



De metastabiliteit der stof als gevolg van dispersie : het Weston-normaalelement

<https://hdl.handle.net/1874/319858>

Ag. 192, 1934.

**DE METASTABILITEIT DER STOF
ALS GEVOLG VAN DISPERSIE
HET WESTON-NORMAALELEMENT**

J. J. VRIJLING

**BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.**

DE METASTABILITEIT DER STOF
ALS GEVOLG VAN DISPERSIE
HET WESTON-NORMAALELEMENT

PROEFSCHRIFT
TER VERVOLGENDE VAN 'N WETENSCAP
DE METASTABILITEIT DER STOF
ALS GEVOLG VAN DISPERSIE

HET WESTON-NORMAALELEMENT

JOHN EMAN VRIJLING

DE WETENSCAP
DE METASTABILITEIT DER STOF
ALS GEVOLG VAN DISPERSIE
HET WESTON-NORMAALELEMENT

INSTITUT FÜR
RECHTSLEHRE
UND VERGLEICHENDE
RECHTSLEHRE

UTRECHT
ALFRED WEGENER
BIBLIOTHEK DER

Diss. Utrecht 1934

DE METASTABILITEIT DER STOF
ALS GEVOLG VAN DISPERSIE
HET WESTON-NORMAALELEMENT

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. W. STAR BUSMANN, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
18 JUNI 1934 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JOSEPH JOHAN VRIJLING

GEBOREN TE MAASTRICHT

Drukkerij J. van Boekhoven — Utrecht — Amsterdam

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

AAN MIJN MOEDER
AAN MIEP BOEKELMAN

Een goede traditie schenkt mij de gelegenheid op deze plaats mijn dank te betuigen aan allen, die hebben bijgedragen tot mijn wetenschappelijke vorming of op andere wijze het mij mogelijk hebben gemaakt mijn studie af te sluiten met deze dissertatie.

Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, zelf hebt Gij eens gezegd: „pour faire aimer une science, il faut d'abord lui donner de l'attrait". De jaren, gedurende welke ik onder Uw leiding mocht werken, hebben mij geleerd, dat Gij deze stelregel op voortreffelijke wijze in praktijk hebt gebracht. Als Promotor hebt Gij mij de nodige leiding en de vaak meer nodige kritiek gegeven bij Uw dagelijks getoonde belangstelling in de resultaten van mijn onderzoek.

Tevens mocht ik ervaren, dat de biezondere sfeer van Uw Laboratorium mede dient te worden toegeschreven aan Uw hartelik medeleven met de persoonlijke omstandigheden van Uw leerlingen.

Voor het onschatbaar vele, dat ik al lerende van U heb mogen ontvangen, betuig ik U mijn diep gevoelde dank.

Het is mij aangenaam deze dank tevens uit te strekken tot U, Mevrouw COHEN, voor de welwillendheid, waarmede Gij mij steeds tegemoet zijt gekomen in de tijd, gedurende welke onze onderzoekingen een gemeenschappelijk terrein bestreken.

Voor het aandeel, dat Gij, Hooggeleerde KRUYT, door Uw aantrekkelijke colleges over Fasenleer en Kolloïdchemie in mijn wetenschappelijke ontwikkeling hebt gehad, voel ik mij ten zeerste aan U verplicht.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeleerde RUZICKA, Hooggeleerde KÖGL, in de overtuiging, dat het voor mijn vorming tot chemicus van zeer groot nut is geweest, dat ik door Uw theoreties en prakties onderricht de veelzijdigheid

der Organiese Chemie heb kunnen ervaren, betuig ik U mijn welgemeende dank.

Hooggeleerde DE GRAAFF, dat Gij door Uw colleges over Microbiologie mijn belangstelling hebt gewekt voor dit gebied der wetenschap, stemt mij te Uwen opzichte tot grote erkentelijkheid.

Het moge U niet verwonderen, Hooggeleerde BEYSENS, dat ik op deze plaats met grote dankbaarheid herdenk de vele lessen, welke Gij mij door Uw colleges in de Wijsbegeerte hebt medegegeven op mijn levensweg.

Zeergeleerde MOESVELD, tot U moet ik een bijzonder woord van dank richten voor de welwillende toegevendheid, waarmede Gij hebt toegestaan, dat van Uw werkkamer een steeds groter deel door mijn apparatuur werd in beslag genomen. Aan de persoonlijke omgang met U bewaar ik de aangenaamste herinneringen.

Tot het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium wil ik een woord van dank richten voor de mij vaak verleende hulp.

INHOUD

	Blz.
INLEIDING	13

HOOFDSTUK I.

DE ONTWIKKELING VAN HET WESTON-NORMAALELEMENT.

A. Algemene opmerkingen	17
B. De Cadmiumamalgamen	17
C. Het Cadmiumsulfaat	20
D. Het Mercurosulfaat	20
E. Thermodynamica van het Weston-normaal- element	27
F. Temperatuurformules	27
G. Weston-elementen van de "European Weston Co."	28

HOOFDSTUK II.

UITGANGSMATERIAAL.

A. De gebruikte Preparaten	29
B. De Bereiding van Mercurosulfaat langs ver- schillende wegen	31

HOOFDSTUK III.

Blz.

APPARATUUR EN METHODIEK.

A. De Cellen	38
B. De Thermostaat en de regeling der Temperatuur	38
C. De elektrische Meetinstrumenten	39
D. Het Schudapparaat	42
E. Het Vullen van de cellen	45

HOOFDSTUK IV.

DE ALS STANDAARDEN GEBRUIKTE NORMAALELEMENTEN	49
---	----

HOOFDSTUK V.

HET ELEKTROMOTORIES GEDRAG VAN MERCUROSULFAAT, OP VERSCHILLENDE WIJZE BEREID.

A. Preparaat E_{31} als depolarisator	52
B. Preparaat E als depolarisator	53
C. Preparaat $E_{Fl.An.}$ als depolarisator	55
D. Preparaat P_I als depolarisator	56
E. Preparaat P_{II} als depolarisator	59
F. Preparaat P_{III} als depolarisator	64
G. Preparaat $P_{P.T.R.}$ als depolarisator	65

HOOFDSTUK VI.

Blz.

INVLOED VAN DE DISPERSIEGRAAD VAN DE DEPOLARISATOR OP DE E. M. K. VAN HET WESTON-NORMAAL-ELEMENT.

A. Het Gebruik van de Porseleinen Kogeltjes	68
B. Schudproeven met preparaat P _{II}	70
C. Schudproeven met preparaat P _{III}	77
D. Schudproeven met preparaat P _{P.T.R.}	78
E. Schudproeven met preparaat P _I	79
F. Rekristallisatieproeven.	79

HOOFDSTUK VII.

BESPREKING DER RESULTATEN	82
SAMENVATTING	90
DE LITERATUUR OVER HET WESTON-NORMAAL-ELEMENT	91
REGISTER DER AUTEURSNAMEN	109

INLEIDING.

Terwijl W. JAEGER, in zijn monografie „Die Normal-elemente” (Halle 1902) een *normaalelement* definieert als een omkeerbaar, chemies systeem met konstante fasen, dat zich in evenwicht bevindt, definiëren wij met P. J. H. VAN GINNEKEN en H. R. KRUYT ¹⁾ een dergelik element als een galvaniese cel, welke is samengesteld uit twee delen, die elk afzonderlik invariante (p. t.) systemen ²⁾ van *dezelfde* componenten vormen. Wil men een dergelik normaalelement gebruiken als standaard van elektromotoriese kracht, dan moet men als eisen stellen, dat deze standaard scherp gedefinieerd kan worden, gemakkelijk reproduceerbaar is en gedurende lange tijd, liefst gedurende een aantal jaren, een konstant blijvende elektromotoriese kracht (E. M. K.) zal bezitten.

Aan deze voorwaarden wordt voldaan door het normaal-element van LATIMER CLARK ³⁾, doch beter door het Weston-normaalelement. Aan het Clark-element, dat reeds van 1874 dateert, kleeft een groot ongemak: de temperatuur-coëfficiënt van dit normaalelement, hetwelk is opgebouwd volgens het schema:

Zink-amalgaam	Bij t° verzadigde oplossing van ZnSO ₄ .7H ₂ O met vast ZnSO ₄ .7H ₂ O	Mercurio-sulfaat	Kwik
---------------	--	------------------	------

¹⁾ Z. physik. Chem. **77**, 744 (1911).

²⁾ Door deze uitdrukking „invariant (p. t.)” wordt, volgens SCHREINEMAKERS aangegeven, dat het evenwicht invariant is, wanneer druk en temperatuur konstant worden gehouden. Zie Chem. Weekblad **7**, 197 (1910) en H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre **3**, 61 Braunschweig 1911.

³⁾ Proc. Roy. Soc. London **20**, 144 (1872). Phil. Trans. **164**, 1 (1874).

bedraagt ± 1 millivolt, hetgeen vooral bij het uitvoeren van nauwkeurige metingen een groot ongerief betekent. Deze grote temperatuur-coëfficiënt was voor S. CZAPSKI aanleiding om voor te stellen het zink in de normaalelementen te vervangen door cadmium ¹⁾. Op deze basis heeft daarna EDWARD WESTON het naar hem genoemde Weston-normaalelement geconstrueerd ²⁾. Wat betreft



*Jean van der Meer
Edward Weston*

reproduceerbaarheid en konstantheid, is dit normaalelement even voortreffelijk als het Clark-element, doch de temperatuurcoëfficiënt der E. M. K. bedraagt bij het element van WESTON slechts 0.0004%, terwijl die van het

¹⁾ Wied. Ann. **21**, 235 (1884).

²⁾ U.S.A. Patent Nr. 494824, 1891.

Clark-element een 25 maal hoger waarde bereikt. Door deze goede eigenschappen van het Weston-element werd het Clark-element verdrongen door eerstgenoemde combinatie, die nog steeds als normaalelement in gebruik is.

Het Weston-normaalelement met overmaat vast cadmiumsulfaat is samengesteld volgens het schema:

Cadmium-amalgaam	Bij t° verzadigde oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ met vast $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	Mercuro-sulfaat	Kwik
------------------	---	-----------------	------

Dit normaalelement is sinds 1891 onderwerp geweest van uitgebreide studie, waarbij men zich ook heeft bezighouden met de depolarisator, het Hg_2SO_4 .

De tot dusverre verrichte onderzoekingen hebben niet tot volledige overeenstemming geleid voor zover het betreft een verklaring van het gedrag van Hg_2SO_4 als depolarisator in normaalelementen. Onder meer is de vraag naar de invloed van de korrelgrootte van het gebruikte preparaat op de E. M. K. van het Weston-element nog niet met voldoende zekerheid beantwoord. In de literatuur kan men daaromtrent zeer tegenstrijdige gegevens aantreffen.

Hg_2SO_4 kan op verschillende wijzen bereid worden en de daarbij verkregen preparaten vertonen niet steeds een overeenstemmend gedrag. Wil men beschikken over een internationaal bruikbare standaard, dan dienen ten opzichte van het Hg_2SO_4 zodanige voorschriften in acht te worden genomen, dat men, onafhankelijk van de bereidingswijze, c.p. dezelfde waarde voor de E. M. K. der met die preparaten geconstrueerde cellen vindt. Tans is de toestand nog zo, dat sommige laboratoria een grote voorkeur hebben voor preparaten, bereid langs elektrolytische weg, terwijl andere het gebruik van Hg_2SO_4 , langs zuiver chemiese weg verkregen, prefereren.

Wij hebben ons ten doel gesteld de vraag te beantwoorden of en in hoeverre verschil in dispersiegraad van het gebruikte Hg_2SO_4 , effect oefent op de E. M. K. der daarmee samengestelde elementen. Daarnaevens hebben wij getracht vast te stellen of er verschil in elektromotories gedrag bestaat tussen het langs elektrolytische weg bereide Hg_2SO_4 en de preparaten, welke langs zuiver chemiese weg waren verkregen door neerslaan uit mercuronitrat-oplossingen met behulp van H_2SO_4 .

Aleer wij overgaan tot het bespreken van de door ons gevolgde wijze van werken en van de verkregen resultaten, vatten wij in een kort overzicht de belangrijkste resultaten samen, welke bij de uitgebreide en talrijke onderzoekingen over het Weston-element in de boven vermelde richtingen zijn verkregen. Tevens geven wij aan het einde van dit proefschrift een zooveel mogelijk volledige literatuurlijst van de studies, welke nopens dit element in de loop der jaren zijn verschenen. Ook het feit, dat de bovengenoemde monografie over normaalelementen van W. JAEGER ¹⁾ dateert van 1902 en er nadien een samenvattend overzicht niet meer is verschenen, geeft ons hiertoe aanleiding.

¹⁾ W. JAEGER, Die Normalelemente. Halle a.S. 1902.

HOOFDSTUK I.

DE ONTWIKKELING VAN HET WESTON-NORMAALELEMENT.

A. *Algemene opmerkingen.*

Het door EDWARD WESTON uitgevonden cadmium-element bleek na uitgebreide onderzoekingen het best te voldoen aan de eisen, welke aan een normaalelement behoren te worden gesteld. Later zullen wij zien, dat de oorspronkelijke samenstelling van het Westonelement enige veranderingen heeft ondergaan, welke het als normaal-element nog beter geschikt hebben gemaakt.

Beschouwen wij nog eens het schema van dit element op blz. 15, dan blijkt, dat elk der samenstellende delen, het amalgaam, het cadmiumsulfaat en het mercurosulfaat onderwerp zijn geweest van uitgebreide onderzoekingen.

De verschillende kwesties, welke zich bij de studie van bovengenoemde stoffen hebben voorgedaan, zullen wij hier kort bespreken.

B. *De Cadmium-amalgamen.*

De biezondere elektromotoriese eigenschappen der cadmiumamalgame van verschillende samenstelling zijn oorzaak, dat men bij de bereiding van het amalgaam, hetwelk als anode in het normaalelement zal dienen, aan bepaalde grenzen in het cadmium-gehalte gebonden is.

Wil men de beschikking hebben over een amalgaam-elektrode, welker E.M.K. onder normale omstandigheden van druk en binnen een zo groot mogelijk temperatuur-interval onafhankelijk is van de amalgaam-samenstelling, dan dient men in de eerste plaats zorg te dragen, dat het cadmiumgehalte zodanig wordt gekozen, dat het amalgaam voor die omstandigheden van druk en temperatuur blijft binnen het heterogene gebied.

Volgens de metingen van W. JAEGER ¹⁾ vertoonden amalgamen met een cadmiumgehalte, wisselend van 5 tot 14 gew. % (som = 100) eenzelfde elektromotories gedrag. Elementen, samengesteld met een amalgaam van 14.3 gew. % cadmium gedroegen zich bij lagere temperaturen onregelmatig, zoals bleek uit de onderzoeken van ERNST COHEN ²⁾, terwijl de uitgebreide studie, welke door H. C. BIJL ³⁾ onder leiding van H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM en ERNST COHEN aan het vraagstuk der cadmiumamalgamen werd gewijd, aantoonde, dat het amalgaam met 14.3 gew. % cadmium niet bleef binnen het heterogene gebied voor het temperatuurtraject, waarin normaalelementen in de praktijk worden gebruikt.

De door BIJL verkregen resultaten werden bevestigd door F. E. SMITH ⁴⁾, terwijl ook de conclusies, waartoe A. L. TH. MOESVELD en WA. A. T. DE MEESTER ⁵⁾, R. F. MEHL en CH. S. BARRETT ⁶⁾ en CH. E. TEETER ⁷⁾ komen op grond van hunne onderzoeken, in volkomen overeenstemming zijn met het onderzoek van BIJL.

¹⁾ Wied. Ann. **65**, 106 (1898).

²⁾ Z. physik. Chem. **34**, 621 (1900); ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Z. physik. Chem. **65**, 359 (1909); **72**, 84 (1910).

³⁾ Diss. Amsterdam 1901, Z. physik. Chem. **41**, 641 (1902).

⁴⁾ Collected Researches. National physical Laboratory **6**, 137 (1910), Phil. Mag. [6] **19**, 250 (1910).

⁵⁾ Z. physik. Chem. **130**, 146 (1927).

⁶⁾ American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Technical Publication Nr. 225, 1929; J. Am. Chem. Soc. **50**, 381 (1928).

⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. **53**, 3927 (1931).

De "International Conference", gehouden te Londen in 1908, had het gebruik van het reeds vroeger door A. DEARLOVE ¹⁾ aanbevolen amalgaam met 12.5 gew. % cadmium, voorgeschreven; de verdere studie van het vraagstuk bracht echter aan het licht, dat ook tegen het gebruik van 12.5 gew. % cadmium bezwaren bestaan ²⁾. Zo is geleidelik de toestand ontstaan, dat men ging afwijken van de door bovengenoemde conferentie gegeven voorschriften, door het in gebruik nemen van amalgaamen met 10 gew. % cadmium. Men vindt dan ook in de publicaties van de verschillende staatsinstituten naast elkaar het 10 en het 12.5 gew. % amalgaam vermeld, ja, in de zitting van het „Comité consultatif d'Electricité et de Photométrie" ³⁾, in 1933 te Parijs gehouden, werd na een pleidooi van ERNST COHEN voor het gebruik van het 10 gew. % amalgaam door den vertegenwoordiger van het National Physical Laboratory te Londen zelfs medegedeeld, dat dit Laboratorium zich door de beslissingen van 1908 niet gebonden achtte en dat dit Instituut het 10% amalgaam gebruikte, benevens aangezuurde elektrolyt.

Het spreekt vanzelf, dat een dergelijke toestand, waarbij men zich niet houdt aan de internationaal vastgestelde voorschriften, niet bevorderlijk kan zijn voor de eenheid, welke uiteraard moet heersen bij het construeren van een internationale standaard. Daarom wekt het bevreemding, dat tot dusverre het voorstel, hetwelk F. E. SMITH ⁴⁾ reeds deed in 1910 om over te gaan tot het *uitsluitend* gebruik van het amalgaam met 10 gew. % cadmium tot op heden nog niet algemeen is overgenomen.

¹⁾ Electrician **31**, 645 (1893).

²⁾ ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Z.physik. Chem. **34**, 621 (1900); **65**, 359 (1909); **72**, 84 (1910).

³⁾ Rapport et Procès-Verbaux des séances du Comité international des Poids et Mesures, Paris 1933, pag. 57.

⁴⁾ Proc. Phys. Soc. London **22**, 139 (1910).

C. *Het Cadmiumsulfaat.*

Over het cadmiumsulfaat, hetwelk in oplossing en als vast zout ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$) aanwezig is in het normaal-element van WESTON, worde slechts het volgende opgemerkt:

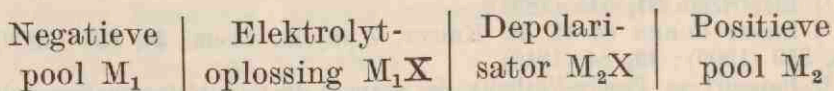
De boven reeds besproken „onregelmatigheden” van normaalelementen met 14.3 gew. % cadmium-amalgaam, deden de vraag opkomen of wellicht het $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ een overgangspunt zou bezitten bij een temperatuur, liggende beneden 20°C .

Uit de onderzoeken ¹⁾, verricht ter beantwoording van deze vraag bleek, dat $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ binnen het temperatuurtraject van 0°C . tot 40°C ., een overgangspunt niet bezit.

D. *Het Mercurosulfaat.*

Daar wij ons in deze dissertatie meer in het bijzonder bezig zullen houden met het mercurosulfaat, menen wij goed te doen, de weinige regels, welke W. JAEGER in zijn monografie wijdt aan deze depolarisator, uit te breiden tot een meer in bijzonderheden gaand overzicht.

De afscheiding van waterstof aan de positieve elektrode van een element, kan behalve door oxydatie (LECLANCHÉ- en BUNSEN-elementen), ook vermeden worden door de positieve elektrode te omgeven met een zout, waaruit bij stroomdoorgang het metaal-ion der elektrode zelf wordt neergeslagen. Het algemene schema voor een omkeerbaar galvanies element zal dan de hieronder aangegeven vorm hebben:



¹⁾ Zie literatuurlijst blz. 96.

waarbij wij nog moeten opmerken, dat zowel de elektrolyt als de depolarisator als vast zout in overmaat aanwezig moeten zijn.

Indien de depolarisator een oplosbaar zout is, dan dienen elektrolyt-oplossing en depolarisator-oplossing van elkaar gescheiden te zijn (poreuze pot). Dit brengt echter mede, dat het chemies evenwicht, hetwelk bepalend is voor de konstante waarde der E.M.K., pas dan zal intreden, wanneer de beide oplossingen volkomen in elkaar gediffundeerd zullen zijn. Daar de E.M.K. echter met het voortschrijden van de diffusie voortdurend veranderen zal, kan bij een dergelijke samenstelling niet sprake zijn van een normaalelement. Na deze inleiding zal het zonder meer duidelijk zijn, dat men als ideale depolarisator dient te beschouwen een onoplosbaar zout, hetwelk tevens in voldoende mate de stroom geleidt. De eigenschappen: volkomen onoplosbaarheid en goede stroomgeleiding gaan echter niet samen: dientengevolge zal men zijn toevlucht moeten nemen tot een moeilijk oplosbare verbinding. Als zodanig voerde CLARK ¹⁾ het Hg_2SO_4 in, dat aan vele der gestelde eisen bleek te voldoen.

Dat toepassing van Hg_2SO_4 niet onmiddellijk leidde tot een ideaal normaalelement, werd duidelijk na de onderzoekingen van Lord RAYLEIGH ²⁾ en van K. KAHLE ³⁾ aan Clark-elementen en van W. JAEGER en ST. LINDECK ⁴⁾ aan Weston-elementen. Zij konden aantonen, dat preparaten Hg_2SO_4 , welke op verschillende wijzen bereid waren, afwijkingen van 0.0002 Volt konden teweeg brengen.

De meest voor de hand liggende bereidingswijze is wel die, waarbij men, gebruik makend van de geringe oplos-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London **20**, 144 (1872).

²⁾ Phil. Trans. **175**, 412 (1884); **176**, 781 (1885).

³⁾ Wied. Ann. **51**, 174 (1894).

⁴⁾ Z. Instrumentenk. **21**, 33 (1901).

baarheid van Hg_2SO_4 , dit neerslaat uit een oplossing van mercuronitrat door toevoegen van een oplosbaar sulfaat of van H_2SO_4 . Men verkrijgt dan een kristallijn preparaat, hetwelk echter als zout van een zwakke base en een sterk zuur de neiging vertoont zich hydrolytisch te splitsen wanneer het zuur of andere oplosbare bijmengsels door uitwassen verwijderd worden ¹⁾.

G. A. HULETT ²⁾ heeft een onderzoek ingesteld naar de invloed van de bereidingswijze van Hg_2SO_4 op de E.M.K. van Weston-elementen en vond verschillen, die zelfs tot 0.001 Volt bedroegen. Om nu een zo zuiver mogelijk preparaat te verkrijgen, ontwierp hij een bereidingswijze langs elektrolytische weg ³⁾, op welke bijzonderheden wij later terugkomen.

Hier volstaan wij met de mededeling, dat bij deze wijze van werken de aanwezigheid van vreemde stoffen uitgesloten was en men een uitstekend bruikbare depolarisator verkreeg, hetgeen, zoals later bleek, mede toegeschreven moet worden aan de aanwezigheid van fijn verdeeld kwik in het mercurosulfaat.

Uit zijn proeven meent HULETT te moeten besluiten tot het optreden van hydrolytische splitsing van Hg_2SO_4 door de als elektrolyt gebruikte oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$. Het materiaal, dat HULETT bijeen bracht tot staving van zijn opvattingen betreffende deze hydrolytische splitsing gaf aanleiding tot kritiek van verschillende zijden ⁴⁾. Ook bleken zijn conclusies niet te passen in het kader van desbetreffende fasantheoretische beschouwingen ⁵⁾.

¹⁾ G. GOUY, Compt. Rend. **130**, 1399 (1900).

²⁾ Z.physik. Chem. **49**, 483 (1904).

³⁾ Onafhankelijk van HULETT ontworpen door F. A. WOLFF, Trans. Am. Electrochem. Soc. **5**, 49 (1904).

⁴⁾ H. v. STEINWEHR, Z. Instrumentenk. **25**, 205 (1905).

⁵⁾ P. J. H. v. GINNEKEN, Diss. Utrecht 1910.

P. J. H. v. GINNEKEN en H. R. KRUYT, Z.physik. Chem. **77**, 744 (1911).

Niettegenstaande de vele onderzoekingen, welke in de afgelopen jaren op dit gebied werden verricht, is het tot dusverre nog niet gelukt, de vragen, welke zich hier hebben voorgedaan, voldoende tot oplossing te brengen.

Wel staat vast, dat de aanwezigheid van basies mercurosulfaat, $\text{Hg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Hg}_2\text{SO}_4$, de E.M.K. van het Weston-element ongunstig beïnvloedt en wel in die zin, dat de E.M.K. met de tijd afneemt, hetgeen zo ver kan gaan, dat het element als standaard onbruikbaar wordt.

Een andere weg is ingeslagen toen uit de onderzoekingen van G. A. HULETT ¹⁾ over de invloed van H_2SO_4 op het gedrag van Hg_2SO_4 geconcludeerd moest worden, dat het mogelijk was vele „onregelmatigheden” van het Weston-element te vermijden, wanneer de elektrolyt-oplossing zwak zuur werd gemaakt met H_2SO_4 . Behalve dat daardoor hydrolyse werd tegengegaan, werd ook een sneller bereiken van het temperatuurevenwicht verkregen. Tegenover deze voordelen staat, dat men nog niet ten volle gerechtigd is om de resultaten, verkregen met zwavelzuurhoudende elementen in discussie te brengen bij de bespreking van internationale standaardelementen, aangezien door de conferentie van 1908, een *neutrale* cadmiumsulfaat-oplossing is voorgeschreven ²⁾. Naar onze mening wegen de argumenten om over te gaan tot het invoeren van „zure” Weston-elementen nog niet voldoende zwaar.

H. v. STEINWEHR ³⁾ is de eerste geweest, die de aandacht heeft gevestigd op de mogelijke invloed der korrelgrootte van de depolarisator op de E.M.K. van het Weston-element.

W. THOMSON ⁴⁾ heeft afgeleid, dat de dampdruk p van

¹⁾ Phys. Rev. **25**, 16 (1907).

²⁾ Report of the International Conference on Electrical Units and Standards London 1908.

³⁾ Z. Instrumentenk. **25**, 205 (1905).

⁴⁾ Phil. Mag. [4] **42**, 448 (1881).

kleine vloeistofdruppeltjes hoger is dan die van grotere. Voor dit verschijnsel geldt de betrekking:

$$\frac{dp}{dr} = - \frac{k}{r^2}$$

waarin r de straal van het druppeltje en k een konstante zijn.

Analoge beschouwingen heeft WILH. OSTWALD toegepast op de oplosbaarheid van vaste stoffen ¹⁾, terwijl vooral G. A. HULETT ²⁾ aan verschillende zouten kon waarnemen, dat er verband bestond tussen korrelgrootte en oplosbaarheid.

Gedurende de laatste jaren is dit vraagstuk ook bestudeerd door verschillende onderzoekers in het VAN 'T HOFF-Laboratorium ³⁾.

Het lag dus voor de hand, dat ook bij Hg_2SO_4 aan een dergelijke afhankelijkheid behoorde te worden gedacht.

V. STEINWEHR constateert aan zijn preparaten, dat verschillen in de graad van dispersie variaties van de E.M.K. kunnen veroorzaken tot een bedrag van 0.7 tot 0.8 millivolt. Te grote waarde mogen wij echter niet hechten aan dit onderzoek, daar de weinig uitgebreide proefnemingen van V. STEINWEHR verricht werden met preparaten uit de handel.

G. A. HULETT merkt op, dat een aan verschil in dispersiegraad toe te schrijven E.M.K.-effekt niet kon worden aangetoond aan preparaten, welke langs elektrolytische weg waren bereid ⁴⁾.

P. JANET en R. JOUAUST constateren na uitgebreide proeven „nous n'avons au cours de ces recherches, con-

¹⁾ Z.physik. Chem. **34**, 495 (1900).

²⁾ Z.physik. Chem. **37**, 385 (1901).

³⁾ ERNST COHEN en C. THÖNNESSEN, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **35**, 441, 798 (1932); H. GOEDHART, Diss. Utrecht 1932; P. H. J. SIMONIS, Diss. Utrecht 1932; ERNST COHEN en W. A. T. COHEN—DE MEESTER, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **37**, 270 (1934).

⁴⁾ Phys. Rev. **22**, 321 (1906).

staté aucune anomalie qui puisse être mise sur l'influence de la grosseur des grains''¹⁾). In verband met hunne opmerking, dat men een homogeen dispers preparaat kan verkrijgen door het Hg_2SO_4 te onderwerpen aan enkele temperatuursveranderingen, merken wij op, dat de door v. STEINWEHR waargenomen variaties van de E.M.K. zich gedurende enkele jaren handhaafden en entproeven niet tot de verlangde resultaten voerden. Bij de bespreking van onze eigen resultaten zullen wij in de gelegenheid zijn hierop terug te komen.

F. E. SMITH²⁾ bestudeert het gedrag van een viertal preparaten, op verschillende wijzen bereid en besluit: "the mode of manufacture of the mercurous sulfate is immaterial, provided that certain conditions are observed". Uit zijn proeven omtrent de invloed van de korrelgrootte kunnen vaststaande conclusies niet getrokken worden. Opmerkelijk is, dat een zeer grofdispers preparaat een hoge E.M.K. veroorzaakt; SMITH wil dit toeschrijven aan verontreinigingen.

W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY³⁾ vinden, dat verschillen in de korrelgrootte van de depolarisator aanleiding geven tot een variatie in E.M.K. van 0.1 millivolt, terwijl uit hunne onderzoeken tevens blijkt, dat fijndispers Hg_2SO_4 een gunstige invloed oefent op de snelheid, waarmee het elektromotories evenwicht wordt bereikt (geringe hysteresis).

Positieve resultaten worden ook vermeld door M. F. MALIKOV en A. C. KOLOSSOV⁴⁾, die door poederen van hun preparaat een verhoging der E.M.K. van ± 0.07 millivolt waarnemen. De waarden, door hen vermeld, berusten echter op metingen, aan slechts twee cellen verricht.

¹⁾ Travaux du Laboratoire Central d'Électricité Paris 1908, blz. 40.

²⁾ Phil. Trans. **207**, 393 (1908).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. **46**, 104 (1924); J. optical. Soc. Am. **9**, 65 (1924).

⁴⁾ Chambre centrale des poids et mesures de l'U.R.S.S. No. 60, 1928, blz. 15.

R. B. ELLIOTT en G. A. HULETT¹⁾ onderzochten preparaten van verschillende dispersiegraad en vonden bevestigd, dat grofkristallijne produkten, in tegenstelling met de verwachting, een hogere E.M.K. kunnen leveren, dan fijnverdeelde preparaten. Hiervoor zou wellicht een verklaring te vinden zijn in het feit, dat het niet uitgesloten behoeft te zijn, dat grote kristallen vreemde bijmengsels ingesloten houden. Genoemde auteurs wijzen ook op de mogelijkheid, dat men bij de verklaring van de biezonder gunstige eigenschappen van de langs elektrolytische weg verkregen preparaten, een grote rol moet toekennen aan het fijnverdeelde kwik, dat tengevolge van de bereiding in die preparaten aanwezig is. Men zou dus, behalve met de korrelgrootte van de gebruikte depolarisator, ook rekening dienen te houden met het elektromotories gedrag van het meer of minder fijnverdeelde kwik, dat in die depolarisator aanwezig is. Wij raken hier een afzonderlik vraagstuk aan, hetwelk, niettegenstaande zijn belangrijkheid, tot dusverre nog niet voldoende theoreties en experimenteel is onderzocht²⁾.

De experimenten van ELLIOTT en HULETT³⁾, waarbij zij in kristallijn Hg_2SO_4 , door reductie met SO_2 -houdend H_2SO_4 , fijn verdeeld kwik deden ontstaan, moeten naar onze mening met grote voorzichtigheid worden beoordeeld. De door hen opgegeven metingen lopen over een zeer kort tijdsverloop, terwijl uit andere onderzoekingen gebleken is, dat men aan metingen van de E.M.K., verricht gedurende de eerste maand na het samenstellen der elementen, definitieve waarde niet mag toekennen.

Wij stellen ons voor op enige der kort vermelde problemen terug te komen na de bespreking van de bij ons eigen onderzoek verkregen resultaten.

¹⁾ J. Phys. Chem. **36**, 2083 (1932).

²⁾ Zie: W. NERNST. Z. physik. Chem. **2**, 23 (1888).

³⁾ J. Phys. Chem. **37**, 489 (1933).

E. Thermodynamica van het Weston-element.

Als omkeerbaar galvanies systeem is het Weston-element ook van thermodynamies standpunt onderzocht. Daar de uitkomsten van de desbetreffende onderzoekingen niet in rechtstreeks verband staan met het onderwerp van deze dissertatie, zien wij van bespreking af en verwijzen naar de literatuurlijst.

F. Temperatuurformules.

Omtrent de verandering van de E.M.K. van het Weston-normaalelement met de temperatuur, kunnen wij kort zijn.

In 1896 is in de Phys. Techn. Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin door W. JAEGER en R. WACHSMUTH ¹⁾ uit hunne waarnemingen aan elementen met 12.5 gew. % amalgaam, de volgende temperatuurformule afgeleid:

$$E_t = E_{20} - 3.8 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 6.5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2.$$

Volgens ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN ²⁾ wordt het verband tussen E.M.K. en temperatuur beter benaderd door de temperatuurformule van F. A. WOLFF ³⁾.

$$E_t = E_{20} - 4.075 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 9.444 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 + 9.8 \cdot 10^{-9} (t - 20)^3.$$

De in 1908 te Londen gehouden conferentie, heeft als temperatuurformule gegeven:

$$E_t = E_{20} - 4.06 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 9.5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8} (t - 20)^3.$$

Deze laatste behoort dus officieel nog steeds als de internationaal geldige te worden beschouwd.

¹⁾ Wied. Ann. **59**, 575 (1896).

²⁾ Z. physik. Chem. **89**, 287 (1915).

³⁾ Bur. Standards, Bull. **5**, 309 (1908).

G. Weston-elementen van de "European Weston Co."

Wij moeten deze elementen afzonderlijk vermelden, daar zij in zoverre van de gebruikelijke samenstelling afwijken, als daarin als elektrolytoplossing aanwezig is een oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, welke bij 4°C . verzadigd is.

Dat een dergelijk element, niettegenstaande het op de naam van normaalelement niet aanspraak mag maken, in de praktijk toch als zodanig gebruikt wordt, dient toegeschreven te worden aan zijn verwaarloosbaar kleine temperatuur-coëfficiënt.

Aan deze zogenaamde „onverzadigde” Weston-elementen kleven als nadelen, dat de samenstelling ervan, speciaal die van de cadmiumsulfaatoplossing, met de uiterste zorg moet geschieden en dat bovendien de E.M.K. van deze elementen niet gedurende voldoende lange tijd konstant blijft.

Ten slotte merken wij op, dat wij onbesproken hebben gelaten: de binnenweerstand van de normaalelementen, de verschillende vormen van „transportabele” elementen, de absolute bepaling der E.M.K. van het behandelde element, alsmede enkele andere van ondergeschikt belang geachte problemen. De uitgebreidheid van de literatuur op dit gebied vraagt om behandeling in de vorm van een monografie, welke ten zeerste gewenst zou zijn, ware het niet, dat wij het beter achten, dat voordien de „International Conference” zich uitspreekt in nieuwe voorschriften omtrent samenstelling en gebruik der normaaleenheden en elektrische standaarden. De in 1908 gegeven regels moeten heden geacht worden niet meer overeen te stemmen met de sindsdien verkregen wetenschappelijke resultaten.

HOOFDSTUK II.

UITGANGSMATERIAAL.

A. De gebruikte preparaten.

Kwik.

Het produkt, afkomstig uit de groothandel werd behandeld met verdund salpeterzuur en vervolgens twee maal gedestilleerd onder verminderde druk ¹⁾.

Cadmium.

Voor het bereiden van het cadmiumamalgaam gebruikten wij Cadmium „KAHLBAUM”; analyses van dit preparaat hadden uitgewezen, dat het vreemde metalen niet bevatte ²⁾.

Cadmium-amalgaam.

Het door ons gebezigde amalgaam had een cadmiumgehalte van 10 gew. %. Het werd verkregen door dubbelgedestilleerd kwik en fijngeknipt cadmiumband, in de verhouding van 9 gew. delen kwik en 1 gew. deel cadmium, samen te smelten. Verwarming op een waterbad van 100° C. was voldoende om een homogene vloeibare smelt te verkrijgen.

¹⁾ G. A. HULETT, Z.physik. Chem. **33**, 611 (1900).

²⁾ F. MYLIUS en R. FUNK, Z.anorg. allgem. Chem. **13**, 158 (1897).

Zink.

Een produkt in poedervorm „Zincum puriss. pulv. p.a.” bleek na onderzoek ijzer en lood niet te bevatten ¹⁾).

Cadmiumsulfaat.

„Cadmiumsulfat, zur Analyse, mit Garantieschein” was afkomstig van SCHERING-KAHLBAUM, Berlijn.

Dit preparaat was in het VAN 'T HOFF-Laboratorium sedert jaren in gebruik voor het samenstellen van normaalelementen. Wij hebben volstaan met regelmatig te controleren of de oplossing in water neutrale reactie vertoonde. De ontvangen voorraad werd door middel van een perkamenten zeef gescheiden in kristallen van ± 5 mm en fijnere deeltjes. De grote doorzichtige kristallen bezigden wij als „Bodenkörper” in de Weston-elementen, de fijnere kristalletjes en het poeder voor de bereiding van de elektrolyt-oplossing.

Zinksulfaat.

Dit zout „Zincum sulfuricum KAHLBAUM pro analyse” werd door ons een maal uit water omgekristalliseerd. Uit de heldere oplossing verkregen wij door verdampen bij kamertemperatuur grote heldere kristallen van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Mercuronitraat.

Voor de bereiding van mercuronitraat gingen wij als volgt te werk: 2 kg gedestilleerd kwik (zie blz. 29) werden in een grote porseleinen schaal overgoten met matig ver-

¹⁾ MERCK, Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. 4e Aufl. Darmstadt 1931, blz. 334.

dund zuiver salpeterzuur (1 vol. HNO_3 op 2 vol. H_2O). Het mengsel hielden wij met behulp van een waterbad op $\pm 70^\circ \text{C}$., totdat nog slechts een gering gedeelte van het kwik onopgelost was gebleven.

Na afkoelen kristalliseerde een grote hoeveelheid nitraat. Het zout vertoonde echter hier en daar geelgekleurde vlekken: wij hebben daarom de kristal massa door zachte verwarming opnieuw opgelost, de verkregen heldere oplossing afgeschonken en haar boven kwik in het donker laten kristalliseren.

Het nu helderwitte, kristallijne produkt bevrijdden wij door scherp afzuigen van de moederloog, droogden het in dunne lagen tussen filtreerpapier en bewaarden de kristallen tenslotte in bruine flessen.

Ter controle op eventueel aanwezig mercuri-zout werd ± 1 g opgelost in 5 cc. water, waaraan enkele druppels geconcentreerd salpeterzuur waren toegevoegd. Na verdunnen met 15 cc. water, voegden wij overmaat van verdund zoutzuur toe en filtreerden. In het filtraat ontstond met zwavelwaterstof slechts een geringe troebeling ¹⁾.

B. De bereiding van mercurosulfaat langs verschillende wegen.

1. In de laboratoriumvoorraad bevond zich een preparaat, in 1931 bereid volgens de hieronder (zie onder 2) nader te beschrijven methode. Het was toentertijd gebruikt voor het samenstellen van Weston-elementen en sindsdien onder een verzadigde oplossing van cadmiumsulfaat bewaard.

2. Voor het bereiden van Hg_2SO_4 langs elektrolytische weg volgden wij het voorschrift van G. A. HULETT ²⁾.

¹⁾ MERCK, Prüfung der chemische Reagentien auf Reinheit. 4e Aufl. Darmstadt 1931, blz. 293.

²⁾ Z.physik. Chem. **49**, 483 (1904). Zie ook de noot op blz. 22.

In Fig. 1 geven wij een afbeelding van het gebezigde apparaat. In het dikwandige glazen vat A (hoog 16 cm, wijd 12 cm) wordt dubbelgedestilleerd kwik gebracht tot een hoogte van 2 cm; vervolgens vult men het vat verder met verdund zwavelzuur (1 vol. H_2SO_4 op 6 vol. H_2O).

De platinadraad D, welke als anode diende, was ingesmolten in een lange glazen buis ten einde het contact tussen anode en badvloeistof te vermijden. Het platinablikje E, dat een oppervlak van $\pm 8 \text{ cm}^2$ heeft, fungeert als kathode. Door middel van een heteluchtmotor wordt de roerder BCS met een snelheid van ± 150 toeren per

minuut gedreven door en over het kwikoppervlak. Om een behoorlijke werking te verkrijgen is de glazen roerder samengesteld uit de horizontaal verlopende staaf CC, welke rakelings over het kwikoppervlak draait, terwijl de twee glazen schoepjes SS zorg dragen, dat ook de kwikmassa in voldoende mate in beweging wordt gehouden.

Het is nodig van een dusdanig geconstrueerde roerder gebruik te maken, om te voorkomen, dat in de loop der elektrolyse de stroom onderbroken zou worden door afzetting van Hg_2SO_4 op het anodeoppervlak.

Nadat de glazen plaat HH, welke van de nodige doorboringen was voorzien, was aangebracht, bekleedden wij het gehele apparaat met zwart papier, ten einde inwerking

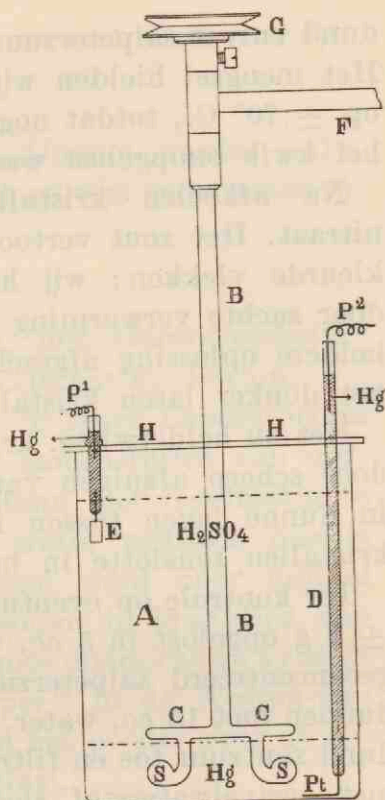


Fig. 1.

van licht op het gevormde Hg_2SO_4 te beletten. Wij elektrolyseerden met een stroomsterkte van 2.5 tot 3 ampère. Zodra de gewenste hoeveelheid Hg_2SO_4 zich afgescheiden had, werd de stroom afgebroken; de roerder lieten wij echter gedurende de daaropvolgende 12 tot 15 uren door-draaien.

Daarna werd het Hg_2SO_4 samen met de badvloeistof overgeheveld en overgebracht in een trechter, welke als bodem een JENA-glasfilter Nr. 3 heeft. Met behulp van de waterstraalluchtpomp zuigt men het verdunde zwavelzuur scherp af. Nadat de binnenzijde van de trechter met een stukje filtreerpapier bevrijd was van eventueel achtergebleven druppeltjes zuur, roerde men de massa in de trechter aan met enkele cc. van een bij kamertemperatuur verzadigde cadmiumsulfaat-oplossing. Deze wasvloeistof werd weer afgezogen en vervangen door verse oplossing. Dit aanroeren met cadmiumsulfaat-oplossing en daaropvolgend afzuigen werd zo lang herhaald, totdat de doorlopende wasvloeistof met Congo-rood niet meer zuur reageerde ¹⁾. Bij het wegzuigen van de wasvloeistof vermeed men het doorzuigen van lucht zooveel mogelijk. Uit de trechter brachten wij het preparaat in nog vochtige toestand over in een flesje, schonken er cadmiumsulfaat-oplossing op en bewaarden het flesje in het donker.

3. Voor de bereiding van mercurosulfaat (vrij van metallies kwik) door neerslaan van mercuronitrat met behulp van zwavelzuur gingen wij als volgt te werk: in een bekerglas van 2 liter inhoud bevond zich 1 liter verdund H_2SO_4 (1 vol. H_2SO_4 op 6 vol. H_2O). De hierboven, onder 2, geschetste roerder werd aangebracht, terwijl boven het vloeistofoppervlak de capillair uitgetrokken punt van een druppeltrechter uitmondde. Het bekerglas bedekte men met glasplaten en omgaf het gehele toestel

¹⁾ Het uitwassen met absolute alcohol, zoals aangegeven wordt in het oorspronkelijk voorschrift, lieten wij achterwege.

met zwart papier. Nadat de roerder in snelle beweging gebracht was, deden wij met behulp van de druppeltrechter zeer langzaam 500 cc. mercuronitrat-oplossing toe-druppelen (5 druppels per sekonde). De gebruikte oplossing van mercuronitrat hadden wij verkregen door 350 g daarvan te brengen in 500 cc. water, waaraan 10 cc. geconcentreerd zuiver HNO_3 was toegevoegd.

De verhoudingen der verschillende stoffen waren bij deze bereidingswijze zodanig gekozen, dat de zwavelzuur-concentratie bij het einde van de proef nog steeds groter was dan 1 molair ¹⁾.

Nadat de totale hoeveelheid mercuronitrat-oplossing was toegevoegd, deden wij de roerder nog gedurende enkele uren doordraaien. De verdere verwerking van het aldus verkregen preparaat verliep geheel op dezelfde wijze als wij onder 2. (blz. 31) aangegeven hebben bij het langs elektrische weg bereide produkt.

4. De bereidingswijze onder 3. hebben wij op een later tijdstip onder zoveel mogelijk dezelfde omstandigheden herhaald.

5. Een zeer grofdispers preparaat werd verkregen volgens het voorschrift, gegeven door H. v. STEINWEHR ²⁾. Op een waterbad, welks temperatuur wij gedurende de gehele proef handhaafden (100°C.), bevond zich een ruim bekeerglas, inhoudende 400 cc. matig verdund zwavelzuur (1 vol. H_2SO_4 op 3 vol. H_2O). Door middel van een buret, welke boven het bekeerglas was aangebracht, deden wij uiterst langzaam de mercuronitrat-oplossing toedruppelen (± 30 druppels per minuut). Bij deze proef, welke ter vermijding van lichtinvloeden, in de donkere avonden is verricht, werd niet geroerd. Het duidelijk grof kristallijne produkt bewaarden wij na uitwassen op de reeds vermelde wijze.

¹⁾ G. A. HULETT, Z.physik. Chem. **49**, 496 (1904).

²⁾ Z. Instrumentenk. **25**, 207 (1905).

6. G. A. HULETT ¹⁾ heeft, behalve de onder 2. gezegde methode, nog een andere wijze aangegeven om door middel van elektrolyse, mercurosulfaat te bereiden. Aangezien hij het elektromotories gedrag van het langs die weg verkregen preparaat niet nader beschrijft, besloten wij deze wijze van bereiding te herhalen, ten einde aldus in staat te zijn zelf een oordeel uit te spreken over de waarde van het daarbij verkregen produkt.

In Fig. 2 hebben wij de gezegde opstelling weergegeven. De steel van een ruime trechter (diameter 8 cm) werd uitgetrokken in een lange fijne capillair, welker doorsnede zodanig was gekozen, dat 10 cc. kwik ongeveer 5 minuten nodig hadden om uit te vloeien.

Deze trechter B werd aangebracht boven het bekglas A (inhoud 1 liter), dat voor de helft gevuld was met verdund zwavelzuur (1 vol. H_2SO_4 op 6 vol. H_2O).

Het uiteinde van de capillair C moet zich juist beneden de vloeistofspiegel bevinden. In het zwavelzuur werd het platina-spiraaltje P^2 gehangen, dat als kathode diende, terwijl als anode een dergelijk spiraaltje P^1 in de trechter werd aangebracht.

Nadat de trechter gevuld was met dubbel gedestilleerd kwik, werd een stroom van 2 ampère doorgeleid. Het

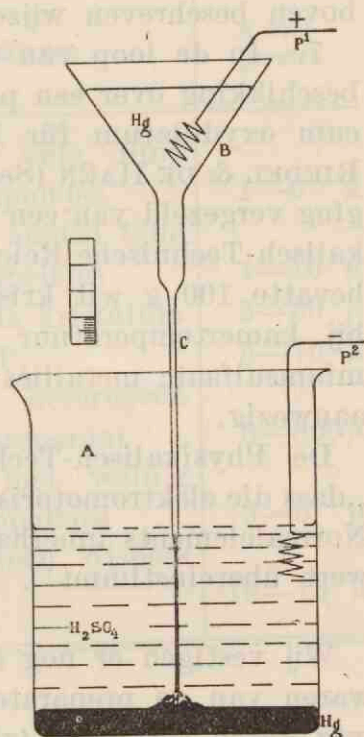


Fig. 2.

¹⁾ Phys. Rev. **32**, 263 (1911).

kwik stroomt dan als een fijne grijze draad uit de capillair ("Flowing Anode Method" van HULETT). Nadat een voldoende hoeveelheid Hg_2SO_4 was ontstaan, brak men de stroom af. De vloeistof werd met zoveel mogelijk Hg_2SO_4 afgeheveld van het kwik; door herhaald decanteren met verdund H_2SO_4 kon dan de scheiding tussen Hg en Hg_2SO_4 bewerkstelligd worden. Bij deze wijze van werken verkregen wij een vrijwel wit preparaat; het werd op de boven beschreven wijze uitgewassen en bewaard.

7. In de loop van ons onderzoek kregen wij ook de beschikking over een preparaat: „Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum für Normalelemente" afkomstig van RIEDEL & DE HAËN (Seelze bei Hannover). Dit preparaat ging vergezeld van een „Prüfungsschein" van de Physikalisch-Technische Reichsanstalt ¹⁾. Het verzegelde flesje bevatte 100 g wit kristallijn mercurosulfaat onder een bij kamertemperatuur verzadigde oplossing van cadmiumsulfaat; metallies kwik was in het preparaat niet aanwezig.

De Physikalisch-Technische Reichsanstalt geeft op: „dass die elektromotorische Kraft des damit hergestellten Normalelements innerhalb ± 0.0001 Volt mit dem Sollwert übereinstimmt".

Wij vestigen er nog de aandacht op, dat bij het bewaren van de preparaten, welke langs zuiver chemiese weg waren verkregen (zie hierboven onder 3, 4, 5 en 7), kwik niet werd toegevoegd.

Van alle preparaten mercurosulfaat, welke wij gebruikt hebben bij het samenstellen van Weston- of andere elementen, bepaalden wij met behulp van een vooraf geijkte oculairmicrometer de korrelgrootte. De resultaten van deze microscopiese metingen hebben wij samen-

¹⁾ Zu P. T. R. 11 ⁵⁵⁷/₃₃ (E.). Zie ook: E. WARBURG, Z. Instrumentenk. 34, 183 (1914).

gevat in Tabel 1. Bij de hieronder volgende bespreking van de resultaten onzer metingen, zullen wij, ten einde herhaalde lange omschrijvingen te vermijden, de gebruikte preparaten kortweg aanduiden met de notaties, welke in de tweede kolom zijn gegeven.

Tabel 1.

Preparaat beschreven onder	Wordt voortaan aan- geduid als	Opmerkingen	Korrel- grootte
1	E ₃₁	grijs, met vele fijne kwikdruppeltjes	1—6 μ
2	E	grijs, groot aantal fijne kwikdruppeltjes	1—10 μ
3	P _I	wit, duidelijk kristallijn	5—60 μ
4	P _{II}	gelijk aan P _I	5—70 μ
5	P _{III}	wit, zeer heterogeen dispers preparaat	3—800 μ
6	E _{Fl.An.}	lichtgrijs, met weinig kwikdruppeltjes	3—5 μ
7	P _{P.T.R.}	wit homogeen dispers produkt	10—15 μ

HOOFDSTUK III.

APPARATUUR EN METHODIEK.

A. De Cellen.

Onze cellen hadden het in Fig. 3 weergegeven gebruikelijke H-model; de benen waren aan het ondereinde afgesloten door ingesmolten email-glas, waardoorheen platina draadjes waren gesmolten. Aan de binnenzijde waren deze draadjes tot spiraaltjes gewonden.

De horizontale verbinding A deden wij zoo laag mogelijk aanbrengen om daardoor de binnenweerstand der gevulde elementen binnen redelijke grenzen te houden.

In verband met de gereproduceerde figuur moeten wij nog opmerken, dat de benen van de cellen, wanneer wij deze van de glasblazer ontvingen, even lang waren als de capillairen EE.

B. De Thermostaat en de regeling der Temperatuur.

Ten einde de cellen op konstante temperatuur te houden, maakten wij gebruik van een drietal thermostaten, bestaande uit ronde koperen bakken, welke ± 30 liter water konden bevatten. In elke thermostaat was aangebracht

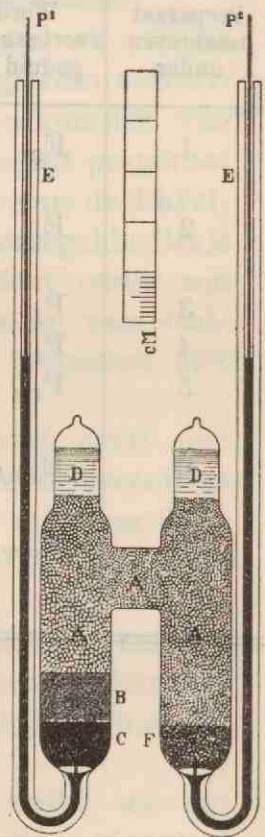


Fig. 3.

een door een heteluchtmotor gedreven roerder, op welks as twee dribladige schoepen waren gemonteerd, benevens een grote regulator volgens WILH. OSTWALD. Het reservoir van de regulator had een inhoud van ± 400 cc. en was gevuld met tetrachlooraethaan¹⁾. Gedurende de metingen werd de temperatuur afgelezen op thermometers volgens BECKMANN, welke in honderste graden waren verdeeld. Bij het begin van onze proeven waren deze thermometers vergeleken met een normaalthermometer, welke door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt geijkt en van een correctietabel voorzien was. Van tijd tot tijd kontroleerden wij onze thermometers van BECKMANN met behulp van de normaalthermometer.

Behoudens enkele uitzonderingen zijn al onze metingen verricht bij 30.00°C. , terwijl er zorg voor werd gedragen, dat de temperatuurschommelingen gedurende het verloop van onze metingen niet meer bedroegen dan 0.01°C.

Wij hebben 30.00°C. gekozen om ook gedurende de warme zomermaanden het gebruik van koelspiralen te kunnen vermijden. Verdamping van het water uit de thermostaat werd belet door op het wateroppervlak een dunne laag paraffine-olie aan te brengen.

Voor andere proefnemingen beschikten wij nog over een vierde thermostaat; deze werd o.a. gebruikt bij de bereiding van de elektrolyt-oplossingen.

C. De elektrische Meetinstrumenten.

Elke thermostaat kon ± 25 cellen bevatten; zij werden met behulp van koperdraad opgehangen aan koperen staven, welke boven de thermostaten waren aangebracht. De draden, welke de positieve polen van de elementen verbonden, werden aan elkaar gesoldeerd, terwijl de

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

draadeinden, afkomstig van de negatieve polen, gestoken werden in kwiknapjes, geboord in paraffineblokken.

Deze opstelling maakte het mogelijk binnen zeer korte tijd de E.M.K. van een groot aantal cellen te meten.

Voor het bepalen van de E.M.K. hebben wij ons bediend van een WHITE-single potentiometer (Nr. 70831)¹⁾, afkomstig van LEEDS & NORTHRUP Co. te Philadelphia. Wij merken op, dat deze potentiometer, vrij was van storingseffekten tengevolge van thermo-elektrische krachten.

De werking van het instrument berust op het beginsel der compensatiemethode van POGGENDORFF. Het gebruik van deze potentiometer heeft enige voordelen boven dat van weerstandsbanken: op de knoppen van de potentiometer kan men onmiddelijk de E.M.K. aflezen in honderdste millivolts, zodat men in staat is binnen korte tijd met grote nauwkeurigheid een aanzienlijk aantal metingen te verrichten. De betrouwbaarheid van het instrument wordt tevens in hoge mate bevorderd door een bijzondere inrichting, welke in de potentiometer-schakeling is aangebracht en die het mogelijk maakt, op elk gewenst tijdstip na te gaan of de E.M.K. van de gebruikte werkelementen haar konstante waarde heeft behouden. Als werkelementen dienden twee lood-accumulatoren van het gebruikelijke type; aangezien hunne E.M.K. eerst enige tijd na stroomsluiting een konstante waarde aanneemt, werden zij steeds enige uren voor het begin der metingen ingeschakeld.

De galvanometer, waarvan wij ons bediend hebben, was een spiegelgalvanometer volgens DEPREZ-D'ARSONVAL (MUIRHEAD & Co. Nr. 51232). Het instrument was trilvrij opgehangen volgens de door W. H. JULIUS aangegeven methode ²⁾. De aflezing geschiedde met behulp

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

²⁾ Z. Instrumentenk. **16**, 267 (1896); Ann. Physik. [3] **56**, 151 (1895).

van een verrekijker, waarop een verlichte schaalverdeling was bevestigd. Deze wijze van aflezen maakte het mogelijk microvolts te schatten, aangezien een verandering van een honderste millivolt met de potentiometerknop, het in de kijker waargenomen schaalbeeld deed verschuiven over een afstand van 3 mm.

Als standaardelementen, op welker E.M.K. onze metingen gebaseerd werden, waren in een der thermostaten gehangen de Weston-elementen Nrs. 7, 13 en 23. Deze elementen, afkomstig uit de verzameling van het VAN 'T HOFF-Laboratorium, waren in 1931 samengesteld met E_{31} als depolarisator. Van deze standaarden was Nr. 7 geschakeld in de potentiometerkring en diende ter ijking van de E.M.K. der werkelementen.

Bij onze eigenlijke metingen werd elk der door ons samengestelde Weston-elementen geschakeld tegen Nr. 13: het verschil kon dan direkt afgelezen worden op de potentiometerknoppen, welke toelieten een E.M.K. te meten tot 0.09999 Volt.

Weston-element Nr. 23 diende als reserve en werd tevens van tijd tot tijd gebruikt om de beide andere standaarden te controleren.

Daar deze onderlinge controle echter niet voldoende waarborgen biedt, hebben wij het nodig geacht enkele metingen te verrichten ter bepaling van de verhouding:

$$\frac{\text{E.M.K. Clark-element bij } 30.00^\circ \text{ C.}}{\text{E.M.K. Weston-element bij } 30.00^\circ \text{ C.}}$$

Voor dit doel stelden wij twee Clark-elementen samen, volgens het schema:

Zink-amalgaam 10 gew. % zink	Oplossing van $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ verzadigd bij 30.0° C. met vast $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Hg_2SO_4 (preparaat E)	Hg
------------------------------------	---	---	----

De E.M.K. van de Nrs. 1 en 2 bleek zeer goed overeen te stemmen: het verschil van hunne E.M.K. waarden hebben wij bepaald; wij vonden daarvoor een bedrag van 13 microvolts.

De hoogste E.M.K., welke direkt op de White-potentiometer gemeten kon worden, bedroeg slechts 0.09999 Volt, zodat dit instrument niet kon dienen voor de meting der E.M.K. van Clark-elementen. Voor het bepalen van bovenvermelde verhouding hebben wij ons bediend van een potentiometer van MUIRHEAD & Co. (Nr. 52331).

Op de inrichting van dit apparaat, dat in nauwkeurigheid ten achter staat bij de White-potentiometer, willen wij hier niet ingaan ¹⁾.

Bij vergelijkende metingen van Weston-element Nr. 7 met Clark-element Nr. 2, vonden wij voor de verhouding van hunne E.M.K. bij 30.00° C. de waarde 1.3882, terwijl uit de temperatuurformules voor beide elementen ²⁾ afgeleid werd de waarde 1.3883.

D. Het Schudapparaat.

Daar het in onze bedoeling lag de invloed van de korrelgrootte van het mercurosulfaat op de E.M.K. van het Weston-element na te gaan, moesten wij kunnen beschikken over een methode, die het ons mogelijk zou maken preparaten van mercurosulfaat in een toestand van fijner verdeling te brengen, dan die, welke zij bij de bereiding hadden verkregen.

Dit kan men bereiken door fijnwrijven van het preparaat in een agaten mortier (H. v. STEINWEHR). Hier-tegen hadden wij echter enige bezwaren. Het fijnwrijven

¹⁾ Het gebruik van den „MUIRHEAD” potentiometer vindt men beschreven bij A. L. TH. MOESVELD, Diss. Utrecht 1918, blz. 129.

²⁾ Voor de temperatuurformule van het Clark-element zie: W. JAEGER en K. KAHLE, Z. Instrumentenk. **18**, 161 (1898).

Voor het Weston-element zie blz. 27.

neemt lange tijd in beslag en gedurende die tijd blijft het Hg_2SO_4 niet steeds bedekt door de oplossing van cadmiumsulfaat, onder welke het kwikzout steeds werd bewaard ter vermijding van oxydatie. Bovendien is men er niet zeker van, dat men bij herhaling van deze wijze van werken, reproduceerbare resultaten verkrijgt.

Wij hebben daarom getracht de verlangde fijnere verdeling te bewerkstelligen met behulp van de volgende inrichting: in dikwandige glazen schudflesjes van 50 cc. inhoud, brachten wij 200 porseleinen kogeltjes (doorsnede ± 4 mm) met ± 30 g Hg_2SO_4 , terwijl verder aangevuld werd met oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ of met verdund H_2SO_4 . De flesjes werden bevestigd in een acatèneschudapparaat ¹⁾, dat ze gedurende langere tijd (bij 30° C.) in voortdurend rondwentelende beweging hield.

Nadat deze proeven niet geleid hadden tot de gewenste verandering van de korrelgrootte, verkregen wij een krachtiger schudwerking met aanmerkelijk gunstiger resultaten door gebruik te maken van het door

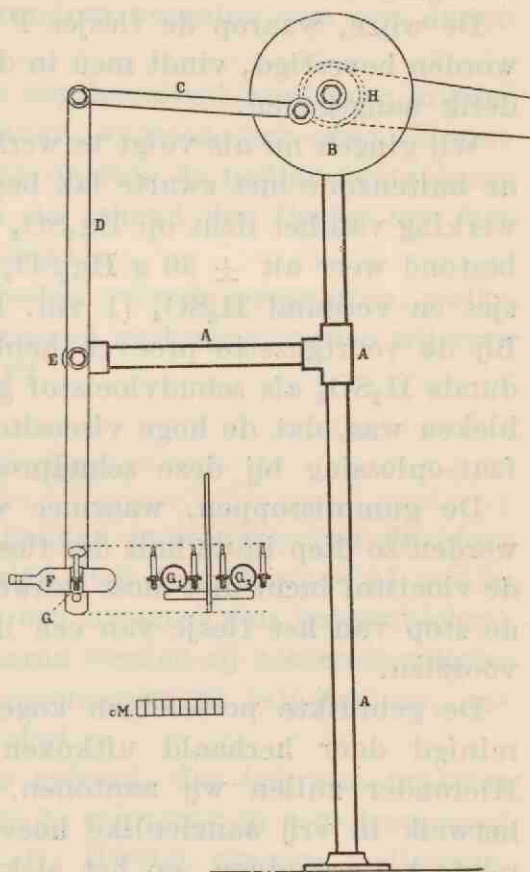


Fig. 4.

¹⁾ ERNST COHEN en H. R. BRUINS, Z.physik. Chem. **93**, 55 (1918); Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **25**, 1279 (1917).

ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD beschreven apparaat ¹⁾.

Wij geven hiervan een afbeelding in Fig. 4. Het zware statief AAA, dat is samengesteld uit stukken gasbuis, draagt aan het bovineinde een as, waarop het rad B draait. Teneinde een gelijkmatige beweging te verkrijgen, moet dit rad zwaar zijn en is daarom gegoten van lood (gewicht ± 7 kg). De hefboom D kan door middel van een sterke heteluchtmotor in een snelle heen en weer gaande beweging gebracht worden.

De wijze, waarop de flesjes F aan het schudapparaat worden bevestigd, vindt men in de figuur voldoende duidelijk aangegeven.

Wij gingen nu als volgt te werk: De flesjes waren aan de buitenzijde met zwarte lak bestreken, ten einde de inwerking van het licht op Hg_2SO_4 te beletten. De vulling bestond weer uit ± 30 g Hg_2SO_4 , 200 porseleinen kogeltjes en verdund H_2SO_4 (1 vol. H_2SO_4 op 6 vol. H_2O). Bij de voortgezette proeven hebben wij steeds dit verdunde H_2SO_4 als schudvloeistof gebruikt, omdat ons gebleken was, dat de hoge viscositeit van de cadmiumsulfaat-oplossing bij deze schudproeven remmend werkte.

De gummistoppen, waarmee wij de flesjes afsloten, werden zo diep in de hals der flesjes gedraaid, dat boven de vloeistof lucht niet meer aanwezig was. Tenslotte werd de stop van het flesje van een ligatuur van koperdraad voorzien.

De gebruikte porseleinen kogeltjes waren vooraf gereinigd door herhaald uitkoken met verdund H_2SO_4 . Hieronder zullen wij aantonen, dat het porseleinslib, hetwelk in vrij aanzienlike hoeveelheid ontstond gedurende het schudden, op het elektromotories gedrag van Hg_2SO_4 niet invloed oefende.

¹⁾ Z.physik. Chem. **94**, 488 (1920).

Voor andere schudproeven met het beschreven schudapparaat hebben wij ons bediend van agaten flesjes met een inhoud van ± 30 cc., waarbij in elk flesje 100 agaten kogeltjes (diameter 4 mm) werden gebracht. Wij moeten nog opmerken, dat wij onverwacht moeilijkheden ondervonden bij het zoeken naar een doeltreffende afsluiting voor deze agaten flesjes. Aangezien noch ingeslepen agaten deksels, noch gummistoppen het uitlekken van de oplossing konden beletten, werden wij gedwongen onze toevlucht te nemen tot een kunstgreep. Nieuwe passende gummistoppen werden rondom voorzien van een dunne laag gummivet ¹⁾.

Deze afsluiting, welke nog beveiligd werd door middel van een koperdraadligatuur, voldeed zeer goed. Neemt men bij het indraaien van de stop de nodige voorzorgen, dan kan aanraking van de inhoud der flesjes met het gummivet vermeden worden.

De verdere bijzonderheden over de preparaten, welke wij met behulp van dit toestel verkregen, zullen wij vermelden in Hoofdstuk VI.

E. Het vullen van de Cellen.

Nadat wij de cellen hadden ontvangen van de glasblazer, werden zij gereinigd door ze gedurende 24 uur te laten staan, gevuld met een mengsel van kaliumbichromaat en zwavelzuur. Daarna werden zij achtereenvolgens uitgespoeld met warm geconcentreerd salpeterzuur, gedestilleerd water en alcohol.

De ervaring heeft ons geleerd, dat het van prakties belang was, de cellen na de reiniging in een droogstoof te verwarmen tot 100° C. Hierbij gingen, weliswaar,

¹⁾ Dit gummivet hebben wij bereid, door rode rubber (gasslang) op te lossen in gesmolten paraffine, waaraan, ter vermindering van de hardheid, een geringe hoeveelheid vaseline was toegevoegd.

steeds enkele exemplaren verloren, doch daar tegenover staat, dat de cellen, welke deze verwarming doorstonden, bij later gebruik nooit moeilijkheden hebben opgeleverd. Aanvankelijk droogden wij de cellen door het inblazen van lucht, nadat wij ze met aether hadden uitgespoeld en ondervonden herhaalde malen bezwaren door het verloren gaan van cellen tengevolge van het ontstaan van barsten in het glas of van het afknappen der capillairen, wanneer de gevulde cellen zich reeds gedurende kortere of langere tijd in de thermostaten bevonden.

Nadat de cellen gedroogd waren, werden de capillairen van kwik voorzien, terwijl tevens de koperdraden, dienend voor het ophangen, werden aangebracht.

Behalve kwik, cadmiumamalgaam, mercurosulfaat en cadmiumsulfaat hadden wij voor de vulling der cellen een bij 30.0° C. verzadigde oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ nodig.

Deze oplossing hebben wij bereid door overmaat fijngepoederd $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ met uitgekookt gedestilleerd water in flesjes van ± 120 cc. inhoud gedurende 24 uur te doen wentelen in een acatène schudapparaat. Dit schudapparaat was gedompeld in een thermostaat, welks temperatuur op 30.0° C. gehouden werd. De na het schudden verkregen oplossing werd in deze thermostaat bewaard.

Het vullen van onze elementen geschiedde met zeer veel zorg als volgt:

Nadat een been van de cel, met behulp van een trechtertje met lange steel, gevuld was met dubbelgedestilleerd kwik tot een hoogte van ± 1 cm, brachten wij in het andere been tot dezelfde hoogte het vooraf door zachte verwarming vloeibaar gemaakte amalgaam. De trechtertjes, waarmee het amalgaam in de cel gebracht werd, waren vooraf op 100° C. verwarmd.

Vervolgens gingen wij over tot het bereiden van de depolarisator-pasta. Nadat de inhoud van de voorraadfles

gecontroleerd was op neutrale reactie, werd een voldoende hoeveelheid Hg_2SO_4 met behulp van een hoornen lepeltje overgebracht in een filtreerkroesje met JENA-glasfilter Nr. 11G/3, dat op een Erlenmeyer voor afzuiging was bevestigd. Door voorzichtig omroeren mengden wij het Hg_2SO_4 met een vierde van zijn volume fijngepoederd $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ en, indien noodig, tevens met een tiende van zijn volume dubbelgedestilleerd kwik. Wij zagen af van het fijnwrijven in een mortier, omdat deze bewerking een verandering van de korrelgrootte ten gevolge kan hebben.

De in de pasta aanwezige oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, afkomstig uit de voorraadfles, werd door afzuigen verwijderd en vervangen door enkele cc. van de oplossing, welke bij 30.0°C . verzadigd was aan $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$; ook deze werd afgezogen en tenslotte roerden wij de pasta aan met een voldoende hoeveelheid oplossing om een gemakkelijk druppelbare brei te verkrijgen.

Met behulp van trechttertjes met lange steel brachten wij een hoeveelheid van deze depolarisator-brei op het kwikoppervlak, waarbij wij zorg droegen, dat de hoogte van de laag 0.5 à 1 cm bedroeg.

Bij het vullen van de cellen met kwik, amalgaam of pasta werd zorgvuldig vermeden deze materialen in aanraking te brengen met de glaswanden van de benen der cel.

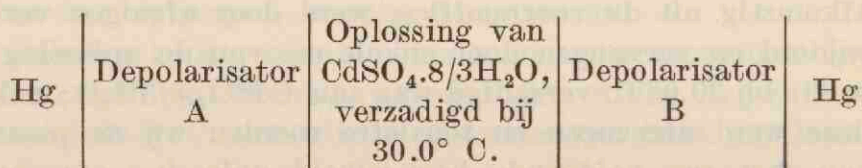
Op de oppervlakken van amalgaam en pasta brachten wij een dun laagje fijngepoederd $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$; de overgebleven ruimte tot op de hoogte van 1 cm boven de horizontale verbinding van het glazen lichaam der cel werd gevuld met kristallen van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (afmeting ± 5 mm), terwijl wij tenslotte de cel vulden met de bij 30.0°C . verzadigde oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, zodanig, dat er boven de kristallen nog een vloeistoflaagje aanwezig bleef.

De luchtbelllen, welke meestal waren achtergebleven tussen de kristallen, hebben wij zo goed mogelijk verwijderd door omroeren met een lange stevige platina-draad, waarbij de aanraking van deze draad met het amalgaam of met de pasta zorgvuldig vermeden werd.

De benen van de cel sloten wij af met behulp van nieuwe gummistoppen, welke er stevig werden ingedraaid.

Na het afsluiten hingen wij de elementen onmiddellijk in de thermostaten op.

Behalve Weston-elementen hebben wij ook elementen samengesteld volgens het schema:



Het hiervoor gebezigde celtypc was hetzelfde als het bovenbeschrevenc; ook het vullen vond met dezelfde zorg op de reeds vermelde wijze plaats.

HOOFDSTUK IV.

DE ALS STANDAARDEN GEBRUIKTE NORMAALELEMENTEN.

Op blz. 41 hebben wij reeds aangegeven, dat onze metingen gebaseerd zijn op de E.M.K. van de Weston-elementen Nrs. 7, 13 en 23, waarbij element Nr. 7 meer in het bijzonder diende als standaard in de potentiometer-schakeling. Dat dit element, binnen de nauwkeurigheid, die tot dusverre door de in 1908 te Londen gehouden conferentie is voorgeschreven, aan de te stellen eisen voldeed, bleek bij het vergelijken der E.M.K. van dit element bij 30.00° C. met de E.M.K. van twee door ons vervaardigde Clark-elementen, waarbij tussen de gevonden en de berekende waarde goede overeenstemming bleek te bestaan (zie blz. 42).

Deze vergelijkende metingen gaven ons slechts zekerheid, dat het Weston-element Nr. 7 een E.M.K. bezat van 1.0178 Volt. Voor ons onderzoek was echter ook de vijfde decimaal van belang, terwijl de door ons gebezigde potentiometer ons zelfs toestond de zesde decimaal te schatten.

Op grond van de temperatuurformule en de nieuwere waarden, welke worden opgegeven voor de E.M.K. van het Weston-element ¹⁾ bij 20.00° C., hebben wij de E.M.K. van onze standaard vastgesteld op 1.017810 Volt bij 30.00° C.

¹⁾ Zie o.a. Comité International des Poids et Mesures. Procès-Verbaux des Séances. 2me Série, Tome 16, Paris 1933.

Ter controle, of de E.M.K. van element Nr. 7 een konstante waarde behield, hebben wij op gezette tijden de E.M.K. van de standaardelementen Nrs. 13 en 23 gemeten ten opzichte van Nr. 7. De resultaten van deze metingen geven wij weer in Tabel 2.

Tabel 2. $t = 30.00^{\circ} \text{C.}$

Datum	Standaard Nr. 13	Standaard Nr. 23
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
9 Junie 1933	1.017725	1.017845
6 Julie 1933	1.017725	1.017845
4 Augustus 1933	1.017725	1.017850
7 September 1933	1.017725	1.017850
6 Oktober 1933	1.017730	1.017850
3 November 1933	1.017725	1.017850
8 December 1933	1.017730	1.017850
12 Januarie 1934	1.017730	1.017850
9 Februarie 1934	1.017730	1.017855
2 Maart 1934	1.017730	1.017850
3 April 1934	1.017730	1.017850
6 Mei 1934	1.017730	1.017850

In verband met bovenstaande Tabel moeten wij nog enkele opmerkingen maken. Het was gedurende ons onderzoek gebruikelijk, elke week de E.M.K. te bepalen van alle elementen, welke voor ons onderzoek van belang waren; daardoor is het totale aantal van onze gegevens opgelopen tot een zodanige hoogte (± 3000 metingen), dat wij er vanaf moeten zien ze volledig weer te geven in deze dissertatie. Het leek ons voldoende om als tijds-eenheid bij onze metingen de maand te kiezen; in bovenstaande en volgende Tabellen wordt dan ook volstaan

met het opgeven van de E.M.K.-waarden, telkens na een maand bepaald.

Omtrent de nauwkeurigheid van onze metingen worde hier opgemerkt, dat wij er vanaf gezien hebben, de gemeten E.M.K. uit te drukken in microvolts. Voorlopige metingen hadden ons geleerd, dat wij bij het meten een reproduceerbaarheid tot op 3 microvolt konden bereiken: het kwam ons daarom wenselijk voor, de zesde decimaal op te geven als 0 of als 5. Ook worde er op gewezen, dat wij met onze metingen ophielden, wanneer de E.M.K. van een bepaald element door een of andere reden afgenomen was tot 1.017500 Volt bij 30.00° C. In de Tabellen zullen wij dit nader aanduiden.

Oplossing	E.M.K. in Volt	E.M.K. in Volt	E.M.K. in Volt
1	1.017500	1.017500	1.017500
2	1.017500	1.017500	1.017500
3	1.017500	1.017500	1.017500
4	1.017500	1.017500	1.017500
5	1.017500	1.017500	1.017500
6	1.017500	1.017500	1.017500
7	1.017500	1.017500	1.017500
8	1.017500	1.017500	1.017500
9	1.017500	1.017500	1.017500
10	1.017500	1.017500	1.017500
11	1.017500	1.017500	1.017500

HOOFDSTUK V.

HET ELEKTROMOTORIES GEDRAG VAN MERCUROSULFAAT, OP VERSCHILLENDE WIJZE BEREID.

A. *Preparaat E₃₁ als depolarisator* ¹⁾.

Met behulp van het twee jaar oude preparaat E₃₁ werden door ons 12 Junie 1933 gemaakt drie Weston-elementen Nrs. 33, 34 en 35. Het elektromotories gedrag van deze elementen vindt men in Tabel 3 beschreven.

Tabel 3. t = 30.00° C. Depolarisator E₃₁.

Ouderdom in maanden	Nr. 33	Nr. 34	Nr. 35
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017890	1.017880	1.017880
2	1.017870	1.017865	1.017865
3	1.017865	1.017860	1.017865
4	1.017870	1.017860	1.017860
5	1.017860	1.018360*)	1.017860
6	1.017860	1.017855	1.017855
7	1.017860	1.017855	1.017855
8	1.017860	1.017855	1.017860
9	1.017860	1.017855	1.017855
10	1.017860	1.017855	1.017855
11	1.017860	1.017855	1.017855

*) Meting verricht bij 20.00° C. Moet zijn 1.018300 Volt.

¹⁾ Zie voor de notaties Tabel 1 op blz. 37.

Uit deze Tabel kunnen wij aflezen, dat gedurende de eerste maanden een geringe daling van de E.M.K. optreedt; na \pm een half jaar wordt echter een konstante waarde bereikt, waarbij blijkt, dat de E.M.K. van Weston-elementen met E_{31} als depolarisator bij 30.00° C. een waarde van 1.017855 — 1.017860 Volt bezit.

B. Preparaat E. als depolarisator.

Met dit produkt is op verschillende tijdstippen een groter aantal elementen geconstrueerd.

5 en 11 April 1933 werden samengesteld de Nrs. 9 en 10.

15 Mei 1933 de serie Nrs. 12, 13, 14, 15, 16, 17.

1 Februari 1934 een tweede serie: Nrs. 65, 66, 67, 68, 69, 70.

De voor deze elementen waargenomen E.M.K. geven wij in de Tabellen 4 en 5.

Tabel 4 zie blz. 54.

Tabel 5. $t = 30.00^\circ$ C. Depolarisator E.

Ouderdom in maanden	Nr. 65	Nr. 66	Nr. 67	Nr. 68	Nr. 69	Nr. 70
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017855	1.017850	1.017850	1.017850	1.017855	1.017855
2	1.017855	1.017855	1.017855	1.017860	1.017855	—*)
3	1.017855	1.017850	1.017855	1.017860	1.017855	—

*) Bij het dichtsmelten gebroken.

Wij zien, dat de overeenstemming tussen de elementen onderling zeer goed genoemd kan worden, terwijl ook de

Tabel 4. $t = 30.00^{\circ} \text{C.}$ Depolarisator E.

Ouderdom in maanden	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 12	Nr. 13	Nr. 14	Nr. 15	Nr. 16	Nr. 17
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.018150*)	1.018125*)	1.017850	1.017825	1.017825	1.017825	1.017820	1.017830
2	—	1.017830	1.017880	1.017850	1.017850	1.017845	1.017855	1.017855
3	1.017855	1.017850	1.017875	1.017850	1.017850	1.017850	1.017850	1.017850
4	1.017855	1.017855	1.017865	1.017850	1.017855	1.017850	1.017855	1.017855
5	1.017855	1.017855	1.017865	1.017855	1.017850	1.017850	1.017855	1.017855
6	1.017855	1.017855	1.017865	1.017850	1.018345†)	1.017850	1.017855	1.017855
7	1.018350†)	1.017855	1.017865	1.017850	1.017855	1.017850	1.017855	1.017855
8	1.017845	1.017850	1.017865	1.017850	1.017855	1.017850	1.017855	1.017855
9	1.017850	1.017850	1.017870	1.017850	1.017855	1.017850	1.017855	10.17855
10	1.017850	1.017850	1.017865	1.017850	1.017855	1.017850	1.017855	1.017855
11	1.017845	1.017850	1.017865	1.017850	1.017855	1.017850	1.017855	1.017855
12	1.017845	1.017850	1.017865	1.017850	1.017850	1.017850	1.017855	1.017855

*) Metingen, verricht bij 25.00°C. Moet zijn 1.018075 Volt.†) Metingen, verricht bij 20.00°C. Moet zijn 1.018300 Volt.

gemiddelde waarde (1.017850—1.017855 Volt), goed overeenstemt met die van de elementen met E_{31} als depolarisator. Dit zou er dus op wijzen, dat het gedurende 2 jaren onder een oplossing van cadmiumsulfaat bewaren van het langs elektrolytische weg bereide Hg_2SO_4 (Prep. E_{31}), het elektromotories gedrag daarvan niet verandert.

Aangezien de serie elementen in Tabel 5 vermeld, samengesteld was om de elementenvoorraad van het VAN 'T HOFF-Laboratorium aan te vullen, hebben wij deze elementen na een maand dichtgesmolten; bij deze bewerking is Nr. 70 door springen van de glaswand verloren gegaan.

C. Preparaat $E_{Fl.An.}$ als depolarisator.

16 Junie 1933 maakten wij de elementen Nrs. 38 en 39, waarbij wij opmerken, dat door ons aan de depolarisator-pasta kwik niet werd toegevoegd.

Hoewel bij het construeren van deze elementen met even grote zorgvuldigheid gewerkt werd, als bij het samenstellen der andere, was de onderlinge overeenstemming van de E.M.K. waarden gedurende de eerste zes maanden minder fraai, zoals blijkt uit Tabel 6 (zie blz. 56).

Het wekt de indruk, alsof deze elementen hun definitieve E.M.K. waarde zelfs na 11 maanden nog niet bereikt hebben. Toch mogen wij uit deze metingen, welke een tijdsruimte van 11 maanden bestrijken, wel besluiten, dat $E_{Fl.An.}$ aan het Weston-element een E.M.K. geeft, welke ± 100 microvolts hoger is dan die van elementen, samengesteld met E.

Het is omtrent een $E_{Fl.An.}$ -preparaat, dat G. A. HULLETT ¹⁾ opmerkt: "Cells made with these preparations

¹⁾ Phys. Rev. **32**, 264 (1911).

as depolarizers show a slightly higher value than with the gray electrolytic''. Getallenmateriaal, om deze conclusie te staven, wordt echter door hem niet gegeven.

Tabel 6. $t = 30.00^{\circ} \text{C}$. Depolarisator $E_{\text{Fl.An.}}$

Ouderdom in maanden	Nr. 38	Nr. 39
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017930	1.017930
2	1.017965	1.017990
3	1.017960	1.018000
4	1.017960	1.017980
5	1.017955	1.017980
6	1.017950	1.017965
7	1.017950	1.017965
8	1.017950	1.017955
9	1.017950	1.017950
10	1.017950	1.017950
11	1.017950	1.017950

D. Preparaat P_1 als depolarisator.

De resultaten, waartoe wij gekomen zijn met deze depolarisator, moeten onbevredigend worden genoemd.

5 en 11 April 1933 construeerden wij de Nrs. 8 en 11.

15 Mei 1933 de serie Nrs. 18, 19, 20, 21, 22, 23 en 31 Oktober 1933 Nr. 53.

Bij het bereiden van de depolarisator-pasta voor deze elementen was kwik niet gebruikt.

Tabel 7 geeft een beeld van het onbevredigend gedrag van deze elementen.

Tabel 7. $t = 30.00^{\circ} \text{C}$. Depolarisator P₁.

Onderdom in maanden	Nr. 8	Nr. 11	Nr. 18	Nr. 19	Nr. 20	Nr. 21	Nr. 22	Nr. 23	Nr. 53
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E. M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.018120*)	1.018145*)	1.017825	1.017830	1.017820	1.017825	1.017825	1.017830	1.017810
2	1.017810	1.017830	1.017835	1.017835	1.017840	1.017845	1.017835	1.017840	1.017815
3	1.017820	1.017840	1.017800	1.017800	1.017810	1.017810	1.017775	1.017805	1.017825
4	1.017800	1.017830	1.017885	1.017700	1.017775	1.017775	1.017705	1.017710	1.017830
5	1.017785	1.017830	1.017520†)	1.017680	1.017760	1.017770	1.017630	1.017670	1.017825
6	1.017770	1.017805		1.017575†)	1.017705	1.017725	1.017595	1.017510†)	1.017820
7	1.017750	1.017770			1.017650	1.017690	1.017505†)		
8	1.017680	1.017735			1.017605	1.017660			
9	1.017670	1.017700			1.017545†)	1.017610			
10	1.017655	1.017685				1.017530†)			
11	1.017630	1.017640							
12	1.017600	1.017595							
13	1.017530	1.017505							

*) Metingen, verricht bij 25.00°C . Moet zijn 1.018075 Volt.

†) Metingen werden niet voortgezet (zie blz. 51).

Het blijkt, dat de E.M.K. van elementen, samengesteld met deze depolarisator, een weliswaar onregelmatige, doch duidelijk uitgesproken, daling vertoont. Het elektromotories gedrag van deze elementen wijst in de richting van de mogelijke aanwezigheid van basies mercurosulfaat in de depolarisator, aangezien elementen, welke depolarisator basies zout bevat, in het begin een hoge E.M.K. waarde vertonen, welke met de tijd afneemt ¹⁾.

Bij de bereiding van dit preparaat P₁ (zie blz. 33), meenden wij de omstandigheden zodanig gekozen te hebben, dat de vorming van basies zout uitgesloten mocht worden geacht. Ook vertonen onze elementen in het begin niet de hoge E.M.K. waarde, welke voor basies mercurosulfaat karakteristiek is.

Opmerkelijk is het gedrag van Weston-element Nr. 53; dit element behoudt zijn juiste E.M.K. langer dan de andere elementen. Het enige verschil tussen Nr. 53 en de serie van 6 elementen is, dat het Hg₂SO₄, dat voor Nr. 53 gebruikt werd, ± vijf maanden langer gestaan heeft in het voorraadflesje, onder een oplossing van CdSO₄.8/3H₂O, dan het Hg₂SO₄, dat voor Nr. 18 en volgende gediend heeft.

Dit feit bracht ons oorspronkelijk op het vermoeden, dat in het Hg₂SO₄ ten gevolge van de bereiding nog mercuronitrat aanwezig zou zijn, welk nitrat dan door de oplossing van CdSO₄.8/3H₂O zou zijn omgezet in sulfaat.

Deze overweging moest echter om de volgende redenen verworpen worden: mercuronitrat, zijnde een goed oplosbaar zout, moet aan de elementen een veel hoger E.M.K. geven dan die, welke wij geconstateerd hebben. Bovendien zijn de omstandigheden in voorraadflesje en anode-been van het element dezelfde, wanneer wij tenminste afzien van de aanwezigheid van kwik in het

¹⁾ Zie blz. 23.

element. Wij zouden dientengevolge de omzetting van nitraat in sulfaat, met het daaropvolgend konstant worden der E.M.K. ook mogen verwachten binnen het element.

Nadat wij door voortgezette metingen de overtuiging hadden verkregen, dat de E.M.K. van de elementen Nr. 18 t.e.m. Nr. 23, bleef beneden 1.017500 Volt, hebben wij de Nrs. 18, 19 en 23 uit de thermostaat genomen en geopend. De depolarisator-brei was niet verkleurd, terwijl ook langs microscopiese weg een verandering van het Hg_2SO_4 niet kon worden waargenomen. De elektrolyt-oplossing, zowel als de pasta, vertoonden ten opzichte van Congo-rood neutrale reactie.

Als enige verklaring voor de waargenomen verschijnselen rest ons dus slechts aan te nemen, dat in de pasta basies mercurosulfaat aanwezig was of is ontstaan.

Wij zullen hierop dieper ingaan in Hoofdstuk VII na het bespreken van onze proeven betreffende de dispersiegraad.

E. Preparaat P_{II} als depolarisator.

De serie Weston-elementen, genummerd 24 t. e. m. 29 construeerden wij op 24 Mei 1933, terwijl hieraan op 31 Oktober 1933 nog werd toegevoegd element Nr. 54. (Kwik was in de pasta niet aanwezig).

Zoals Tabel 8 te zien geeft, stemt het gedrag van deze elementen overeen met dat van de onder *D* beschrevene, met dit verschil, dat de onregelmatigheden bij P_{II} sterker op de voorgrond treden, dan bij P_I . De daling van de E.M.K. begint bij elementen met P_{II} op een vroeger tijdstip en heeft bovendien een sneller verloop.

Ook hier neemt het op een later tijdstip geconstrueerde element Nr. 54 een uitzonderlike plaats in; daar dit overeenkomt met het gedrag van Nr. 53 in Tabel 7, verwijzen wij naar het onder *D* vermelde.

Tabel 8. $t = 30.00^{\circ} \text{C}$. Depolarisator P_{II}.

Onderdom in maanden	Nr. 24	Nr. 25	Nr. 26	Nr. 27	Nr. 28	Nr. 29	Nr. 54
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017815	1.017825	1.017805	1.017815	1.017825	1.017830	1.017815
2	1.017795	1.017800	1.017600*)	1.017745	1.017820	1.017830	1.017810
3	1.017720	1.017700		1.017635*)	1.017755	1.017785	1.017820
4	1.017600*)	1.017600*)			1.017595*)	1.017695	1.017835
5						1.017580*)	1.017825
6							1.017825

*) Metingen werden niet voortgezet (zie blz. 51).

Van deze reeks elementen, vermeld in Tabel 8, hebben wij, nadat vast stond, dat hunne E.M.K. te laag bleef, de Nrs. 25, 26, 28 en 29 uit de thermostaat genomen en geopend. De inhoud werd na microscopies onderzoek, gecontroleerd op neutrale reactie; dit gaf niet aanleiding tot bijzondere opmerkingen: de pasta was niet verkleurd, de reactie was neutraal gebleven.

Aangezien bij het gebruik van P_{II} als depolarisator in Weston-elementen, de onregelmatigheden sterker aan het licht traden, dan bij P_I , hebben wij voor onze verdere proeven, voornamelijk gebruik gemaakt van P_{II} .

Allereerst hebben wij nagegaan of en in hoeverre het toevoegen van kwik aan het Hg_2SO_4 verbetering bracht in het elektromotories gedrag van P_{II} .

Te dien einde werd aan de brei van Hg_2SO_4 en $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ een tiende van dat volume dubbelgedestilleerd kwik toegevoegd en dit door voorzichtig, maar lang voortgezet, omroeren zoveel mogelijk homogeen gemengd met de kristalbrei.

Het gedrag van de met dit produkt samengestelde Weston-elementen Nrs. 49 en 50 (16 Oktober 1933), geven wij weer in Tabel 9.

Tabel 9. $t = 30.00^\circ C.$ Depolarisator P_{II} .

Ouderdom in maanden	Nr. 49	Nr. 50
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017810	1.017810
2	1.017810	1.017810
3	1.017810	1.017810
4	1.017815	1.017815
5	1.017795	1.017810
6	1.017755	1.017800
7	1.017725	1.017760

Uit de desbetreffende metingen moeten wij besluiten, dat na toevoegen van kwik aan de depolarisator, de daling van de E.M.K. op een later tijdstip begint, doch dat het kwik niet in staat is, deze daling te beletten.

Bij de constructie van de elementen Nrs. 43 en 44 op 14 Julie 1933, bezigden wij als depolarisator wederom P_{II} , doch dit maal hadden wij het Hg_2SO_4 van kwik voorzien op de door R. B. ELLIOTT en G. A. HULETT aangegeven wijze ¹⁾, welke wij hier kort willen beschrijven.

Een voldoende hoeveelheid P_{II} werd uit het voorraadflesje overgebracht in een filtreerkroes, welke als bodem een JENA-glasfilter Nr. ^{11G}/₃ bevatte. Door afzuigen en uitwassen met behulp van verdund H_2SO_4 (1 op 6), verwijderden wij de oplossing van $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$. Vervolgens schonken wij op het Hg_2SO_4 5 cc. verdund H_2SO_4 (1 op 6), dat voor ± 40 gew. % verzadigd was aan SO_2 . Nadat de massa in de kroes flink was omgeroerd, lieten wij de kroes staan, totdat de SO_2 -houdende oplossing van zelf doorgelopen was; hiervoor waren ongeveer 5 minuten nodig. Daarna werden opnieuw 5 cc. SO_2 -houdend H_2SO_4 opgeschonken; ook deze oplossing lieten wij langzaam doordruppelen, zodat het Hg_2SO_4 gedurende ± 10 minuten in aanraking was geweest met de SO_2 -houdende vloeistof.

Het oorspronkelijk witte preparaat had, tengevolge van de bij deze bewerking optredende oppervlakkige reductie van het Hg_2SO_4 , een lichtgrijze tint aangenomen. Bij deze proef hadden wij de nodige voorzorgen genomen om te beletten, dat daglicht kon toetreden tot de kroes.

De grijze tint van het produkt moet toegeschreven worden aan de aanwezigheid van fijn verdeeld kwik; het bleek ons echter niet mogelijk langs microscopiese weg de aanwezigheid van kwik waar te nemen.

¹⁾ J. Phys. Chem. **37**, 271 (1933).

Nadat het preparaat was uitgewassen met de oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, werd het op de gebruikelijke wijze verwerkt tot depolarisator-pasta voor de elementen Nrs. 43 en 44. Uit Tabel 10 blijkt, dat ook deze wijze van behandeling niet in staat is, op het elektromotories gedrag van P_{II} een verbeterende invloed te oefenen: wij nemen ook hier weer waar, hoe na de eerste maanden, gedurende welke wij de E.M.K. waarde als „juist” mogen beschouwen, een sterke daling van de E.M.K. optreedt.

Tabel 10. $t = 30.00^\circ \text{C}$. Depolarisator P_{II} .

Ouderdom in maanden	Nr. 43	Nr. 44
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017830	1.017830
2	1.017825	1.017830
3	1.017800	1.017580
4	1.017675	—

Betreffende het gedrag van basies mercurosulfaat zijn in de literatuur vele publicaties te vinden; toch wilden wij door enkele proeven zelf een indruk verwerven van het elektromotories gedrag van een preparaat, waarvan wij mochten aannemen, dat het basies zout bevatte.

Daartoe zijn wij als volgt te werk gegaan: een kleine hoeveelheid P_{II} , welke zich bevond in een filtreerkroes met JENA-glasfilterbodem $11G/3$, werd door afzuigen bevrijd van de cadmiumsulfaat-oplossing. Op de zoutmassa schonken wij 10 cc. koud gedestilleerd water en lieten het Hg_2SO_4 onder voortdurend (voorzichtig) omroeren gedurende ± 10 minuten in aanraking met het water. Vervolgens werd het water snel weggezogen en wassen wij het Hg_2SO_4 uit met de oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

Na deze bewerking, welke aanleiding moest geven tot de vorming van een geringe hoeveelheid basies zout, was het preparaat onveranderd wit gebleven.

Met dit produkt als depolarisator, maakten wij op 18 December 1933 de twee Weston-elementen Nrs. 61 en 62. De aan deze elementen uitgevoerde metingen zijn te vinden in Tabel 11.

Tabel 11. $t = 30.00^{\circ} \text{C.}$ Depolarisator P_{II} .

Ouderdom in maanden	Nr. 61	Nr. 62 *)
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.018000	1.018105
2	1.017930	1.017990
3	1.017900	1.017905
4	1.017855	1.017870

*) Aan de pasta voor element Nr. 62 werd $\frac{1}{10}$ vol. kwik toegevoegd.

Vaststaande conclusies willen wij niet trekken uit de gegevens van bovenstaande Tabel, daar de tijd, gedurende welke wij deze elementen gemeten hebben, slechts kort is geweest. Wel merken wij op, dat de elementen Nrs. 61 en 62 inderdaad na het samenstellen de hoge beginwaarde der E.M.K. vertonen, welke kenmerkend is voor de aanwezigheid van basies zout in de depolarisatorpasta.

Wij zullen in de gelegenheid zijn in Hoofdstuk VII nader terug te komen op het preparaat P_{II} .

F. Preparaat P_{III} als depolarisator.

2 November 1933 construeerden wij met dit preparaat, zonder dat wij er bij de pasta-bereiding kwik aan toevoegden, 2 Weston-elementen, Nrs. 55 en 56.

De in Tabel 12 weergegeven resultaten van onze metingen doen ons opmerken, dat ook wij hier, in overeenstemming met andere auteurs, moeten constateren, dat de E.M.K. van elementen, waarin een zeer grofdispers Hg_2SO_4 -preparaat wordt gebezigd, een hogere waarde bezit, dan wij op grond van de korrelgrootte zouden mogen verwachten.

Tabel 12. $t = 30.00^\circ \text{C}$. Depolarisator P_{III} .

Ouderdom in maanden	Nr. 55	Nr. 56
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017875	1.017875
2	1.017875	1.017875
3	1.017895	1.017880
4	1.017875	1.017870
5	1.017870	1.017860
6	1.017835	1.017845

Overigens is het gedrag van deze elementen gunstiger te noemen, dan dat van de elementen, waarin P_{I} en P_{II} als depolarisator gebruikt werden.

G. Preparaat $P_{\text{P.T.R.}}$ als depolarisator.

Zoals wij in Tabel 1 op blz. 37 reeds hebben aangegeven, wijkt $P_{\text{P.T.R.}}$ wat de korrelgrootte betreft, sterk af van P_{III} . Tabel 13, waarin opgenomen zijn de metingen, verricht aan de Weston-elementen Nrs. 57 en 58 (gemaakt 22 November 1933) doet ons zien, dat het verschil in elektromotories gedrag van de preparaten P_{III} en $P_{\text{P.T.R.}}$ slechts gering is, niettegenstaande het feit,

dat P_{III} een zeer grofdispers, $P_{P.T.R.}$ een betrekkelijk fijndispers preparaat is.

Tabel 13. $t = 30.00^\circ \text{C.}$ Depolarisator $P_{P.T.R.}$

Ouderdom in maanden	Nr. 57	Nr. 58
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017890	1.017905
2	1.017895	1.017900
3	1.017880	1.017880
4	1.017860	1.017860
5	1.017855	1.017855

Ook hier moet bij de beoordeling naar de waarde van het $P_{P.T.R.}$ preparaat de nodige reserve in acht worden genomen, daar de resultaten van de metingen de indruk wekken, dat de E.M.K. dalende is.

In Tabel 14 hebben wij weergegeven de E.M.K., welke wij vonden aan een tweetal elementen Nrs. 59 en 60, samengesteld op 22 November 1933.

Tabel 14. $t = 30.00^\circ \text{C.}$ Depolarisator $P_{P.T.R.}$

Ouderdom in maanden	Nr. 59	Nr. 60
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017910	1.017915
2	1.017910	1.017915
3	1.017905	1.017915
4	1.017900	1.017910
5	1.017905	1.017910

Bij de bereiding van de depolarisator-pasta voor deze elementen hadden wij 1/10 volume dubbel gedestilleerd kwik toegevoegd. Deze elementen behouden, in tegenstelling met de Nrs. 57 en 58 (Tabel 13), hun konstante E.M.K. waarde gedurende langer tijd.

HOOFDSTUK VI.

INVLOED VAN DE DISPERSIEGRAAD VAN DE DEPOLARISATOR OP DE E.M.K. VAN HET WESTON-NORMAALELEMENT.

A. Het gebruik van de porseleinen kogeltjes.

In Hoofdstuk III onder *D* (blz. 42) hebben wij een overzicht gegeven van de wijze van werken, welke wij toepasten om de dispersiegraad van de preparaten mercurosulfaat te veranderen. Wij dienen daarop nog iets dieper in te gaan en willen allereerst enkele opmerkingen maken, betreffende het gebruik van de porseleinen kogeltjes.

Bij het uitkoken van de kogeltjes was ons reeds gebleken, dat door onderlinge wrijving en afslijping, betrekkelijk veel porseleinslib ontstond. Om een indruk te verwerven, in hoeverre dit slib invloed oefende op de E.M.K. van normaalelementen, waarin een met porselein behandeld depolarisator-preparaat gebezigd werd, hebben wij de volgende proef genomen:

In een dikwandig schudflesje (inhoud 60 cc.). brachten wij ± 200 , vooraf uitgekookte porseleinen kogeltjes en vulden het flesje verder met een oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, welke bij 30.0°C . verzadigd was. Het flesje met inhoud werd in het schudapparaat (Fig. 4, blz. 43) geklemd; vervolgens stelden wij het apparaat zodanig op, dat de hefboomsarm, welke het flesje droeg, ongeveer tot aan het draaipunt *E* ondergedompeld werd in het water van een thermostaat, welks temperatuur wij op 30.0°C . hielden.

Gedurende 10 dagen deden wij het flesje schudden: het resultaat van deze bewerking was een melkachtig troebele vloeistof, waaruit zich na rustig laten staan, een laagje vuilwit porseleinpoeder afscheidde.

Aan een hoeveelheid Hg_2SO_4 , preparaat E, welke zich bevond in een filtreerkroes met JENA-glasbodem, voegden wij behalve de voorgeschreven hoeveelheid gepoederd $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ook het porseleinslib van bovenvermelde schudproef toe.

Met behulp van de, door fijn verdeeld porselein, troebele cadmiumsulfaat-oplossing, maakten wij van het zich in de kroes bevindende mengsel een druppelbare brei, welke als depolarisator gebruikt werd in de Weston-elementen Nrs. 36 en 37 (geconstrueerd: 12 Junie 1933), terwijl dezelfde troebele oplossing gebezigd werd als elektrolyt.

Tabel 15. $t = 30.00^\circ \text{C}$. Depolarisator E.

Ouderdom in maanden	Nr. 36	Nr. 37
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017855	1.017865
2	1.017850	1.017860
3	1.017860	1.017860
4	1.017860	1.017855
5	1.017860	1.018405*)
6	1.017860	1.017860
7	1.017855	1.017855
8	1.017855	1.017860
9	1.017860	1.017860
10	1.017860	1.017855
11	1.017860	1.017855

*) Meting, verricht bij 20.00°C . Moet zijn 1.018300 Volt.

Vergelijking van Tabel 15 met Tabel 4, waarin wij de E.M.K. waarden van Weston-elementen met E als depolarisator opgetekend hebben, doet ons onmiddellijk zien, dat het elektromotories gedrag van de elementen Nrs. 36 en 37 volkomen overeenstemt met dat van de elementen, waarin „zuiver” E was gebruikt.

Op grond van deze proef, mochten wij dus aannemen, dat tegen het gebruik van porseleinen kogeltjes als schudmateriaal bezwaren niet konden worden ingebracht ¹⁾.

Volledigheidshalve moeten wij nog opmerken, dat de reactie van de troebele cadmiumsulfaat-oplossing neutraal was.

B. Schudproeven met Preparaat P_{II}.

In Tabel 1 (blz. 37) zien wij, dat de korrelgrootte van preparaat P_{II} 5—70 μ bedroeg. Nadat ons gebleken was uit voorlopige proeven, dat het schudden met porseleinen kogeltjes in staat was, de door ons gewenste verandering in dispersiegraad teweeg te brengen, zijn wij er toe overgegaan, een deel van onze P_{II}-voorraad op de reeds beschreven wijze om te zetten in P_{II} (fijn).

Na 10 dagen schudden bleek de korrelgrootte van het nu zeer homogeen dispers geworden preparaat gedaald te zijn tot op een gemiddelde waarde van 3—6 μ . Terloops willen wij opmerken, dat wij uit voorlopige schudproeven geleerd hadden, dat een schudduur van 10 dagen nodig, maar ook voldoende, was om deze korrelgrootte te bereiken ²⁾.

Nadat het schudapparaat gestopt was, brachten wij de inhoud van de flesjes over in een ruime glazen trechter, waarin wij vooraf een porseleinen zeefplaatje (met milli-

¹⁾ Een dergelijke proef, waarbij wij 100 agaten kogeltjes deden schudden, leerde ons, dat tengevolge van de grote hardheid van het agaat, in dit geval slijpsel niet ontstond.

²⁾ Het is ons niet mogelijk gebleken de korrelgrootte beneden 3 μ te doen dalen.

meter-wijde porieën) hadden aangebracht. Door middel van herhaald spoelen met verdund H_2SO_4 , was het mogelijk het Hg_2SO_4 op te vangen in een onder de trechter geplaatste Erlenmeyer, terwijl de kogeltjes op het zeefplaatje in de trechter achterbleven.

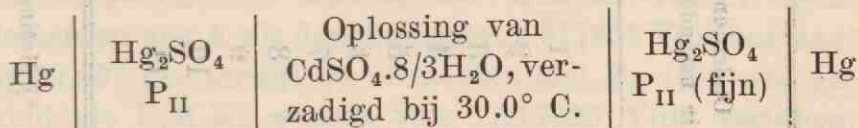
Op de reeds meermalen (zie b.v. blz. 33) beschreven wijze werd het Hg_2SO_4 bevrijd van H_2SO_4 en uitgewassen met cadmiumsulfaat-oplossing, totdat de reactie van de doorlopende wasvloeistof ten opzichte van Congo-rood neutraal bleek te zijn.

Met dit P_{II} (fijn) hebben wij 9 Junie 1933 geconstrueerd de Weston-elementen Nrs. 30, 31 en 32, terwijl wij 3 Julie 1933 met ditzelfde preparaat gemaakt hebben de elementen Nrs. 40, 41 en 42. De resultaten van onze metingen aan deze elementen hebben wij samengevat in Tabel 16, blz. 72.

Beschouwen wij nu naast elkaar Tabel 8, welke op het oorspronkelijke P_{II} betrekking heeft en Tabel 16, dan valt ons op, dat het gedrag van de elementen met P_{II} (fijn) belangrijk beter is te noemen, dan dat van de Weston-elementen Nr. 24 e. v.

Tevens blijkt uit Tabel 16 bij vergelijking met Tabel 8, dat er een verhoging van ± 100 microvolt is ingetreden ten gevolge der verhoogde dispersie van het gebruikte Hg_2SO_4 , gelijk zulks op thermodynamische gronden te wachten was.

Deze verhoging konden wij ook nog op de volgende wijze aantonen. Op 8 Junie 1933 stelden wij samen: de „cellen” Nrs. 87 en 88; wij spreken hier van „cellen” in plaats van „elementen” om aan te duiden, dat ze geconstrueerd werden volgens het schema:



Tabel 16. $t = 30.00^{\circ} \text{C}$. Depolarisator P_{II} (rjn).

Ouderdom in maanden	Nr. 30	Nr. 31	Nr. 32	Nr. 40	Nr. 41	Nr. 42
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017920	1.017925	1.017925	1.017915	1.017915	1.017920
2	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925
3	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925
4	1.017925	1.017925	1.017920	1.017925	1.018410 *)	1.017925
5	1.017915	1.018415 *)	1.017925	1.017920	1.017925	1.017925
6	1.017925	1.017920	1.017925	1.017920	1.017925	1.017925
7	1.017925	1.017925	1.017920	1.017925	1.017925	1.017920
8	1.017925	1.017925	1.017920	1.017925	1.017920	1.017920
9	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925	1.017920	1.017920
10	1.017925	1.017925	1.017925	1.017925	1.017920	1.017920
11	1.017925	1.017925	1.017925	1.017920	1.017925	1.017920

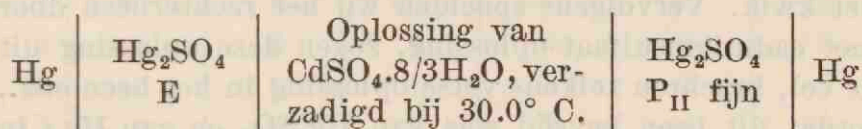
*) Metingen, verricht bij 20.00°C . Moet zijn 1.018300 Volt.

De P_{II} (fijn) elektrode bleek de positieve pool te zijn, zulks in overeenstemming met de op een grotere oplosbaarheid van het Hg_2SO_4 gegronde verwachting. De E.M.K. van deze cellen stemt volgens Tabel 17 goed overeen met het elektromotories verschil, dat wij aan de desbetreffende normaalelementen hadden geconstateerd.

Tabel 17. $t = 30.00^\circ C.$

Ouderdom in maanden	Cel Nr. 87	Cel Nr. 88
	$P_{II} \longleftrightarrow P_{II \text{ FIJN}}$	$P_{II} \longleftrightarrow P_{II \text{ FIJN}}$
	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts
1	96	87
2	104	99
3	103	108
4	110	112
5	110	112
6	107	110

In dit verband moeten wij nog melding maken van de metingen, verricht aan de cellen Nrs. 136, 137 en 138 (gemaakt 14 Februari 1934). Deze cellen, samengesteld volgens het schema



vertoonden in elektromotories opzicht het beeld van Tabel 18, blz. 74.

Uit de metingen, weergegeven in Tabel 4 (blz. 54) blijkt, dat de gemiddelde waarde der E.M.K. van Weston-elementen met E als depolarisator, 1.017855 Volt bedraagt bij $30.00^\circ C.$, terwijl de elementen met P_{II} (fijn) een gemiddelde E.M.K. waarde van 1.017925 Volt vertonen.

Tabel 18. $t = 30.00^\circ \text{C.}$

Ouderdom in maanden	Cel Nr. 136	Cel Nr. 137	Cel Nr. 138
	$E \longleftrightarrow P_{II} \text{ FIJN}$	$E \longleftrightarrow P_{II} \text{ FIJN}$	$E \longleftrightarrow P_{II} \text{ FIJN}$
	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts
$\frac{1}{2}$	65	58	63
1	64	62	59
$1\frac{1}{2}$	62	wordt Weston	wordt Weston
$2\frac{1}{2}$	63	Nr. 77	Nr. 78

Het langs die weg waargenomen verschil van ± 70 microvolt heeft dus dezelfde orde van grootte als de E.M.K. van Nr. 136 e.v.

De toevoeging „wordt Weston Nr. 77, resp. Nr. 78” in Tabel 18 heeft de volgende betekenis: Toen de cellen 137 en 138 een maand „oud” waren, hebben wij ze uit de thermostaat genomen en ze in Weston-normalelementen veranderd. Te dien einde werden de gummistopjes verwijderd, waarna wij met behulp van pipetten en de waterstraalluchtpomp uit cel Nr. 137 wegzogen de inhoud van het rechterbeen (zie schema op blz. 73), dus achtereenvolgens de elektrolytoplossing, het Hg_2SO_4 , P_{II} (fijn) en het kwik. Vervolgens spoelden wij het rechterbeen door met cadmiumsulfaat-oplossing, zogen deze oplossing uit de cel, brachten telkens verse oplossing in het been enz., totdat dit been bevrijd was van Hg_2SO_4 en van Hg: in de vulling van het linkerbeen werd door deze bewerking niet verandering gebracht.

Op de vroeger aangegeven wijze (blz. 46) brachten wij in het rechterbeen de benodigde hoeveelheid cadmium-amalgaam en gingen verder te werk, zoals bij het vullen van Weston-elementen, zodat wij tenslotte verkregen een Weston-element met E als depolarisator.

Een halve maand na deze verandering vertoonde dit element een E.M.K. van 1.017860 Volt, anderhalve maand later bedroeg deze 1.017855 Volt, dus in goede overeenstemming met de voor E als normale waarde gevonden E.M.K. van 1.017855 Volt.

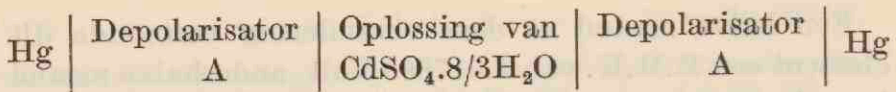
Van cel Nr. 138 werd op dezelfde wijze uit het linkerbeen de inhoud verwijderd, zodat na de nodige bewerkingen uit deze cel een Weston-element ontstond met P_{II} (fijn), waarvan de E.M.K. na een halve maand vastgesteld werd op 1.017920 Volt, na anderhalve maand op 1.017925 Volt, welke waarden zeer goed overeenkomen met die van Tabel 16.

Hierboven hebben wij gesproken over cellen van het type „depolarisator A \longleftrightarrow depolarisator B”. In verband daarmee willen wij in Tabel 19 de waarden voor de

Tabel 19.

Onderdom in dagen	Cel Nr. 14	Cel Nr. 18	Cel Nr. 53	Cel Nr. 15	Cel Nr. 16	Cel Nr. 49
	$P_1 \longleftrightarrow P_1$	$P_1 \longleftrightarrow P_1$	$P_1 \longleftrightarrow P_1$	$E \longleftrightarrow E$	$E \longleftrightarrow E$	$E \longleftrightarrow E$
	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts	E.M.K. in μ Volts
1	30	8	60	—	—	23
5	10	0	4	7	3	0
10	10	0	1	1	3	0
15	2	—2	0	0	—1	—
20	3	0	—	—	—	—
25	—3	—1	—	0	—	—
30	0	—2	—	0	—	—

E.M.K. geven, welke wij gemeten hebben aan enige zogenaamde „blinde” cellen, samengesteld volgens het schema



Het blijkt, dat deze cellen, wier depolarisatoren in de Tabel zijn aangegeven, na ongeveer een week prakties een E.M.K. nul hebben.

Een ander deel van ons preparaat P_{II} hebben wij gedurende 10 dagen doen schudden met 100 agaten kogeltjes en verdund H₂SO₄ in agaten flesjes (zie ook blz. 45). Uit microscopiese metingen bleek, dat wij ook op deze wijze een homogeen dispers preparaat konden verkrijgen met een korrelgrootte van $\pm 3-4 \mu$. Van dit preparaat hebben wij ons op 27 September 1933 bediend om de elementen Nrs. 47 en 48 te construeren.

Uit de cijfers van Tabel 20, welke op deze elementen betrekking hebben, mogen wij besluiten, dat het gedrag

Tabel 20. $t = 30.00^\circ \text{C}$. Depolarisator P_{II} (fijn)

Ouderdom in maanden	Nr. 47	Nr. 48
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017910	1.017920
2	1.017915	1.017920
3	1.017910	1.017920
4	1.017910	1.017915
5	1.017910	1.017915
6	1.017915	1.017915
7	1.017915	1.017910

van deze elementen niet afwijkt van dat der elementen, welke depolarisator verkregen was na schudden met porseleinen kogeltjes.

Bij het beschouwen van de Tabellen 16 en 20 treft het in sterke mate, dat de onregelmatige daling, welke wij volgens Tabel 8 zouden hebben moeten waarnemen aan elementen met P_{II} , zich niet meer voordoet, nadat P_{II} fijngeveven is; elementen met P_{II} (fijn) hebben een E.M.K., welke gedurende langere tijd een zeer konstante waarde bezit.

Een kritiese bespreking van het verschillende gedrag der preparaten P_{II} en P_{II} (fijn), zullen wij in het volgende Hoofdstuk geven.

C. Schudproeven met Preparaat P_{III} .

De proeven, welke wij onder *B* beschreven hebben, mogen reeds als bewijs voor een aan dispersieverschil te wijten E.M.K.-effekt worden beschouwd. Toch hebben wij het wenselijk geacht ook de andere preparaten, welke langs zuiver chemiese weg waren bereid, te onderwerpen aan de bewerking met porseleinen kogeltjes.

Het uitgangsprодукт P_{III} was een zeer heterogeen-dispers preparaat; naast kleine partikeltjes van $\pm 1 \mu$, waren aanwezig kristallen, welker afmetingen wij vastgesteld hadden op 200 μ bij 800 μ .

Het schudden met 200 porseleinen kogeltjes gedurende 10 dagen was voldoende om dit materiaal te veranderen in een homogeen dispers, volkomen op P_{II} (fijn) gelijkend, produkt met een korrelgrootte van 3—4 μ .

8 Februarie 1934 hebben wij met dit P_{III} (fijn) de Weston-elementen Nrs. 72 en 73 geconstrueerd.

De resultaten van onze metingen, welke door omstandigheden slechts een betrekkelijk kort tijdsverloop bestrijken, geven wij weer in Tabel 21.

Nemen wij als gemiddelde E.M.K. waarde uit deze Tabel 1.017995 Volt en vergelijken wij deze met de gemiddelde E.M.K. van Tabel 12, dan zien wij, dat ver-

Tabel 21. $t = 30.00^{\circ} \text{C.}$ Depolarisator P_{III} (fijn)

Ouderdom in maanden	No. 72	No. 73
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.017980	1.017995
2	1.017990	1.018000
3	1.017995	1.017995

hoging van de dispersiegraad in dit geval een toeneming der E.M.K. met een bedrag van ± 120 microvolt ten gevolge heeft gehad.

D. Schudproeven met Preparaat $P_{P.T.R.}$.

Ook aan dit preparaat hebben wij een verandering in korrelgrootte kunnen bewerkstelligen, door de grootte der deeltjes, welke bij het oorspronkelijk materiaal 10—15 μ bedroeg, omlaag te brengen tot een gemiddelde afmeting van 4 μ .

De Weston-elementen Nrs. 74 en 75 (8 Februarie 1934) leverden volgens Tabel 22 een E.M.K., welke ± 100 microvolt hoger is dan die van de Weston-elementen,

Tabel 22. $t = 30.00^{\circ} \text{C.}$ Depolarisator $P_{P.T.R.}$ (fijn)

Ouderdom in maanden	Nr. 74	Nr. 75
	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
1	1.018000	1.018000
2	1.018000	1.018000
3	1.018000	1.018005

samengesteld met het oorspronkelijk preparaat; volgens Tabel 13 was deze gedurende de eerste drie maanden 1.017880—1.017900 Volt.

E. Schudproeven met Preparaat P_I.

Volledigheidshalve hebben wij ook een kleine hoeveelheid P_I onderworpen aan de schudproef met porseleinen kogeltjes, waardoor de korrelgrootte van 5—70 μ daalde tot op een waarde van 4—6 μ .

Het 14 Februarie 1934 samengestelde element Nr. 71 vertoonde volgens Tabel 23 een E.M.K. van 1.017925 Volt, welke goed overeenstemt met de E.M.K. van

Tabel 23.

$t = 30.00^{\circ} \text{C.}$ Depolarisator P_I (fijn)

Ouderdom in maanden	Nr. 71
	E.M.K. in Volts
1	1.017930
2	1.017925
3	1.017930

elementen, waarin P_{II} (fijn) als depolarisator was gebezigd, dus ook bij P_I (fijn) een E.M.K. verhoging van ± 100 microvolt, als gevolg van de verandering in korrelgrootte.

F. Rekristallisatieproeven.

Veel behoeven wij niet te zeggen over deze proeven, aangezien zij niet geleid hebben tot enig positief resultaat. De vraag, of het mogelijk zou zijn een fijndispers preparaat

Hg_2SO_4 door middel van bepaalde bewerkingen om te zetten in een produkt van grover dispersiegraad, is reeds door verschillende onderzoekers gesteld en ontkennend beantwoord.

Toch wensten wij zelf nog een poging in die richting te doen en zijn bij de desbetreffende proeven als volgt te werk gegaan:

Kleine hoeveelheden van het preparaat P_{II} (fijn) werden in ruime Erlenmeyers gebracht ¹⁾, zodat het zout in een zeer dun laagje de bodem bedekte. Nadat op het Hg_2SO_4 enige cc. van een bij kamertemperatuur verzadigde oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ waren geschonken, sloten wij de Erlenmeyers met gummistoppen en hingen ze op in een koperen bak met water, waarvan wij gedurende een week de temperatuur handhaafden tussen 50 en 60° C.

Daarna lieten wij afkoelen tot kamertemperatuur; op enige dagen kamertemperatuur volgden wederom enige dagen met een badtemperatuur van 50—60° C. Deze afwisselende verwarming en afkoeling hebben wij voortgezet gedurende ruim 2 maanden, terwijl wij na elke verandering van temperatuur de korrelgrootte langs microscopische weg bepaalden. Van enige microscopies waarneembare verandering hebben wij tekenen niet gevonden.

Deze proef is later nog twee maal herhaald, waarbij wij door het toevoegen van enkele grotere kristallen gezorgd hadden voor de aanwezigheid van entmateriaal, doch positieve resultaten in bovenvermelde zin hebben wij niet kunnen bereiken. ²⁾

Het elektromotories gedrag van de Weston-elementen, welke als depolarisator P_{II} (fijn) bevatten (Tabel 16),

¹⁾ Nadat ons gebleken was, dat de „fijne” preparaten een veel grotere lichtgevoeligheid bezaten, dan de grovere produkten, hebben wij de schudflesjes en ook deze Erlenmeyers aan de buitenzijde bedekt met een laagje zwarte lak.

²⁾ Zie in tegenstelling hiermede: P. JANET en R. JOUAUST, Travaux du Laboratoire Central d'Electricité, Paris 1908, blz. 41.

HOOFDSTUK VII.

BESPREKING DER RESULTATEN.

Bij het bespreken van vroegere onderzoekingen (Hoofdstuk I), welke het Hg_2SO_4 in zijn hoedanigheid van depolarisator in het Weston-element betroffen, zijn wij reeds in de gelegenheid geweest de verschillende problemen aan te roeren, welke zich bij die onderzoekingen hebben voorgedaan.

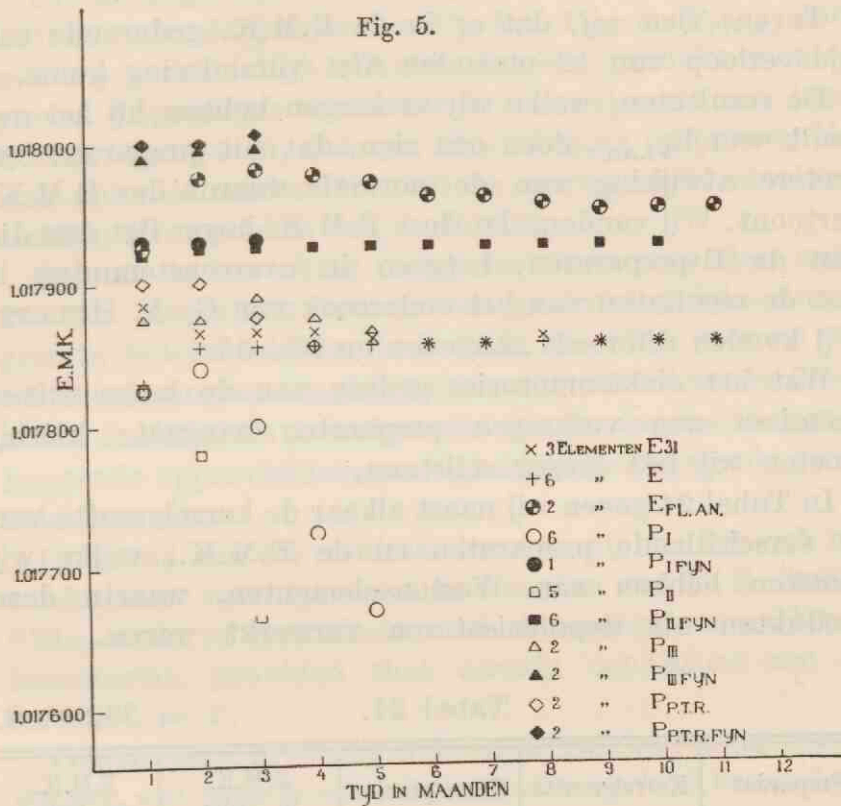
Na de in de vorige Hoofdstukken gegeven behandeling van de door ons verkregen experimentele resultaten, willen wij op enkele punten iets dieper ingaan.

Allereerst moeten wij opmerken, dat wij voor ons onderzoek merendeels gebruik gemaakt hebben van Weston-elementen; slechts bij uitzondering maakten wij cellen van het type „depolarisator A \longleftrightarrow depolarisator B”.

Voorlopige proeven hadden ons doen besluiten (zulk ook op grond ener opmerking van G. A. HULETT¹⁾), dat men niet ten volle gerechtigd is de resultaten met dergelijke cellen verkregen, zonder meer toe te passen op Weston-normaalelementen, aangezien de omstandigheden in dit element van andere aard zijn, dan die in zulk een cel. Toch willen wij in dit verband nog opmerken, dat wij met de cellen Nrs. 87, 88, 136, 137 en 138 (zie blz. 73 vv.), resultaten hebben verkregen, welke overeenstemden met die, welke de Weston-elementen ons hadden geleverd.

¹⁾ Phys. Rev. **22**, 321 (1906).

Aler wij overgaan tot een kritiese bespreking van onze uitkomsten, willen wij de aandacht vestigen op Fig. 5. Ten einde een beter overzicht te verkrijgen over de resultaten der metingen, welke in de verschillende Tabellen van de Hoofdstukken V en VI zijn neergelegd, hebben wij



in deze grafiese voorstelling de belangrijkste gegevens samengevat.

Uit de in Figuur 5 gegeven verklaring blijkt voldoende, dat wij in deze grafiek de gemiddelde waarden hebben getekend voor die gevallen, waarin wij over een aantal elementen beschikten.

Aan de hand van Fig. 5 merken wij op, dat het elektromotories gedrag van de elementen, welke E₃₁ en E als

depolarisator bevatten, zeer bevredigend genoemd moet worden.

Wij mogen aannemen, dat de E.M.K. van deze elementen de juiste waarde bezit, onder inachtneming van hetgeen wij in Hoofdstuk IV gezegd hebben over onze standaarden.

Tevens zien wij, dat er in de E.M.K. gedurende een tijdsverloop van 12 maanden niet verandering komt.

De resultaten, welke wij verkregen hebben bij het gebruik van $E_{\text{Fl.An.}}$, doen ons zien, dat dit preparaat een grotere afwijking van de normale waarde der E.M.K. vertoont. Wij vonden, dat deze E.M.K. hoger ligt dan die van de E-preparaten, hetgeen in overeenstemming is met de resultaten van het onderzoek van G. A. HULETT. Wij konden dit reeds aangeven op blz. 55.

Wat het elektromotories gedrag van de langs zuiver chemiese weg verkregen preparaten aangaat: hierbij moeten wij iets langer stilstaan.

In Tabel 24 geven wij naast elkaar de korrelgrootte van de verschillende preparaten en de E.M.K., welke wij gemeten hebben aan Weston-elementen, waarin deze produkten als depolarisatoren verwerkt waren.

Tabel 24. $t = 30.00^{\circ} \text{ C.}$

Preparaat	Korrelgrootte	Korrelgrootte	E.M.K. in Volts	E.M.K. in Volts
P_I	5-60 μ		1.017840	
$P_{I(\text{FIJN})}$		4-6 μ		1.017930
P_{II}	5-70 μ		1.017780	
$P_{II(\text{FIJN})}$		3-6 μ		1.017925
P_{III}	3-800 μ		1.017875	
$P_{III(\text{FIJN})}$		3-4 μ		1.017995
$P_{\text{P.T.R.}}$	10-15 μ		1.017900	
$P_{\text{P.T.R.}(\text{FIJN})}$		$\pm 4 \mu$		1.018000

Uit overwegingen van praktische aard hebben wij voor de E.M.K.-waarden, welke wij in de laatste twee kolommen geven, de gemiddelde waarden gekozen op het tijdstip, waarop de elementen een ouderdom van twee maanden bezaten.

Uit de gegevens, welke wij in deze Tabel neergelegd hebben voor de preparaten P_I, P_{II}, P_{III} en P_{P.T.R.} kunnen wij onmiddellijk aflezen, dat een produkt met een grover dispersiegraad aan het Weston-element een hoger E.M.K. kan geven, dan een fijner dispers preparaat. Men mag dus niet zonder meer uit de korrelgrootte conclusies trekken ten opzichte van de E.M.K.

Ook na de bewerking met porseleinen kogeltjes, welke de vier preparaten tot op een prakties gelijke korrelgrootte bracht, blijken de E.M.K.-waarden voor de verschillende preparaten nog aanzienlijk uit elkaar te lopen, zodat dus niet de korrelgrootte (en de daarmee samenhangende oppervlaktetenspanning) de enige bepalende grootte kan zijn.

Op grond van dit resultaat kunnen wij ons dan ook niet zonder meer verenigen met de woorden van F. E. SMITH: "The mode of manufacture of the mercurous sulfate is immaterial, provided that certain conditions are observed".¹⁾

Volgens onze ervaring is de wijze van bereiding van het Hg₂SO₄ wel degelijk een faktor, welke invloed kan oefenen op de E.M.K. daarvan. De mogelijkheid van het aanwezig zijn van sporen verontreinigingen mogen wij niet uitsluiten. Deze, in meer of minder sterke mate, optredende insluiting van vreemde bijmengsels is een verschijnsel, dat men niet volkomen in de hand heeft.

Wat de E.M.K. van elementen met P.-preparaten betreft, volgens Tabel 24 zien wij, dat deze E.M.K. bij

¹⁾ Zie blz. 25.

P_I en P_{II} ligt beneden, bij P_{III} en $P_{P.T.R.}$ boven die van Weston-normaalelementen, welke E bevatten. Dit laatste verschijnsel werd reeds waargenomen bij vroegere onderzoekingen.

In dit verband vermelden wij, dat G. A. HULETT ¹⁾ waargenomen heeft, dat de E.M.K. van elementen met een P.-preparaat ± 100 tot 200 microvolt hoger was, dan die van elementen, waarin E.-preparaten waren gebezigd.

Gaan wij nu aan de hand van Fig. 5 het elektromotories gedrag van de P.-preparaten na, dan zien wij in de grafiese voorstelling de duidelijk uitgesproken snelle daling der E.M.K. van de elementen met P_I en P_{II} , terwijl ook het gedrag van de elementen, welke $P_{P.T.R.}$ bevatten wijst in de richting van een afnemende E.M.K.

Dit verschijnsel staat wel in zeer scherpe tegenstelling tot het gedrag van de Weston-elementen, waarin dezelfde preparaten, doch nu met een aanzienlijk fijner dispersiegraad, gebezigd waren. De E.M.K. van de elementen met P_{II} (fijn) blijft gedurende 11 maanden voortreffelijk konstant.

In Hoofdstuk V op blz. 59 hebben wij reeds enige korte opmerkingen gemaakt over de mogelijke aanwezigheid van basies mercurosulfaat in de depolarisator-pasta.

Een nadere beschouwing van het in Hoofdstuk VI onder B. beschreven experimentele materiaal doet de juistheid dezer onderstelling veld winnen. Wanneer wij trachten een verklaring te geven voor het verschillend gedrag van P_{II} en P_{II} (fijn), willen wij er allereerst nog eens nadrukkelijk de aandacht op vestigen, dat het schudden van preparaat P_{II} met porseleinen kogeltjes heeft plaats gevonden in een milieu van verdund H_2SO_4 (1 op 6). Nemen wij nu aan, dat in het uitgangsprодукт P_{II} een geringe hoeveelheid basies mercurosulfaat aanwezig was,

¹⁾ Z. physik. Chem. **49**, 483 (1904).

dan wordt door het schudden in verdund H_2SO_4 (gedurende 10 dagen), waarbij bovendien de kristallen verbrijzeld worden, de mogelijkheid gegeven, dat het aanwezige basies sulfaat zich alsnog heeft omgezet in normaal Hg_2SO_4 . Zodoende zou deze krachtige behandeling met H_2SO_4 in staat zijn van het onbruikbaar blijvende uitgangsmateriaal een alleszins bruikbare depolarisator te maken.

Het is ons reeds opgevallen in Tabel 8, blz. 60, dat het gedrag van Weston-element Nr. 54 in zoverre afweek van dat der andere P_{II} -bevattende elementen, dat aan dit element een daling van de E.M.K. na ± 5 maanden nog niet kon worden waargenomen.

Het enige verschil tussen Nr. 54 en de andere elementen in Tabel 8 is, dat Nr. 54 vijf maanden later is geconstrueerd dan de andere elementen. De samenstelling en de genomen voorzorgen waren voor alle P_{II} -elementen dezelfde; zodoende blijft ons slechts over te constateren, dat het Hg_2SO_4 , hetwelk in Nr. 54 werd gebruikt, 5 maanden langer in het voorraadflesje gestaan heeft onder de oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

Wanneer wij in dit geval aannemen, dat er tussen eventueel aanwezig basies mercurosulfaat en de cadmiumsulfaat-oplossing een chemiese reactie heeft plaats gevonden, kunnen wij toch niet verklaren, waarom deze omzetting van basies zout in neutraal sulfaat niet kan plaats vinden binnen de elementen, waar de pasta in dezelfde mate is doordrongen en omgeven met de oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$.

Hetgeen hierboven is gezegd over preparaat P_{II} mogen wij op grond van de waargenomen verschijnselen ook toepassen op het gedrag van de preparaten P_{I} en P_{I} (fijn).

Men zou dus bezwaren kunnen inbrengen tegen de zuiverheid van de beide preparaten P_{I} en P_{II} , doch wij menen, dat deze bezwaren in genen dele kracht kunnen

ontnemen aan de conclusies, welke wij willen trekken uit onze proeven betreffende de invloed van de dispersiegraad van het gebruikte Hg_2SO_4 op de E.M.K. van Weston-elementen.

Zoals uit Fig. 5 voldoende duidelijk blijkt, hebben wij ook aan de preparaten P_{III} en PP.T.R. na de bewerking met porseleinen kogeltjes een verhoging van de E.M.K. kunnen waarnemen.

In de literatuur is reeds van verschillende zijden de opmerking gemaakt, dat een aan dispersieverschil toe te schrijven E.M.K.-effekt eerst dan waarneembaar zou kunnen worden, wanneer de korrelgrootte daalde beneden 2μ ¹⁾. Bij onze schudproeven, waarvoor uiteraard slechts chemies indifferent materiaal, zoals porselein of agaat, gebruikt mocht worden, zijn wij er niet in geslaagd de grootte van de deeltjes beneden $\pm 3 \mu$ te brengen.

Deeltjes van 3μ en kleiner waren, zij het dan ook in zeer geringe hoeveelheid, reeds aanwezig in de uitgangsprogrammen; nu is het bekend, dat de oplosbaarheid, in ons geval dus de E.M.K., bepaald wordt door de kleinste korrelgrootte, welke in de „Bodenkörper“ aanwezig is. Dat deze allerkleinste kristallen van P_I en van de andere preparaten in onze Weston-elementen niet bepalend waren voor de E.M.K., menen wij als volgt te moeten verklaren: De mercurosulfaat-pasta wordt enkele malen aangeroerd met overmaat cadmiumsulfaat-oplossing; deze lost een geringe hoeveelheid Hg_2SO_4 op.

Aangezien de kleinste deeltjes de grootste oplosbaarheid bezitten, zijn het juist deze deeltjes, welke door het uitwassen het eerst verwijderd worden uit het preparaat.

Is de pasta in het element gebracht, dan komt zij daar in aanraking met zuivere oplossing van $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$; deze moet verzadigd geraken aan Hg_2SO_4 , hetgeen weder-

¹⁾ G. A. HULETT, Phys. Rev. **22**, 321 (1906).

om het verdwijnen van de fijnste deeltjes met zich mede brengt.

Tengevolge van de bewerking met de porseleinen kogeltjes verkregen wij zeer homogeen disperse preparaten; ook van deze worden de fijnste kristalfragmenten het eerst opgelost, doch de korrelgrootte van het achterblijvende Hg_2SO_4 is toch van veel lager orde dan die van de preparaten, waarvan wij uitgegaan waren, zodat wij hier een verhoogde E.M.K. mochten wachten.

Dat wij deze verhoging van E.M.K. hebben kunnen waarnemen aan een viertal preparaten, voor welke bereiding drie verschillende wegen waren gevolgd, doet ons besluiten, dat de dispersiegraad van de gebruikte depolarisator een faktor is, welke op de E.M.K. van het Weston-normaalelement invloed oefent.

Deze invloed kan, zoals blijkt uit de resultaten van onze metingen, zo ver gaan, dat hij zich ten opzichte van de E.M.K. van het Weston-element uit in een verandering van de vierde decimaal (zie Tabel 24).

Bij het vergelijken van de E.M.K. der elementen, welke fijndisperse preparaten van Hg_2SO_4 bevatten, met die van E. bevattende elementen (resp. 1.017925 Volt en 1.017855 Volt), moeten wij opmerken, dat deze fijndisperse produkten niet meer in staat zijn aan het Weston-element de juiste E.M.K. te geven: Wel staan tegenover het nadeel van de te hoge E.M.K. enkele voordelen.

Weston-elementen met fijndisperse depolarisatoren bereiken in zeer korte tijd na hunne constructie de definitieve waarde der E.M.K., terwijl ook bij deze elementen de hysteresis aanzienlijk geringer is dan bij die van elementen met grover disperse depolarisatoren.

Daar dit laatste verschijnsel reeds herhaalde malen onder bijvoeging van getallenmateriaal bestudeerd is, zien wij er vanaf onze desbetreffende metingen weer te geven.

SAMENVATTING.

Vatten wij de resultaten van ons onderzoek kort samen, dan moeten wij onze voorkeur uitspreken voor preparaten Hg_2SO_4 , welke langs elektrolytische weg bereid zijn.

Deze wijze van bereiden is naar onze mening voldoende eenvoudig om, met inachtneming van bepaalde voorschriften, reproduceerbare en elektromotories juiste resultaten te geven. Ditzelfde kan niet gezegd worden van de verschillende wijzen, welke gebezigd worden voor het bereiden van Hg_2SO_4 langs zuiver chemiese weg, waarbij de kans op insluiting van vreemde bijmengsels steeds mogelijk blijft.

Onze schudproeven geven een bevestigend antwoord op de vraag of, en in hoeverre, de dispersiegraad van de depolarisator invloed oefent op de E.M.K. van het Weston-normaal-element. Verschillen van ± 100 microvolts kunnen optreden. Wij menen dan ook, dat het vraagstuk, hetwelk op blz. 23 vv. werd behandeld, is opgelost.

Indien men bij het construeren van Weston-normaal-elementen gebruik wil maken van preparaten van Hg_2SO_4 langs chemiese weg uit oplossingen verkregen, zal men rekening dienen te houden met de korrelgrootte van de gebezigde preparaten.

Mede echter omdat bij deze preparaten de dispersiegraad niet de enige E.M.K. bepalende faktor is, besluiten wij tot verwerping van het gebruik der langs chemiese weg verkregen preparaten.

DE LITERATUUR OVER HET WESTON-
NORMAALELEMENT.

A. ALGEMEEN.

1. E. WESTON, U.S.A. Patent Nr. 494824, 1891.
2. ——— Electrician **30**, 741 (1892).
3. ——— Elektrotech. Z. **13**, 235 (1892).
4. MUIRHEAD en DEARLOVE, Beibl. Ann. Physik. **18**, 936 (1894).
5. W. JAEGER en R. WACHSMUTH, Elektrotech. Z. **15**, 507 (1894).
6. ——— ——— Wied. Ann. **59**, 575 (1896).
7. ——— ——— Elektrotech. Z. **18**, 647 (1897).
8. W. C. FISHER, Electrician **39**, 705 (1897).
9. MAC. INTOSH, J. Phys. Chem. **2**, 185 (1898).
10. W. JAEGER en K. KAHLE, Z. Instrumentenk. **18**, 161 (1898).
11. ——— ——— Wied. Ann. **65**, 926 (1898).
12. J. HENDERSON, Phil. Mag. **48**, 152 (1899).
13. W. JAEGER, Die Normalelemente, Halle a.S. 1902.
14. Reports Intern. Electrical Congress. St. Louis. 1904.
15. F. A. WOLFF en C. E. WATERS, Bur. Standards. Bull. **3**, 623 (1907).
16. ——— ——— Ibid. **4**, 1 (1907).
17. Report Intern. Conference on Electrical Units and Standards. London. 1908 (en Appendix to the Report).
18. P. JANET en R. JOUAUST, Travaux du Laboratoire Central d'Electricité, Paris. 1908.
19. F. E. SMITH, Phil. Trans. **207**, 393 (1908).

- 19a. W. JAEGER en ST. LINDECK, Elektrotech. Z. 1909, Nr. 15.
20. ERNST COHEN, Z. Elektrochem. **16**, 720 (1910).
21. Z. Instrumentenk. **30**, 114, 152, 175, 188 (1910).
22. Z. Elektrochem. **17**, 34 (1910).
23. P. J. H. VAN GINNEKEN, Diss. Utrecht. 1910.
24. ——— en H. R. KRUYT. Z. physik. Chem. **77**, 744 (1911).
25. H. L. BRONSON en A. N. SHAW, Electrician **66**, 698 (1911).
26. Report Intern. Committee on Electrical Units and Standards. Washington. 1912.
27. A. N. SHAW, Trans. Roy. Soc. Canada [3] **11**, 129 (1917).
28. ——— en H. E. REILLY, Ibid. **13**, 171 (1919).
29. W. JAEGER, Elektrische Messtechnik. II Aufl. Leipzig. 1922.
30. F. E. SMITH, Dict. Applied Physics (Glazebrook) **2**, 271 (1922).
31. Rapports et Procès-Verbaux des Séances du Comité International des Poids et Mesures. 1928, 1929, 1931.
32. M. F. MALIKOV en A. C. KOLOSsov, Chambre Centrale des Poids et Mesures de l'U.R.S.S. 1928. blz. 8, 28.
33. M. A. CHÂTELAIN en M. F. MALIKOV, Ibid. 1930. blz. 3, 12, 15.
34. H. v. STEINWEHR, Z. Instrumentenk. **50**, 19 (1930).
35. E. S. TCHOURAEVA, Chambre Centrale des Poids et Mesures de l'U.R.S.S. 1932, blz. 17.
36. M. F. MALIKOV, Ibid. 1932. blz. 50.
37. A. C. KOLOSsov, Ibid. 1932, blz. 66.
38. ———, V. V. MÜLLER en E. S. TCHOURAEVA, Travaux de l'Institut de Métrologie et de Standardisation de l'U.R.S.S. 1933, blz. 31.

39. E. S. TCHOURAEVA, *Ibid.* blz. 39.
 40. Rapports et Procès-Verbaux des Séances du Comité International des Poids et Mesures, Paris, 1933.

B. DE CADMIUM-AMALGAMEN.

41. HOCKIN en TAYLOR, *J. Soc. Telegraph Engineers* **7**, 282 (1879).
 42. ST. LINDECK, *Wied. Ann.* **35**, 311 (1888).
 43. A. DEARLOVE, *Electrician* **31**, 645 (1893).
 44. W. JAEGER, *Wied. Ann.* **65**, 106, 926 (1898).
 45. TH. W. RICHARDS en G. N. LEWIS, *Z. physik. Chem.* **28**, 1 (1899).
 46. W. KERP en W. BÖTTGER, *Z. anorg. allgem. Chem.* **25**, 1 (1900).
 47. H. T. BARNES, *J. Phys. Chem.* **4**, 399 (1900).
 48. ERNST COHEN, *Z. physik. Chem.* **34**, 621 (1900).
 49. W. JAEGER en ST. LINDECK, *Ann. Physik.* [4] **3**, 366 (1900).
 50. ——— *Z. Instrumentenk.* **20**, 33, 317 (1900).
 51. ERNST COHEN, *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **9**, 36, 116, 125, 363 (1900).
 52. W. MAREK, *Ann. Physik.* [4] **1**, 617 (1900).
 53. ERNST COHEN, *Ibid.* [4] **2**, 863 (1900).
 54. W. JAEGER en ST. LINDECK, *Z. physik. Chem.* **35**, 98 (1900).
 55. H. C. BIJL, *Diss. Amsterdam*, 1901.
 56. W. JAEGER en ST. LINDECK, *Ann. Physik.* [4] **4**, 123 (1901).
 57. ——— ——— *Z. Instrumentenk.* **21**, 33 (1901).
 58. ——— ——— *Ann. Physik.* [4] **5**, 1 (1901).
 59. ——— ——— *Z. physik. Chem.* **37**, 641 (1901).
 60. C. H. WIND, *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **9**, 565 (1901).

61. ERNST COHEN, *Z. Elektrochem.* **8**, 643 (1902).
62. H. C. BIJL, *Z. physik. Chem.* **41**, 641 (1902).
63. W. REINDERS, *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **11**, 115 (1902).
64. ——— *Z. physik. Chem.* **42**, 225 (1903).
65. N. A. PUSCHIN, *Z. anorg. allgem. Chem.* **36**, 201 (1903).
66. W. JAEGER, *Z. physik. Chem.* **42**, 632 (1903).
67. G. A. HULETT, *Phys. Rev.* **23**, 166 (1906).
68. TH. W. RICHARDS en G. S. FORBES, *Z. physik. Chem.* **58**, 738 (1906).
69. E. JÄNECKE, *Ibid.* **60**, 409 (1907).
70. G. A. HULETT en R. DE LURY, *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1805 (1908).
71. F. E. SMITH, *Phil. Trans.* **207**, 393 (1908).
72. R. JOUAUST, *Compt. rend.* **147**, 42 (1908).
73. G. A. HULETT, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **15**, 435 (1909).
74. ERNST COHEN en H. R. KRUYT, *Z. physik. Chem.* **65**, 359 (1909).
75. ——— en L. R. SINNIGE, *Ibid.* **67**, 26 (1909).
76. S. W. J. SMITH, *Proc. Phys. Soc. London* **22**, 206 (1910).
77. F. E. SMITH, *Phil. Mag.* **19**, 250 (1910).
78. ——— *Ibid.* **20**, 206 (1910).
79. ——— *Nat. Phys. Lab. Collected Researches Repts.* **6**, 137 (1910).
80. ——— *Proc. Phys. Soc. London* **22**, 11, 139, 369 (1910).
81. P. J. H. VAN GINNEKEN, *Diss. Utrecht*, 1910.
82. ERNST COHEN en H. R. KRUYT, *Chem. Weekblad* **7**, 69, 171 (1910).
83. ——— ——— *Z. physik. Chem.* **72**, 84 (1910).
84. H. HAGA en J. BOEREMA, *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **19**, 621 (1910).

85. ERNST COHEN, *Z. Elektrochem.* **16**, 720 (1910).
 86. ——— *Physik. Z.* **11**, 852 (1910).
 87. ——— *Ingenieur* **25**, 787 (1910).
 88. J. BOEREMA, Diss. Groningen, 1913.
 89. J. H. HILDEBRAND, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **22**, 319 (1913).
 90. W. D. HELDERMAN, Diss. Utrecht, 1915.
 91. ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, *Z. physik. Chem.* **95**, 285 (1920).
 92. ——— ——— *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **28**, 1064 (1920).
 92a. J. J. CASTEELS, Thèse Neuchâtel, 1920.
 93. J. H. HILDEBRAND, A. H. FORSTER en C. W. BEEBE, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 545 (1920).
 94. W. JAEGER en H. v. STEINWEHR, *Z. physik. Chem.* **97**, 319 (1921).
 95. G. TAMMANN en Q. A. MANSURI, *Z. anorg. allgem. Chem.* **132**, 69 (1923).
 96. ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, *Z. physik. Chem.* **104**, 403 (1923).
 97. A. SCHULTZE, *Ibid.* **105**, 177 (1923).
 98. G. TAMMANN en E. OHLER, *Z. anorg. allgem. Chem.* **135**, 118 (1924).
 99. W. C. VOSBURGH, *J. Optical Soc. Am.* **12**, 393 (1926).
 100. A. L. TH. MOESVELD en W. A. T. DE MEESTER, *Z. physik. Chem.* **130**, 146 (1927).
 101. CH. E. TEETER, Thesis, Harvard University, 1927.
 102. R. F. MEHL, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 381 (1928).
 103. TH. W. RICHARDS, H. L. FREVERT en CH. E. TEETER, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1293 (1928).
 104. R. F. MEHL en CH. S. BARRETT, *Institute of Metals: Technical Publ. Nr.* 225 (1929).
 105. CH. E. TEETER, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 3927 (1931).
 105a. N. W. TAYLOR, *Ibid.* **54**, 2713 (1932).

C. HET CADMIUMSULFAAT.

106. W. JAEGER en R. WACHSMUTH, Elektrotech. Z. **15**, 507 (1894).
107. ——— ——— Wied. Ann. **59**, 575 (1896).
108. F. MYLIUS en F. FUNK, Ber. **30**, 824 (1897).
109. PH. KOHNSTAMM en ERNST COHEN, Wied. Ann. **65**, 344 (1898).
110. ——— ——— Z. Elektrochem. **4**, 542 (1898).
111. PH. KOHNSTAMM en ERNST COHEN, Ingenieur Nr. 7 (1898).
112. W. JAEGER en ST. LINDECK, Ann. Physik [4] **3**, 366 (1900).
113. ——— ——— Z. physik. Chem. **35**, 98 (1900).
114. H. T. BARNES, J. Phys. Chem. **4**, 399 (1900).
115. H. B. HOLSBOER, Diss. Amsterdam, 1900.
116. ERNST COHEN, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **9**, 36, 116, 125 (1900).
117. W. JAEGER en ST. LINDECK, Z. Instrumentenk. **21**, 33 (1901).
118. ——— ——— Ann. Physik [4] **5**, 1 (1901).
119. ——— ——— Z. physik. Chem. **37**, 641 (1901).
120. ERNST COHEN, Ibid. **34**, 621 (1901).
121. W. JAEGER, Verhandl. Deut. Phys. Ges. **3**, 48 (1901).
122. H. B. HOLSBOER, Z. physik. Chem. **39**, 691 (1902).
123. H. v. STEINWEHR, Ann. Physik [4] **9**, 1046 (1902).
124. G. A. HULETT en R. DE LURY, J. Am. Chem. Soc. **30**, 1805 (1908).
125. H. v. STEINWEHR, Z. physik. Chem. **88**, 229 (1914).
126. ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN, Chem. Weekblad **11**, 740 (1914).
127. ——— ——— Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **24**, 191 (1915).
128. ——— ——— Z. physik. Chem. **89**, 287 (1915).

129. ERNST COHEN en J. J. WOLTERS, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **26**, 795 (1917).
 130. ———— Z. physik. Chem. **96**, 253 (1920).
 131. ————, A. L. TH. MOESVELD en C. I. KRUISHEER, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **28**, 1085 (1920).

D. HET MERCUROSULFAAT.

De publicaties, aangeduid met de letter K, hebben betrekking op de invloed van de korrelgrootte op de E.M.K.

132. L. CLARK, Proc. Roy. Soc. London **20**, 144 (1872).
 133. ———— Phil. Trans. **163**, 13 (1873).
 134. ———— Ibid. **164**, 1 (1874).
 135. Lord RAYLEIGH, Ibid. **175**, 412 (1884).
 136. ———— Ibid. **176**, 781 (1885).
 137. K. KAHLE, Z. Instrumentenk. **12**, 117 (1892).
 138. ———— Ibid. **13**, 191, 293 (1893).
 139. ———— Wied. Ann. **51**, 174, 198, 225 (1894).
 140. G. GOUY, Compt. rend. **130**, 1399 (1900).
 141. E. ABEL, Z. anorg. allgem. Chem. **26**, 361 (1901).
 142. W. JAEGER en ST. LINDECK, Z. physik. Chem. **37**, 641 (1901).
 143. ———— ———— Z. Instrumentenk. **21**, 33, 76 (1901).
 144. ———— ———— Ann. Physik. [4] **5**, 44 (1901).
 145. R. LUTHER, Z. physik. Chem. **36**, 385 (1901).
 146. K. DRUCKER, Z. anorg. allgem. Chem. **28**, 361 (1901).
 147. A. J. COX, Ibid. **40**, 146 (1904).
 148. G. A. HULETT, Electrician **54**, 525 (1904).
 149. L. SAUER, Z. physik. Chem. **47**, 146 (1904).
 150. F. A. WOLFF, Trans. Am. Electrochem. Soc. **5**, 49 (1904).

151. H. S. CARHART en G. A. HULETT, *Ibid.* **5**, 59 (1904).
152. ——— ——— *Ibid.* **6**, 109 (1904).
153. ——— ——— *Chem. News* **90**, 225 (1904).
154. ——— ——— *Trans. Intern. Electrical Congress ; St. Louis* **2**, 109, 118 (1901).
155. G. A. HULETT, *Z. physik. Chem.* **49**, 483 (1904).
156. F. E. SMITH, *Electrician* **55**, 856 (1905).
157. H. v. STEINWEHR, *Z. Instrumentenk.* **25**, 205 (1905). K.
158. ——— *Z. Elektrochem.* **12**, 578 (1906). K.
159. G. A. HULETT, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **7**, 239 (1906).
160. ——— *Phys. Rev.* **23**, 166 (1906).
161. ——— *Ibid.* **22**, 321 (1906). K.
162. ——— *Ibid.* **25**, 16 (1907).
163. ——— *Electrician* **59**, 341 (1907).
164. F. A. WOLFF en C. E. WATERS, *Bur. Standards, Bull.* **3**, 623 (1907).
165. ——— ——— *Ibid.* **4**, 1 (1907). K.
166. ——— ——— *Electrical World* **49**, 100 (1907).
167. G. A. HULETT, *Phys. Rev.* **27**, 360 (1908). K.
168. ——— *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **14**, 65 (1908).
169. F. E. SMITH, *Phil. Trans.* **207**, 393 (1908).
170. ——— *Trans. Roy. Soc. London* **207**, 401 (1908).
171. P. JANET en R. JOUAUST, *Travaux du Laboratoire Central d'Electricité ; Paris* 1908. K.
172. G. A. HULETT, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **14**, 87 (1908).
173. ERNST COHEN en L. R. SINNIGE, *Z. physik. Chem.* **67**, 522 (1909).
174. ——— *Ingenieur* Nr. 41, 1910.
175. H. HAGA en J. BOEREMA, *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **19**, 621 (1910).

176. G. A. HULETT, *Phys. Rev.* **30**, 651 (1910).
177. P. J. H. VAN GINNEKEN, *Diss. Utrecht*, 1910.
178. ——— *Z. physik. Chem.* **75**, 687 (1911).
179. G. A. HULETT, *Phys. Rev.* **32**, 257 (1911).
180. BARRE, *Ann. chim. phys.* [8] **24**, 202 (1911).
181. J. BOEREMA, *Diss. Groningen*, 1913.
182. E. WARBURG, *Z. Instrumentenk.* **34**, 183 (1914).
183. F. E. SMITH, *Electrician* **75**, 463 (1915).
184. J. OBATA, *Proc. Math. Phys. Soc. Japan* **2**, 235 (1920).
185. W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 104 (1924).
186. ——— ——— *J. Optical Soc. Am.* **9**, 65 (1924).
187. W. C. VOSBURGH, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1255 (1925). K.
188. ——— *Ibid.* **49**, 78 (1927). K.
189. MARION EPPLEY, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **53**, 149 (1928).
190. M. F. MALIKOV en A. C. KOLOSSOV, *Chambre Centrale des Poids et Mesures de l'U.R.S.S.* 1928, blz. 8, 28. K.
191. GARDINER en SUMMERS, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **56**, 141 (1929).
192. G. A. HULETT, *Ibid.* **56**, 111 (1929).
193. M. RANDALL en H. A. STONE, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1752 (1929).
194. W. S. NIEDERHAUSER en G. A. HULETT, *Ibid.* **51**, 2349 (1929). K.
195. A. N. SHAW, H. E. REILLY en R. J. CLARK, *Phil. Trans.* **229**, 125 (1930). K.
196. G. A. HULETT, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **58**, 299 (1930).
197. W. C. VOSBURGH en K. L. ELMORE, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 2819 (1931).

198. R. B. ELLIOTT en G. A. HULETT, *J. Phys. Chem.* **36**, 2083 (1932). K.
 199. O. B. HAGER en G. A. HULETT, *Ibid.* **36**, 2095 (1932).
 200. G. A. HULETT en R. B. ELLIOTT, *Ibid.* **37**, 245 (1933).
 201. R. B. ELLIOTT en G. A. HULETT, *Ibid.* **37**, 271 (1933). K.
 202. R. J. PRIEPKE en W. C. VOSBURGH, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1801 (1933).

E. INVLOED VAN FIJN VERDEELD KWIK OP DE E.M.K.

- 202a. G. A. HULETT, *Phys. Rev.* **23**, 166 (1906).
 202b. W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY, *J. Optical soc. Am.* **9**, 65 (1924).
 202c. R. B. ELLIOTT en G. A. HULETT, *J. Phys. Chem.* **36**, 2083 (1932).
 202d. ——— ——— *Ibid.* **37**, 271 (1933).

F. THERMODYNAMICA VAN HET WESTON-NORMAALELEMENT.

203. H. v. HELMHOLTZ, *Wied. Ann.* **3**, 201 (1877).
 204. ——— *Wissensch. Abhdl.* **1**, 840 (1883).
 205. ——— *Ibid.* **2**, 958, 979 (1883).
 206. WRIGHT en THOMSON, *Phil. Mag.* **16**, 25 (1883).
 207. S. CZAPSKI, *Wied. Ann.* **21**, 235 (1884).
 208. H. JAHN, *Ibid.* **28**, 21, 491 (1886).
 209. W. NERNST, *Z. physik. Chem.* **2**, 23 (1888).
 210. TH. W. RICHARDS en G. N. LEWIS, *Z. physik.* **28**, 1 (1899).
 211. ERNST COHEN, *Ibid.* **33**, 57 (1900).
 212. ——— *Ibid.* **34**, 62, 612 (1900).

213. ERNST COHEN, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **8**, 719 (1900).
214. ——— Ibid. **9**, 36, 116 (1900).
215. H. S. CARHART, Electrochem. Industry **2**, 130 (1904).
216. ERNST COHEN, F. D. CHATTAWAY en W. TOMBROCK, Z. physik. Chem. **60**, 706 (1907).
217. ——— Ingenieur, Nr. 19, 1908.
218. G. A. HULETT, Trans. Am. Electrochem. Soc. **15**, 435 (1909).
219. ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Z. physik. Chem. **72**, 84 (1910).
220. ——— ——— Chem. Weekblad **7**, 69 (1910).
221. ——— Ibid. **8**, 1 (1911).
222. H. v. STEINWEHR, Z. physik. Chem. **88**, 229 (1914).
223. ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN, Chem. Weekblad **11**, 740 (1914).
224. ——— ——— Z. physik. Chem. **89**, 287 (1915).
225. ——— ——— Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **24**, 191 (1915).
226. W. D. HELDERMAN, Diss. Utrecht, 1915.
227. C. I. KRUISHEER, Diss. Utrecht, 1916.
228. ERNST COHEN en J. J. WOLTERS, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **26**, 795 (1917).
229. F. M. SEIBERT, G. A. HULETT en H. S. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. **39**, 38 (1917).
230. F. H. GETMAN, Ibid. **39**, 1806 (1917).
231. ERNST COHEN en J. J. WOLTERS, Z. physik. Chem. **96**, 253 (1920).
232. ——— A. L. TH. MOESVELD en W. D. HELDERMAN, Ibid. **96**, 259 (1920).
233. ——— ——— en C. I. KRUISHEER, Ibid. **96**, 436 (1920).
234. ——— ——— ——— Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **28**, 1085 (1920).

G. DE TEMPERATUURFORMULES.

235. A. DEARLOVE, *Electrician*, **31**, 645 (1893).
236. W. JAEGER en R. WACHSMUTH, *Elektrotech. Z.* **15**, 507 (1894).
237. ——— ——— *Wied. Ann.* **59**, 575 (1896).
238. ——— en K. KAHLE, *Z. Instrumentenk.* **18**, 161 (1898).
239. ——— ——— *Wied. Ann.* **65**, 926 (1898).
240. S. N. TAYLOR, *Phys. Rev.* **7**, 149 (1898).
241. W. MAREK, *Ann. Physik* [4] **1**, 617 (1900).
242. ERNST COHEN, *Ibid.* [4] **2**, 863 (1900).
243. ——— *Z. physik. Chem.* **34**, 612 (1900).
244. ——— *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **9**, 36, 116 (1900).
245. H. T. BARNES, *J. Phys. Chem.* **4**, 399 (1900).
246. W. JAEGER, *Z. Instrumentenk.* **20**, 317 (1900).
247. ——— *Ann. Physik.* [4] **4**, 123 (1901).
248. ——— en St. LINDECK, *Z. Instrumentenk.* **21**, 33 (1901).
249. ——— ——— *Ann. Physik.* [4] **5**, 1 (1901).
250. ——— ——— *Z. physik. Chem.* **37**, 641 (1901).
251. P. JANET, F. LAPORTE en R. JOUAUST, *Bull. Soc. Electriciens* **8**, 523 (1908).
252. F. A. WOLFF, *Bur. Standards Bull.* **5**, 309 (1908).
253. R. JOUAUST, *Compt. rend.* **147**, 42 (1908).
254. F. E. SMITH, *Phil. Trans.* **207**, 393 (1908).
255. ERNST COHEN en H. R. KRUYT, *Z. physik. Chem.* **65**, 359 (1908).
256. ——— ——— *Ibid.* **72**, 84 (1910).
257. ——— ——— *Chem. Weekblad* **7**, 69 (1910).
258. F. E. SMITH, *Nat. Phys. Lab. Collected Researches Repts.* **6**, 137 (1910).
259. H. V. STEINWEHR, *Z. physik. Chem.* **88**, 229 (1914).

260. W. D. HELDERMAN, Diss. Utrecht, 1915.
261. ERNST COHEN en W. D. HELDERMAN, Z. physik. Chem. **89**, 287 (1915).
262. ——— en J. J. WOLTERS, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **26**, 795 (1917).
263. ——— ——— Z. physik. Chem. **96**, 253 (1920).
264. ——— A. L. TH. MOESVELD en C. I. KRUISHEER, Ibid. **96**, 436 (1920).
265. J. OBATA, Proc. Math. Phys. Soc. Japan **2**, 235 (1920).
266. H. v. STEINWEHR, Z. physik. Chem. **94**, 6 (1920).
267. ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD, Ibid. **95**, 285 (1920).
268. ——— ——— Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **28**, 1064 (1920).
269. ——— ——— Z. physik. Chem. **104**, 403 (1923).
270. W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2268 (1923).
271. ——— Ibid. **47**, 2531 (1925).
272. ——— J. Optical Soc. Am. **12**, 511 (1926).
273. Y. ISHIBASHI en T. ISHIZAKI, Researches Electro-techn. Lab. Tokyo, Nr. 318, 1931.
274. P. VIGOUREUX en S. WATTS, Proc. Phys. Soc. London **45**, 172 (1933).

H. WESTON-ELEMENTEN MET EEN VERDUNDE OPLOSSING VAN CADMIUMSULFAAT.

275. A. DEARLOVE, Electrician **31**, 645 (1893).
276. W. JAEGER en ST. LINDECK, Z. Instrumentenk. **21**, 33 (1901).
277. ——— Verhandl. Deut. phys. Ges. **3**, 48 (1901).
278. H. T. BARNES en S. B. LUCAS, J. Phys. Chem. **8**, 196 (1904).

279. W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2268 (1923).
 280. ——— ——— *J. Optical Soc. Am.* **9**, 65 (1924).
 281. ——— *Ibid.* **11**, 59 (1925).
 282. ——— *Ibid.* **12**, 393 (1926).
 283. P. VIGOUREUX en S. WATTS, *Proc. Phys. Soc. London* **45**, 172 (1933).

J. WESTON-ELEMENTEN MET EEN AANGEZUURDE OPLOSSING VAN CADMIUMSULFAAT.

284. G. A. HULETT, *Phys. Rev.* **25**, 16 (1907).
 285. P. JANET, F. LAPORTE en R. JOUAUST, *Travaux du Laboratoire Central d'Electricité, Paris*, 1908.
 286. G. A. HULETT, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **14**, 89 (1908).
 287. ——— *Phys. Rev.* **27**, 361 (1908).
 288. F. E. SMITH, *Electrician* **71**, 294 (1913).
 289. ——— *Ibid.* **75**, 463 (1915).
 290. J. OBATA, *Proc. Math. Phys. Soc. Japan* **2**, 235 (1920).
 291. J. OBATA en Y. ISHIBASHI, *Researches Electrotechn. Lab. Tokyo, Nr. 88*, 1921, blz. 7.
 292. W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 104 (1924).
 293. ——— ——— *J. Optical Soc. Am.* **9**, 65 (1924).
 294. ——— *Ibid.* **11**, 59 (1924).
 295. ——— *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1255 (1925).
 296. ——— *J. Optical Soc. Am.* **12**, 511 (1926).
 297. ——— *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 78 (1927).
 298. R. RANDALL en H. A. STONE, *Ibid.* **51**, 1752 (1929).
 299. G. A. HULETT, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **58**, 299 (1930).

300. Y. ISHIBASHI en T. ISHIZAKI, *Researches Electro-techn. Lab. Tokyo*, Nr. 318, 1931.
301. H. v. STEINWEHR, *Z. Instrumentenk.* **51**, 530 (1931).
302. E. KÖNIG en F. BUCHMÜLLER, *Helv. chim. Acta* **5**, 166 (1932).
303. G. W. VINAL en M. LANGHORNE HOWARD, *Bur. Standards, J. Research* **11**, 255 (1933).
304. R. J. PRIEPKE en W. C. VOSBURGH, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1801 (1933).

K. HYSTERESE EN "AGEING".

305. F. E. SMITH, *Electrician* **53**, 832 (1904).
306. G. A. HULETT, *Phys. Rev.* **23**, 166 (1906).
307. ——— Ibid. **25**, 16 (1907).
308. F. E. SMITH, *Phil. Trans.* **207**, 393 (1908).
309. WOLD, *Phys. Rev.* **27**, 329 (1908).
310. H. L. BRONSON en A. N. SHAW, *Brit. Assoc. Advancement Sci. Repts.* **79**, 396 (1909).
311. ——— ——— *Electrician* **66**, 698 (1911).
312. A. N. SHAW, *Trans. Roy. Soc. London* **214**, 147 (1913).
313. ——— en H. E. REILLY, *Trans. Roy. Soc. Canada* [3] **13**, 171 (1919).
314. W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 104 (1924).
315. ——— ——— *J. Optical Soc. Am.* **9**, 65 (1924).
316. ——— *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 78 (1927).
317. W. S. NIEDERHAUSER en G. A. HULETT, Ibid. **51**, 2349 (1929).
318. A. N. SHAW, H. E. REILLY en R. J. CLARK, *Phil. Trans.* **229**, 125 (1930).

319. A. N. SHAW en H. E. REILLY, Canadian J. Research **3**, 473 (1930).
320. W. C. VOSBURGH en K. L. ELMORE, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2819 (1931).
321. Y. ISHIBASHI en T. ISHIZAKI, Researches Electro-techn. Lab. Tokyo, Nr. 318, 1931.
322. G. W. VINAL en M. LANGHORNE HOWARD, Bur. Standards, J. Research **11**, 255 (1933).
323. R. J. PRIEPKE en W. C. VOSBURGH, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1801 (1933).

L. DE BINNENWEERSTAND.

324. H. S. CARHART, Beibl. Ann. Physik. **18**, 50 (1896).
325. ERNST COHEN, Z. physik. Chem. **28**, 723 (1899).
326. ——— Ingenieur Nr. 17, 1899.
327. P. VIGOUREUX en S. WATTS, Proc. Phys. Soc. London **45**, 172 (1933).

M. COULOMETRIESE BEPALING DER E.M.K.

328. K. KAHLE, Z. Instrumentenk. **18**, 230 (1898).
329. ——— Wied. Ann. **67**, 1 (1899).
330. H. S. CARHART en K. E. GUTHE, Phys. Rev. **9**, 288 (1899).
331. K. E. GUTHE, Bur. Standards, Bull. **2**, 33 (1906).
332. P. JANET, F. LAPORTE en R. JOUAUST, Bull. Soc. Electriciens **8**, 459 (1908).
333. GUILLET, Ibid. **8**, 535 (1908).
334. PELLAT, Ibid. **8**, 573 (1908).
335. W. JAEGER en H. V. STEINWEHR, Z. Instrumentenk. **28**, 327, 352 (1908).

336. W. E. AYRTON, F. MATHER en F. E. SMITH, Phil. Trans. **207**, 463 (1908).
337. H. HAGA en J. BOEREMA, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **19**, 621 (1910).
338. E. B. ROSA, N. E. DORSEY en J. MILLER, Bur. Standards, Bull. **8**, 269 (1912).
339. A. N. SHAW, Phil. Trans. **214**, 147 (1913).
340. J. BOEREMA, Diss. Groningen, 1913.
341. A. C. KOLOSSOV, Travaux de l'Institut de Métrologie et de Standardisation de l'U.R.S.S. 1933, blz. 3.

N. TRANSPORTABELE WESTON-ELEMENTEN.

342. R. DE LURY, Phys. Rev. **25**, 492 (1907).
343. F. E. SMITH, Phil. Trans. **207**, 393 (1908).
344. H. TINSLEY, Electrician **65**, 568 (1910).
345. ERNST COHEN en H. R. KRUYT, Z. physik. Chem. **72**, 38 (1910).
346. ——— ——— Chem. Weekblad **7**, 171 (1910).
347. RODMAN en SPOONER, Trans. Am. Electrochem. Soc. **38**, 99 (1920).
348. W. C. VOSBURGH en MARION EPPLEY, J. Optical Soc. Am. **9**, 65 (1924).

O. INVLOED VAN DE DRUK OP DE E.M.K.

349. R. R. RAMSEY, Phys. Rev. **13**, 1 (1901).
350. ERNST COHEN en L. R. SINNIGE, Z. Elektrochem. **15**, 76 (1909).
- 350a. TH. C. POULTER en C. RITCHEY, Phys. Rev. **39**, 816 (1932).

P. HET CADMIUM.

351. ERNST COHEN, W. D. HELDERMAN en A. L. TH. MOESVELD, *Z. physik. Chem.* **85**, 419 (1913).
352. ——— ——— *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **16**, 485 (1913).
353. ——— ——— *Z. physik. Chem.* **87**, 409 (1914).
354. ——— ——— *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **22**, 1294 (1914).
355. ——— ——— *Z. physik. Chem.* **89**, 493, 728 (1914).
356. ——— ——— *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **23**, 60, 1015 (1914).
357. ——— *Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam* **26**, 1075 (1917).
358. ——— *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1149 (1918).
359. ——— *Chem. Weekblad* **15**, 478 (1918).
360. ——— *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **20**, 1177 (1918).
-

REGISTER DER AUTEURSNAMEN, VOORKOMEND
IN DE LITERATUURLIJST.

- ABEL** 141.
AYRTON 336.
- BARNES** 47, 114, 245, 278.
BARRE 180.
BARRETT 104.
BEEBE 93.
BIJL 55, 62.
BOEREMA 84, 88, 175, 181, 337, 340.
BÖTTGER 46.
BRONSON 25, 310, 311.
BUCHMÜLLER 302.
- CARHART** 151, 152, 153, 154, 215, 324, 330.
CASTEELS 92a.
CHÂTELAIN 33.
CHATTAWAY 216.
CLARK (L.) 132, 133, 134.
CLARK (R. J.) 195, 318.
COHEN (ERNST) 20, 48, 51, 53, 61, 74, 75, 82, 83, 85, 86, 87, 91, 92, 96, 109, 110, 111, 116, 120, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 173, 174, 211, 212, 213, 214, 216, 217, 219, 220, 221, 223, 224, 225, 228, 231, 232, 233, 234, 242, 243, 244, 255, 256, 257, 261, 262, 263, 264, 267, 268, 269, 325, 326, 345, 346, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360.
COX 147.
CZAPSKI 207.
- DEARLOVE** 4, 43, 235, 275.
DORSEY 338.
DRUCKER 146.
- ELLIOTT** 198, 200, 201, 202c, 202d.
ELMORE 197, 320.
EPPLEY 185, 186, 189, 202b, 270, 279, 280, 292, 293, 314, 315, 348.
- FISHER** 8.
FORBES 68.
FORSTER 93.
FREVERT 103.
FUNK 108.
- GARDINER** 191.
GETMAN 230.
GINNEKEN (VAN) 23, 24, 81, 177, 178.
GOUY 140.
GUILLET 333.
GUTHE 330, 331.
- HAGA** 84, 175, 337.
HAGER 199.
HELDERMAN 90, 126, 127, 128, 223, 224, 225, 226, 232, 260, 261, 351, 352, 353, 354, 355, 356.
HELMHOLTZ (VON) 203, 204, 205.
HENDERSON 12.
HILDEBRAND 89, 93.
HOCKIN 41.
HOLSBOER 115, 122.
HOWARD (LANGHORNE) 303, 322.
HULETT 67, 70, 73, 124, 148, 151, 152, 153, 154, 155, 159, 160, 161, 162, 163, 167, 168, 172, 176, 179, 192, 194, 196, 198, 199, 200, 201, 202a, 202c, 202d, 218, 229, 284, 286, 287, 299, 306, 307, 317.
- INTOSH (MAC)** 9.
ISHIBASHI 273, 291, 300, 321.
ISHIZAKI 273, 300, 321.
- JAEGER (W.)** 5, 6, 7, 10, 11, 13, 19a, 29, 44, 49, 50, 54, 56, 57, 58, 59, 66, 94, 106, 107, 112, 113, 117, 118, 119, 121, 142, 143, 144, 236, 237, 238, 239, 246, 247, 248, 249, 250, 276, 277, 335.

- JAHN** 208.
JÄNECKE 69.
JANET 171, 251, 285, 332.
JOUAUST 72, 171, 251, 253, 285, 332.
KAHLE 10, 11, 137, 138, 139, 238, 239, 328, 329.
KERP 46.
KOHNSTAMM 109, 110, 111.
KOLOSSOV 32, 37, 38, 190, 341.
KÖNIG 302.
KRUISHEER 131, 227, 233, 264.
KRUYT 24, 74, 82, 83, 219, 220, 255, 256, 257, 345, 346.
LAPORTE 251, 285, 332.
LEWIS 45, 210.
LINDECK 19a, 42, 49, 54, 56, 57, 58, 59, 112, 113, 117, 118, 119, 142, 143, 144, 248, 249, 250, 276.
LUCAS 278.
LURY (DE) 70, 124, 342.
LUTHER 145.
MALIKOV 32, 33, 36, 190.
MANSURI 95.
MAREK 52, 241.
MATHER 336.
MEESTER (DE) 100.
MEHL 102, 104.
MILLER 338.
MOESVELD 91, 92, 96, 100, 131, 232, 233, 234, 264, 267, 268, 269, 351.
MUIRHEAD 4.
MÜLLER 38.
MYLIUS 108.
NERNST 209.
NIEDERHAUSER 194, 317.
OBATA 184, 265, 290, 291.
OHLER 98.
PELLAT 334.
POULTER 350a.
PRIEPKE 202, 304, 323.
PUSCHIN 65.
RAMSEY 349.
RANDALL 193, 298.
RAYLEIGH (Lord) 135, 136.
REILLY 28, 195, 313, 318, 319.
REINDERS 63, 64.
RICHARDS (Th. W.) 45, 68, 103, 210.
RITCHEY 350a.
RODMAN 347.
ROSA 338.
SAUER 149.
SCHULTZE 97.
SEIBERT 229.
SHAW 25, 27, 28, 195, 310, 311, 312, 313, 318, 319, 339.
SINNIGE 75, 173, 350.
SMITH (F. E.) 19, 30, 71, 77, 78, 79, 80, 156, 169, 170, 183, 254, 258, 288, 289, 305, 308, 336, 343.
SMITH (S. W. J.) 76.
SPOONER 347.
STEINWEHR (VON) 34, 94, 123, 125, 157, 158, 222, 259, 266, 301, 335.
STONE 193, 298.
SUMMERS 191.
TAMMANN 95, 98.
TAYLOR (H. S.) 41, 229.
TAYLOR (N. W.) 105a.
TAYLOR (S. N.) 240.
TCHOURAeva 35, 38, 39.
TEETER 101, 103, 105.
THOMSON 206.
TINSLEY 344.
TOMBROCK 216.
VIGOUREUX 274, 283, 327.
VINAL 303, 322.
VOSBURGH 99, 185, 186, 187, 188, 197, 202, 202b, 270, 271, 272, 279, 280, 281, 282, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 304, 314, 315, 316, 320, 323, 348.
WACHSMUTH 5, 6, 106, 107, 236, 237.
WARBURG 182.
WATERS 15, 16, 164, 165, 166.
WATTS 274, 283, 327.
WESTON 1, 2, 3.
WIND 60.
WOLD 309.
WOLFF 15, 16, 150, 164, 165, 166, 252.
WOLTERS 129, 130, 228, 231, 234, 262, 263.
WRIGHT 206.

STELLINGEN

I.

Het onderzoek van G. W. VINAL en M. LANGHORNE HOWARD, omtrent de invloed van bepaalde verontreinigingen op de E.M.K. van het Westonnormaalelement, is voor de ontwikkeling van dit element van ondergeschikt belang.

Bur. Standards J. Research **11**, 255 (1933).

II.

De oplosbaarheid van salicylzuur in mengsels van water met alcohol wordt beïnvloed door de dispersiegraad van het salicylzuur.

III.

De wijze, waarop A. DUMANSKI het gebonden water in disperse systemen bepaalt, is aan bedenkingen onderhevig.

Kolloid-Z. **65**, 178 (1933).

IV.

Dat de urinezuur-synthese in het vogellichaam verloopt over ureum en melkzuur (of een andere „Dreikohlenstoffverbindung“), is na het onderzoek van W. SCHULER en W. REINDEL onaannemelijk geworden.

Z. physiol. Chem. **221**, 209, 232 (1933).

V.

De tot dusverre verkregen resultaten zijn niet voldoende om de vraag naar het al of niet levend zijn der vira met enige zekerheid te beantwoorden.

VI.

De door P. OPPENHEIM gegeven rangschikking der wetenschappen is onder enig voorbehoud aanvaardbaar; doch de chemie in haar zuivere vorm is minder abstract dan OPPENHEIM aanneemt.

„Die natürliche Ordnung der Wissenschaften”
Jena, 1926.

VII.

Een bewijs voor het bestaan van het vrije radikaal $(\text{ClO}_4)_x$ moet nog geleverd worden.

M. GOMBERG en H. R. GAMRATH, Trans. Faraday.
Soc. **30**, 24 (1934).

VIII.

Voorlichting der burgerbevolking tegen gas- en luchtgevaar is gewenst; doch bescherming tegen deze gevaren behoort meer tot de taak der militaire, dan tot die der burgerlike overheid.

U

19