH. C. POULTER en C. RITCHEY, betreffende den invloed van den druk op de E. M. K. van het WESTON-normaalelement, zijn op geheel onjuiste onderstellingen gebaseerd.

Phys. Rev. [2], **39**, 816 (1932).

II.

Het, op de uitkomsten der proefnemingen van G. P. BAXTER, P. F. WEATHERILL en E. W. SCRIPTURE gegronde, internationale atoomgewicht van silicium: Si = 28.06, dient, naar aanleiding der resultaten van de onderzoekingen van O. HÖNIGSCHMID en M. STEINHEIL en van die van P. F. WEATHERILL en P. S. BRUNDAGE, te worden vervangen door: Si = 28.10.

Third Report of the Committee on Atomic Weights of the International Union of Chemistry, J. Am. Chem. Soc. **55**, 441 (1933).
G. P. BAXTER, P. F. WEATHERILL en E. W. SCRIPTURE, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **58**, 245 (1923).
O. HÖNIGSCHMID en M. STEINHEIL, Z. anorg. allgem. Chem. **41**, 101 (1924).
P. F. WEATHERILL en P. S. BRUNDAGE, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3932 (1932).

III.

De onderzoekingen van N. JERMOLENKO over de viscositeit van gelatinesolen zijn aan bedenkingen onderhevig.

Biochem. Z. **245**, 182 (1932).

IV.

De door J. VAN LOON en A. W. STEGER aangegeven structuurformule van couëpinezuur verdient de voorkeur boven die, welke door E. ROSSMANN is voorgesteld.

J. VAN LOON en A. W. STEGER, Rec. Trav. Chim. **50,** 936 (1931); **51,** 345 (1932).
E. ROSSMANN, Rec. Trav. Chim. **51,** 248 (1932).

V.

Ten onrechte trekt N. W. TAYLOR uit de resultaten van zijn röntgenografisch onderzoek naar het bestaan van een verbinding Cd_3Hg de conclusie, dat het binaire smeltdiagram Hg-Cd, zooals dit door H. C. BIJL is aangegeven, moet worden herzien.

H. C. BIJL, Diss. Amsterdam, 1901. Z. physik. Chem. **41,** 641 (1902).
N. W. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. **54,** 2713 (1932).

VI.

W. A. ROTH, R. GRAU en A. MEICHSNER komen, door berekening langs twee verschillende wegen, tot sterk uiteenloopende waarden voor de reactiewarmte van het proces:

$$(SO_2)_{gas} + (\tfrac{1}{2}\,O_2)_{gas} = (SO_3)_{vl.}$$

De, ter verklaring van dit feit, door ROTH uitgesproken onderstelling, dat de door J. THOMSEN aangegeven waarde der vormingswarmte van chloorwaterstof (22000 gr. cal.) ongeveer 1000 gr. cal. te hoog zou zijn, is onjuist.

W. A. ROTH c.s., Z. anorg. allgem. Chem. **193,** 161 (1930).
J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen II, 18 (1882).
H. VAN WARTENBERG en K. HANISCH, Z. physik. Chem. **161,** 463 (1932).
F. D. ROSSINI, Bur. Standards J. Res. **9,** 679 (1932).

VII.

De inwerking van primaire en secundaire aminen op 5.5-dibroombarbituurzuur leidt tot het ontstaan van alkyl-ammonium-5-broombarbituraten en niet tot de vorming van 5-broom-7-alkyl-amidobarbituurzuren.

DOROTHY NIGHTINGALE en A. E. SCHAEFER, J. Am. Chem. Soc. **54**, 236 (1932).
A. C. COPE, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1250 (1932).

VIII.

Bij het berekenen van röntgenogrammen, opgenomen volgens de poedermethode, maakt men in den regel alleen gebruik van de snijpunten der basislijn van de film met de DEBYE-SCHERRER-lijnen. Het is gewenscht eveneens rekening te houden met de punten van deze laatste, welke niet op de basislijn zijn gelegen.