



De theorie van Gladstone en Tribe over het mechanisme van den loodaccumulator piëzodynamisch getoetst

<https://hdl.handle.net/1874/323149>

9 μ. 192, 1937.

De Theorie van Gladstone en
Tribe over het Mechanisme
van den Loodaccumulator
piëzodynamisch getoetst

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

G. W. R. OVERDIJKINK

s.
cht

7

DE THEORIE VAN GLADSTONE EN TRIBE
OVER HET MECHANISME VAN DEN LOOD-
ACCUMULATOR PIÉZODYNAMISCH GETOETST

Des. Utrecht 1937

De Theorie van Gladstone en Tribe over het Mechanisme van den Loodaccumulator piëzodynamisch getoetst

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. J. BOEKE, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS BE-
SLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACUL-
TEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-
DEDIGEN OP MAANDAG 15 NOVEMBER 1937
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

GERRIT WILLEM ROBBERT OVERDIJKINK

GEBOREN TE ARNHEM

DRUKK. BROEKHOFF N.V. v/h KEMINK EN ZOON — DOMPLEIN 2 — UTRECHT
1937

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

De eerste twee hoofdstukken zijn gewijd aan de beschrijving van de geschiedenis van de familie en de levensloop van de vader van de schrijver. De derde en vierde hoofdstukken behandelen de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

De vijfde en zesde hoofdstukken beschrijven de jeugd van de moeder van de schrijver en haar eerste levensjaren.

De zevende en achtste hoofdstukken beschrijven de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

De negende en tiende hoofdstukken beschrijven de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

De elfde en twaalfde hoofdstukken beschrijven de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

De dertiende en veertiende hoofdstukken beschrijven de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

De vijftiende en zestiende hoofdstukken beschrijven de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

De zeventiende en achttiende hoofdstukken beschrijven de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

De negentiende en twintigste hoofdstukken beschrijven de jeugd van de schrijver en zijn eerste levensjaren.

AAN MIJN OUDERS

Op deze plaats breng ik een woord van hulde aan de nagedachtenis van Professor ALDERSHOFF. De tijd, gedurende welken ik het voorrecht had de assistent te zijn van dezen oprechten chef, zijn vriendschap en belangstelling zullen mij steeds in aangename herinnering blijven.

Aan het einde van mijn academische studie wil ik een kort woord van dank richten tot allen, die mij daarbij leiding hebben gegeven.

Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, Gij hebt op Uw colleges mijn belangstelling gewekt voor de Piëzo-chemie. Gedurende de laatste jaren heb ik de groote moeilijkheden leeren kennen, welke aan de onderzoekingen op dit gebied verbonden kunnen zijn. Voor hetgeen ik in den loop der jaren van U heb mogen leeren, voor de zelfstandigheid en de vrijheid, welke Gij mij hebt gelaten, betuig ik U mijn dank.

Hooggeleerde KRUYT, Uw interessante colleges over Kolloid-chemie en Phasenleer te hebben gevolgd, acht ik een groot voorrecht.

Hooggeleerde KÖGL, U dank ik voor hetgeen ik bij U op college en practicum van de Organische Chemie heb geleerd.

Doch ook U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH en Hooggeleerde RUZICKA dank ik voor het aandeel, dat Gij beiden in mijn academische vorming hebt gehad.

Hooggeleerde DE GRAAFF, voor het vele, dat Gij als mensch en leermeester voor mij geweest zijt, voor het vertrouwen, hetwelk Gij zoo vaak hebt getoond in mij te stellen, ben ik U zeer erkentelijk.

Tot U, Hooggeleerde VAN LOON, gaat mijn dank uit voor het-

geen ik op Uw colleges over het Recht van den industrieele Eigendom heb kunnen leeren.

Zeergeleerde MOESVELD, Gij hebt mij voor mijn elektrische metingen een groot gedeelte van uw werkkamer afgestaan; dit en de door U betoonde belangstelling, waardeer ik ten zeerste.

Dat Gij, Zeergeleerde KOLKMEIJER, mij met woord en daad hebt bijgestaan bij het röntgenografisch gedeelte van mijn onderzoek, heeft niet weinig bijgedragen tot het slagen daarvan. Aanvaardt hiervoor mijn welgemeenden dank.

Tenslotte een woord van waardeering aan het personeel van het VAN 'T HOFF-laboratorium, voor de bereidwilligheid, waarmede het mij steeds van dienst is geweest.

INHOUD.

	Blz.
LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN	
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I.	
DE VOLUMEVERANDERING IN DEN ACCUMULATOR BIJ STROOM- LEVERING EN DE DRUKCOËFFICIËNT VAN ZIJN E.M.K.	8
HOOFDSTUK II.	
DE GEBRUIKTE STOFFEN	13
HOOFDSTUK III.	
DE INVLOED VAN DRUK OP DE E.M.K. VAN DEN ACCUMULATOR	
A. De gebruikte Accumulatoren	17
B. Toestellen	20
1. Toestellen, welke dienen voor het Meten van de E.M.K. der Cellen	20
2. Toestellen, welke dienen voor het Constanthouden en het Meten van den Druk	21
C. Experimenteele Bepaling van den Drukcoëfficiënt van de E.M.K. der Cellen	28
HOOFDSTUK IV.	
BEREKENING VAN DEN DRUKCOËFFICIËNT VAN DE E.M.K. DER CELLEN	31
SAMENVATTING	41

LIJST DER IN DIT PROEFSCHRIFT GEBRUIKTE
NATUURCONSTANTEN.

Atoomgewicht van	Waterstof	H	=	1.008
„	„	Zuurstof	O	= 16.000
„	„	Zwavel	S	= 32.06
„	„	Lood	Pb	= 207.22

Dichtheid van Water $d_{4^{\circ}}^{15^{\circ}} = 0.999126$.

E.M.K. van het Weston-normaalelement, met vaste phase en cadmium-amalgaam van 10 gewichtsprocenten bij 30.00° C.
 $E_{30.00^{\circ}} = 1.0179$ Volt.

Getal van Avogadro $N = 60.62 \times 10^{22}$.

Ribbe van de elementaire cel van zuiver Natriumchloride bij 0° C. $d_{100} = 5.6224 \text{ \AA}$.

Ribbe van de elementaire cel van Steenzout bij 18.0° C.
 $d_{100} = 5.6285 \text{ \AA}$.

Lineaire uitzettingscoëfficiënt van Steenzout 0.0000402.

$d_{NaCl}^{18^{\circ}} = (1 - 0.00035) d_{steenzout}^{18^{\circ}}$

Golflengte der $CuK\alpha_2$ straling $\lambda = 1.5412 \text{ \AA}$.

„ „ $CuK\alpha_1$ „ „ $\lambda = 1.5374 \text{ \AA}$.

1 Liter-atmosfeer = 101.34 volt-coulombs.

1 Faraday = 96494 coulombs.

INLEIDING.

Voortbouwende op de onderzoekingen van Gautherot en Ritter¹⁾ en op die van Grove²⁾ over polarisatieverschijnselen en zonder bekend te zijn met de onderzoekingen van Sinsteden³⁾, ontdekte Gaston Planté⁴⁾ in 1859, door wijzigingen



Gaston Planté *)

(1834—1889)

aan te brengen in den aard der electroden en van het electrolyt, dat een galvanisch element, bestaande uit twee loodplaten, geplaatst in een 10-procentige zwavelzuuroplossing, na lading een

1) Vogts Neues Mag. 4, 832 (1802); 6, 104 (1803).

2) Phil. Mag. 14, 129 (1839); 21, 417 (1842); Pogg. Ann. 58, 202 (1843).

3) Pogg. Ann. 92, 17 (1854).

4) Compt., rend. 49, 403 (1859); 50, 640 (1860); Gaston Planté, Recherches sur l'Electricité, Paris, 1879, blz. 1.

*) Het Deutsche Museum te München stelde dit portret welwillend tot onze beschikking.

E.M.K. bezat, grooter dan die van eenig ander element. Een verder voordeel van dit type was, dat het veel sterker stroomen kon leveren, dan de primaire elementen.

Door deze cel beurtelings te laden en te ontladen, was hij in staat, de capaciteit belangrijk op te voeren. Dit proces, het zogenoemde *formeeren*, was echter zeer tijdrovend. Verschillende onderzoekers hebben dan ook getracht de capaciteit van het element te vergrooten en den tijd, benodigd voor het formeeren, te bekorten. Zoo werd in 1881 aan Faure¹⁾ een octrooi verleend voor het aanbrengen op de platen van een pasta, voornamelijk uit menie bestaande, waaruit veel gemakkelijker de, in een geladen cel aanwezige, stoffen gevormd werden en waardoor de capaciteit belangrijk vergroot werd.

Planté heeft zelf reeds getracht in zijn „Recherches sur l'Électricité” een verklaring te geven voor de reactie, welke zich bij het laden, respectievelijk het ontladen, van de cel afspeelt. Hij was van meening, dat bij de lading het water ontleed werd in zuurstof en waterstof. De zuurstof zou dan de positieve electrode oxydeeren tot loodperoxyde, terwijl de waterstof het op de negatieve electrode aanwezige loodoxyde zou reduceeren tot lood. Bij ontlading zou het loodperoxyde overgevoerd worden in een lager oxyde, terwijl het lood zou overgaan in loodoxyde. Ook was door hem reeds de concentratieverandering van het zwavelzuur bij lading en ontlading vastgesteld; deze had hij echter niet verder in verband gebracht met het ladingsproces zelf.

Tegen de, door Planté gegeven verklaring kwamen in 1882 Gladstone en Tribe²⁾ op. Dezen hadden de concentratieverandering van het zwavelzuur bestudeerd en gevonden, dat zij evenredig was met de doorgestroomde hoeveelheid electriciteit. Op grond van hunne onderzoekingen kwamen zij tot de conclusie, dat het zwavelzuur zich tijdens de ontlading met de platen verbindt tot loodsulfaat, welke onderstelling door hun analysen bevestigd werd. Zij formuleerden de bij ontlading, respectievelijk lading optredende reacties als volgt:



1) Electrician 6, 323; 7, 122, 249 (1881); Vinal, Storage Batteries, New York, 1930, blz. 8.

2) Nature 25, 221, 461 (1882); Electrician 9, 612 (1882); samengevat in het boekje: Gladstone and Tribe, The Chemistry of the secondary Batteries of Planté and Faure, Londen, 1883.

Deze theorie van Gladstone en Tribe heeft aanleiding gegeven tot een groote reeks onderzoekingen, welke ten doel hadden te onderzoeken, of zij inderdaad de waargenomen verschijnselen verklaarde. Een uitvoerig overzicht over de oudere onderzoekingen vindt men o.a. bij Hoppe, Die Accumulatoren für Electricität, Berlin 1898 en bij Dolezalek, Die Theorie des Bleiaccumulators, Halle a. S. 1901.

De thermodynamische onderzoekingen, die in deze werken worden behandeld, steunen op de thermochemische metingen van Julius Thomsen¹⁾, Streintz²⁾, en Tscheltzow³⁾ eenerzijds, terwijl anderzijds de elektrische metingen niet voldoende nauwkeurig zijn om voor thermodynamische berekeningen in aanmerking te komen.

Wij zullen hier in het kort een overzicht geven over de nieuwere onderzoekingen.

Het verband tusschen de E. M. K. van den loodaccumulator en de temperatuur is bepaald door Thibaut⁴⁾ en door Vinal en Altrup⁵⁾. Deze beide studies zijn echter niet zoo nauwkeurig, als ze op het eerste gezicht lijken. In beide is aan de elementen niet voldoende tijd gelaten om op temperatuur te komen. De waarden voor de E. M. K., door Thibaut bij een bepaalde temperatuur gevonden, de een bij stijgende, de andere bij dalende temperatuur, vertoonen dan ook groote verschillen.

Volgens Vinal zou een accumulator, die in twee uren 97° C. in temperatuur daalt, na deze twee uren de bij de bereikte temperatuur behoorende E.M.K. aangenomen hebben. De waarde, welke Vinal voor den temperatuurcoëfficiënt der E.M.K. opgeeft, werd door hem verkregen door het verschil der twee waarden voor de E.M.K. bij een temperatuurverschil van 97° C. te deelen door dit temperatuurverschil, zoodat aan deze waarde weinig beteekenis kan worden toegekend.

Kort geleden hebben Harned en Hamer⁶⁾ de E.M.K. van den accumulator bij verschillende temperaturen en zuurconcent-

1) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 3, 54 (1884).

2) Wied. Ann. 53, 698 (1894).

3) Compt. rend. 100, 1458 (1885).

4) Z. Elektrochem. 19, 881 (1913).

5) Sci. Paper of the Bureau of Standards, No. 434; Vinal, Storage Batteries, New York, 1930, blz. 170.

6) J. Am. Chem. Soc. 57, 9, 27, 33, (1935).

traties bepaald, door samenvoegen van verschillende galvanische cellen.

Het zwavelzuurverbruik is in nieuweren tijd onderzocht door *Knobel*¹⁾, door *Cassel* en *Tödt*²⁾ alsmede door *Vinal* en *Craig*³⁾, welke goede overeenstemming verkregen met het door de theorie van *Gladstone* en *Tribe* geëischte verbruik, namelijk van twee aequivalenten per Faraday. Andere onderzoekers, namelijk *Pfaff*⁴⁾, *Smith*⁵⁾ en *Mac Innes*, *Adler* en *Joubert*⁶⁾ vonden daarvoor echter 1.2—1.8 aequivalenten zuur per Faraday.

*Féry*⁷⁾, daarin gesteund door *Rollet*⁸⁾, neemt, evenals *Bary*⁹⁾ aan, dat er in den accumulator in plaats van loodperoxyde een hooger oxyde van lood een rol speelt, terwijl hij voorts een theorie geeft volgens welke slechts één aequivalent zwavelzuur per Faraday zou worden verbruikt.

De theorie van *Féry* is echter door *Knobel*¹⁰⁾, *Jumeau*¹¹⁾, *Kameyama*¹²⁾, *Denina* en *Frates*¹³⁾, *Liagre*¹⁴⁾, zoomede door *Ishikawa*¹⁵⁾ weerlegd.

Men heeft ook getracht door het opnemen van Röntgen-foto's van de bestanddeelen der accumulatorplaten een inzicht te krijgen in de wijze, waarop de accumulator werkt. *Mazza*¹⁶⁾ en *Barrett*¹⁷⁾ vonden beiden, dat de producten, die gevormd waren,

1) Trans. Am. Electrochem. Soc. 43, 99 (1923).

2) Z. angew. Chem. 36, 227 (1923).

3) Journ. of Research of the National Bureau of Standards, 14, 449 (1935).

4) Centr. Accumulatoren 2, 73, 173 (1901).

5) Massachusetts Institute of Technology, geciteerd als voetnoot in 6).

6) Trans. Am. Electrochem. Soc. 37, 641 (1920).

7) Lumière électrique 34, 305 (1916); Rev. gén. élec. 1, 10 (1917); 19, 296 (1926); Compt. rend. 179, 1152 (1924); 181, 606 (1925); Bull. soc. chim. [4], 25, 223 (1919).

8) Chimie et industrie 21, Nr. 2, 444.

9) Rev. gén. élec. 6, 195 (1919).

10) Trans. Am. Electrochem. Soc. 43, 99 (1923).

11) Trans. Am. Electrochem. Soc. 53, 195 (1928).

12) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 31, 337, 689 (1928); 32, 112 (1929), (Japansch); id. Suppl. 31, 81, 163 (1928); 32, 35 (1929); J. Electrochem. Assoc. (Japan) 1, 3 (1933), (Japansch).

13) Notiziario chim. ind. 3, 211 (1927); Energia Elettrica, Vol. VIII, I, II, IV, V (1931).

14) Compt. rend. 193, 236 (1931).

15) *Ishikawa*, Sci. Reports Tôhoku Imp. Univ., [1], 22, 131 (1931); *Ishikawa* en *Hagisawa*, Sci. Pap. Inst. Phys. chem. Res. 24, Nr. 513/23; Bull. Inst. Phys. chem. Res. (Abstr.), Tokyo, 13, 53 (1934); Sci. Reports Tôhoku Imp. Univ. [1], 24, 173, 182 (1935).

16) Atti Acad. Lincei [6], 4, 215; 5, 117, 688 (1927).

17) Ind. Eng. Chem. 25, 297 (1933).

overeenkwamen met die, welke men volgens de theorie van Gladstone en Tribe mag verwachten.

In 1933 verscheen een verhandeling van Riesenfeld en Sass¹⁾, waarin dezen trachtten aan te toonen, dat de theorie van Gladstone en Tribe de feiten niet beschrijft. Daar, zooals reeds boven vermeld, verschillende onderzoekers een zwavelzuurverbruik van minder dan twee aequivalenten per Faraday gevonden hadden, kwamen zij in verband met verschillende thermochemische grootheden en de elektrische metingen van Thibaut (zie boven) tot de conclusie, dat de berekende warmte-ontwikkeling niet overeenstemt met de werkelijkheid. Op grond van Röntgen-foto's en analyses meenen zij te mogen besluiten, dat er bij de ontlading basische sulfaten gevormd worden. Het gelukte hun intusschen niet, het bestaan van deze röntgenografisch aan te toonen.

Aan de hand van de onderzoekingen van Thibaut, op welke ook hij critiek oefent, komt Ishikawa²⁾ echter door gebruik te maken van door hemzelf bepaalde thermochemische grootheden, tot de conclusie, dat de theorie van Gladstone en Tribe, binnen de proeffouten, zeer goed overeenstemt met de feiten.

Deze nieuwe aanval van Riesenfeld en Sass op de laatstgenoemde theorie is de onmiddellijke aanleiding geweest voor de in de volgende bladzijden beschreven studie. Wij hebben daarin langs piëzochemischen weg onderzocht in hoeverre die theorie in staat is het mechanisme van den accumulator te beschrijven.

Punt van uitgang vormt hierbij de uitdrukking, welke reeds door J. Willard Gibbs³⁾ en later door P. Duhem⁴⁾ is afgeleid voor het verband tusschen den drukcoëfficiënt der E.M.K. van een omkeerbare galvanische cel en de volumeverandering, welke intreedt, indien een bepaalde hoeveelheid electriciteit die cel doorstroomt:

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T, e} = \left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{p, T} \quad (I)$$

1) Z. Elektrochem. 39, 219 (1933).

2) Ishikawa, Sci. Reports Tôhoku Imp. Univ. Japan [1], 22, 131 (1933); Ishikawa en Hagsawa, Sci. Pap. Inst. Phys. chem. Res. 24, Nr. 513/23; Bull. Inst. Phys. chem. Res. (Abstracts), Tokyo, 13, 53 (1934); Sci. Reports Tôhoku Imp. Univ. [1], 24, 173, 182 (1935).

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

4) Le Potentiel Thermodynamique et ses Applications, Paris, 1886, blz. 117.

waarin E de E.M.K. van de cel, p de uitwendige druk, δv de volumeverandering van de stoffen, welke zich in de cel bevinden, wanneer een hoeveelheid electriciteit δe de cel doorstroomt en T de temperatuur voorstelt. Komen in het element alleen gecondenseerde systemen voor, dan kan in sommige gevallen, voor deze uitdrukking in de plaats worden geschreven ¹⁾:

$$E_p - E_0 = p(v_1 - v_2) \quad (\text{II})$$

waarin E_p de E.M.K. bij een druk p atmosferen en E_0 die bij 1 atmosfeer, v_1 het volume van de stoffen, welke zich oorspronkelijk in de cel bevinden, v_2 het volume nadat 96494 Coulombs de cel doorstroomd hebben en p den druk voorstelt.

Deze vergelijking is reeds in een aantal gevallen op hare juistheid getoetst, namelijk door Ernst Cohen en L. R. Sinnige ²⁾, Ernst Cohen en Katsuji Inouye ³⁾, G. Timofejew ⁴⁾, J. J. Casteels ⁵⁾ en door Ernst Cohen en K. Piepenbroek ⁶⁾, waarbij tevens werd aangetoond, dat aan de oudere onderzoekingen van Gilbault ⁷⁾ in deze richting geen waarde kan worden toegekend.

Dolezalek ⁸⁾ heeft met behulp van vergelijking II, voor een accumulator, gevuld met zwavelzuur van 20 gewichtsprocenten, de volumeverandering en den drukcoëfficiënt berekend. De voor de berekening van de volumeverandering gebruikte dichtheden wijken echter af van de juiste gegevens. Dit geldt in het bijzonder voor de densiteit van het PbO_2 , waarvoor hij de waarde 8.91 aanneemt, terwijl wij daarvoor, uit onze metingen bij 0°C ., het cijfer 9.62 gevonden hebben. Ook vermeldt hij niet de temperatuur voor welke zijn berekening geldt. De aldus gevonden volumeverandering moet dan ook als onjuist beschouwd worden. Zelf heeft hij reeds de mogelijkheid van een groote fout daarin, ten

1) Z. phys. Chem. 67, 1. (1909); L. R. Sinnige, Diss. Utrecht, 1909, blz. 8; Ernst Cohen en W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig, 1919, blz. 357.

2) Z. phys. Chem. 67, 1, 513 (1909); L. R. Sinnige. Diss. Utrecht 1909.

3) Z. phys. Chem 75, 219 (1911).

4) Z. phys. Chem. 78, 299 (1912); 86, 113 (1914).

5) Diss. Neuchâtel, 1920.

6) Z. phys. Chem. (A), 167, 365 (1934); 170, 145 (1934); K. Piepenbroek, Diss. Utrecht, 1933.

7) Lumière électrique 42, 7, 63, 175, 220 (1891); Compt. rend. 113, 465, (1891); Electrician 27, 711 (1891).

8) Die Theorie des Bleiaccumulators, Halle a.S., 1901, blz. 56.

gevolge van de onnauwkeurigheid in de densiteiten, ingezien. Hij meende deze volumeverandering daarom veel nauwkeuriger experimenteel te kunnen bepalen, door gebruik te maken van een dilatometer-element. In Hoofdstuk I blz. 8 zullen wij echter uiteen zetten, waarom deze methode hier niet toegepast mag worden.

Met behulp van deze, foutieve, volumeverandering berekent hij nu de vermindering in E.M.K. voor een drukverschil van 100 atmosferen. De gevonden waarde vergelijkt hij met de door Gilbert experimenteel bepaalde. De, door laatst genoemden onderzoeker bepaalde grootheid gold echter voor zwavelzuur van 8.8 gewichtsprocenten, terwijl de berekening van Dolezalek voor 20-procentig zuur werd uitgevoerd.

Samenvattend kan men dus zeggen, dat de door dezen uitgevoerde berekeningen en de door hem daaruit getrokken conclusies geheel zonder betekenis zijn.

HOOFDSTUK I.

De Volumeverandering in den Accumulator bij Stroomlevering en de Drukcoëfficiënt van zijn E.M.K.

In de inleiding is er reeds op gewezen, dat het mogelijk is den drukcoëfficiënt van de E.M.K. van een omkeerbare galvanische cel uit de volumeverandering bij stroomlevering en zekere andere grootheden (zie blz. 5) te berekenen. Alvorens tot deze berekening over te gaan, zullen wij eerst de vergelijking van G i b s - D u h e m wat nader beschouwen.

De in deze vergelijking voorkomende volumeverandering kan gedefinieerd worden als de volumeverandering, welke optreedt, wanneer in een stroomlooze cel, waarin oneindig groote hoeveelheden der reageerende stoffen aanwezig zijn, bij gegeven temperatuur en druk, een gramaequivalent van elk der stoffen van het eerste systeem overgaat in die van het tweede. Deze volumeverandering is een differentiële, waarbij dus alle concentraties constant moeten blijven. In dit laatste geval is de volumeverandering direct meetbaar door gebruik te maken van een „dilatometer-element”. Dit principe werd het eerst aangegeven door R. R. R a m s e y ¹⁾ en later door D o l e z a l e k ²⁾ en door E r n s t C o h e n en D e B r u i n ³⁾ abusievelijk toegepast op den loodaccumulator.

E r n s t C o h e n en S i n n i g e ⁴⁾ verkregen reproduceerbare uitkomsten bij gebruik van deze methode ter bepaling van de volumeverandering bij een z.g. „cel van H u l e t t”. De methode kan echter niet toegepast worden op den loodaccumulator, daar hier, tengevolge van de reactie, bij stroomdoorgang, concentratieveranderingen optreden. Laat men namelijk een accumulator een hoeveelheid stroom 2F leveren, dan wordt er o.a. zwavelzuur verbruikt en water gevormd volgens de vergelijking:



1) Phys. Rev. 13, 1 (1901).

2) Fr. Dolezalek, Die Theorie des Bleiaccumulators, Halle a. S., 1901, blz. 57.

3) Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam, 22, 159 (1913).

4) Z. phys. Chem. 67, 30 (1909); L. R. Sinnige, Diss, Utrecht, 1909.

De concentratie van het in den accumulator aanwezige zwavelzuur van concentratie c , wordt derhalve verminderd, en door het onttrekken van zwavelzuur en door het toevoegen van een aequivalente hoeveelheid water.

Wij hebben daarom getracht langs indirecten weg tot ons doel te geraken, door namelijk de chemische reactie, welke zich bij stroomlevering in den accumulator afspeelt, te splitsen in onderdeelen en voor elk van deze de volumeverandering te berekenen. De verkregen waarden leveren dan bij sommeeren de waarde ΔV .

Wanneer wij ons de reactie voorstellen plaats te vinden in een accumulator, waarin oneiding groote hoeveelheden der reageerende stoffen aanwezig zijn, zullen de concentratieveranderingen oneindig klein zijn. Hieraan wordt bij de meting voldaan, daar wij de E.M.K. der cellen in compensatie-schakeling gemeten hebben.

De reactie, welke bij het doorgaan van $2F$ plaats vindt, kan dan als volgt geformuleerd worden:

$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$, het laatste afkomstig van een oneindig groote hoeveelheid zuur van concentratie c , worden omgezet in $2 PbSO_4 + 2H_2O$, welk laatste in een oneindig groote hoeveelheid zuur van concentratie c oplost.

De hierbij optredende volumeveranderingen zijn de volgende:

1 gramatoom lood wordt verbruikt	$-V_1$
1 grammolecuul loodperoxyde wordt verbruikt	$-V_2$
2 grammoleculen zwavelzuur worden onttrokken aan het zuur van concentratie c gram per gram oplossing, en daarna verbruikt	$-2V_3$
2 grammoleculen loodsulfaat worden gevormd	$+2V_4$
2 grammoleculen water worden gevormd en opgelost in de oneindig groote hoeveelheid zwavelzuur van concentratie c	$+2V_5$

De totale volumeverandering bedraagt:

$$\Delta V = -V_1 - V_2 - 2V_3 + 2V_4 + 2V_5.$$

Hierin stelt, bij de temperatuur der proef, V_1 het volume van

1 gramatoom lood, V_2 dat van 1 grammolecuul loodperoxyde, en V_4 dat van 1 grammolecuul loodsulfaat voor.

Wat betreft de volumeveranderingen V_3 en V_5 kan het volgende opgemerkt worden:

V_3 stelt de volumeverandering voor, welke optreedt, wanneer bij gegeven temperatuur en bij den heerschenden druk, één mol zwavelzuur gevormd wordt en daarna oplost in een oneindig groote hoeveelheid zwavelzuur van een concentratie c grammen zwavelzuur per gram oplossing.

Voor het oplossen van een mol stof in een oplossing van een concentratie c grammen van die stof per gram oplossing, is door Ernst Cohen en A. L. Th. Moesveld¹⁾ de betrekking afgeleid:

$$\Delta V = M \left\{ v_c + (1 - c) \frac{dv_c}{dc} - v_s \right\}$$

Hierin stelt M het moleculairgewicht voor van de stof, v_c het specifiek volume, bij de temperatuur van de proef, van de oplossing waarvan de concentratie c gram stof per gram oplossing draagt en v_s het specifiek volume van de stof. Voor het oplossen van een mol zwavelzuur gaat deze betrekking over in:

$$\Delta V = M \left\{ v_c + (1 - c) \frac{dv_c}{dc} - v_L \right\}$$

Hierin stelt M het moleculairgewicht van zwavelzuur, v_c het specifiek volume van het in den accumulator aanwezige zuur van concentratie c gram per gram oplossing en v_L het specifiek volume van zuiver zwavelzuur, voor.

Wij kunnen dit ook als volgt schrijven:

$$\Delta V = M \left\{ v_c + (1 - c) \frac{dv_c}{dc} \right\} - Mv_L$$

Mv_L stelt dan het volume voor van een mol zuiver zwavelzuur; dit is eerst gevormd, waardoor een volumeverandering $+Mv_L$ optreedt. De volumeverandering voor het ontstaan en het in op-

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

lossing gaan van deze hoeveelheid in een oneindig groote hoeveelheid zwavelzuur van een concentratie c , wordt derhalve:

$$V_3 = M \left\{ v_c + (1 - c) \frac{dv_c}{dc} \right\}$$

Op analoge wijze kan voor het ontstaan en het in oplossing gaan van een mol water in een oneindig groote hoeveelheid zwavelzuur van concentratie c , een betrekking afgeleid worden.

Aan een gram zwavelzuur-oplossing, waarvan de concentratie c grammen zuiver zwavelzuur per gram oplossing bedrage, worde een zoodanige hoeveelheid water (p) toegevoegd, dat ten gevolge daarvan de concentratie van het zuur $c - dc$ worde. Wij kunnen dan p als volgt berekenen:

Het gewicht der oplossing wordt $1 + p$ gram en de concentratie aan zuur $c - dc$.

$1 + p$ gram oplossing bevat dan $(1 + p)(c - dc)$ gram zuiver zwavelzuur en $1 + p - (1 + p)(c - dc) = (1 + p)(1 - c + dc)$ gram water. De gewichtsvermeerdering aan water bedraagt derhalve:

$$(1 + p)(1 - c + dc) - (1 - c) = p \text{ gram}$$

waaruit volgt:

$$p = \frac{dc}{c - dc} \text{ en } 1 + p = \frac{c}{c - dc}$$

Noemen wij v_c het specifiek volume van de oplossing van concentratie c en v_{c-dc} het specifiek volume van de oplossing van concentratie $c - dc$, dan is de volumeverandering van de oplossing:

$$(1 + p) v_{c-dc} - v_c = \frac{c}{c - dc} v_{c-dc} - v_c \quad (\text{I})$$

Nu is echter $v_{c-dc} = v_c - \frac{dv_c}{dc} dc$, waardoor (I) overgaat in:

$$\frac{c}{c - dc} \left(v_c - \frac{dv_c}{dc} dc \right) - v_c = \frac{dc}{c - dc} \left(v_c - c \frac{dv_c}{dc} \right) \quad (\text{II})$$

Hierbij is nog niet in rekening gebracht het volume van het als zoodanig verdwenen water (p grammen). Dit water is echter eerst als zoodanig ontstaan, waardoor een gelijke volumeverande-

ring optreedt, maar tegengesteld van teeken. Vergelijking (II) stelt derhalve de volumeverandering voor, welke optreedt, wanneer

$p = \frac{dc}{c - dc}$ grammen water ontstaan en daarna oplossen in zwa-

velzuur van concentratie c . Per gram water derhalve:

$$v_c - c \frac{dv_c}{dc}$$

en voor een mol water, als M' het moleculairgewicht van water voorstelt:

$$M' (v_c - c \frac{dv_c}{dc}) = V_5$$

De totale volumeverandering tijdens het accumulator-proces, bij levering van $2F$ bedraagt dus:

$$\begin{aligned} \Delta V = & - V_1 - V_2 - 2M \left\{ v_c + (1 - c) \frac{dv_c}{dc} \right\} + 2V_4 \\ & + 2 M' (v_c - c \frac{dv_c}{dc}). \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Voor de numerische berekening van deze volumeverandering zij verwezen naar Hoofdstuk IV.

HOOFDSTUK II.

De gebruikte Stoffen.

a. L o o d.

Van zuiver lood (z.g. Blei „Kahlbaum”) trokken wij een draad van ongeveer 0.5 mm diameter. Deze werd gedurende vier uren in vacuo bij 250° C. getemperd.

b. L o o d p e r o x y d e.

Aanvankelijk bereidden we drie verschillende preparaten.

Het eerste door electrolyse van een 30-procentige loodnitraat-oplossing tusschen een lood- en een kool-electrode. Het hierbij in de oplossing aan de positieve pool gevormde salpeterzuur werd geneutraliseerd met loodoxyde. Na wassching van het gevormde loodperoxyde met gedestilleerd water, droogden wij het boven fosforpentoxyde.

Een tweede preparaat bereidden wij uit „Mennige, zur Elementaranalyse nach D e n n s t e d t” en geconcentreerd salpeterzuur in geringe overmaat. Na koken werd verdund met gedestilleerd water; het neerslag suspendeerden we verscheiden malen in gedestilleerd water en filtreerden het tenslotte, waarna het boven fosforpentoxyde gedroogd werd.

Het derde preparaat verkregen wij volgens voorschrift van B e n d e r ¹⁾ door in een oplossing van 120 gram loodacetaat in een halven liter 20-procentige natriumhydroxyde-oplossing, chloorgas te leiden. Dit chloorgas was bereid uit bruinsteen en geconcentreerd zoutzuur; reiniging volgde door het door een waschflesch met gedestilleerd water te doen stroomen. Het gevormde neerslag filtreerden we, waschten het met verdund salpeterzuur en daarna met gedestilleerd water. Na filtratie werd het boven fosforpentoxyde gedroogd.

Bij onderzoek volgens de methoden, opgegeven in M e r c k, Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit, Vierte Auflage, Darmstadt, 1931, blz. 55, bleken de drie preparaten zuiver te zijn.

1) V a n i n o, Handbuch der präparativen Chemie I, Stuttgart, 1921, blz. 587.

De Röntgen-foto's, welke wij van deze preparaten gemaakt hebben, bleken, wat betreft de ligging der lijnen, identiek te zijn. Het eerste preparaat gaf echter onscherpe lijnen. Dit zelfde verschijnsel werd later door Krustinsons¹⁾ eveneens opgemerkt, aan een op dezelfde wijze bereid preparaat.

Bij onze definitieve proeven hebben we alleen het derde preparaat gebruikt. Wij hebben hiervan op de volgende wijze een quantitative analyse uitgevoerd.

Eerst bepaalden wij het gehalte van het, ondanks het sterke drogen, nog aanwezige water, door een afgewogen hoeveelheid van de stof in een schuitje, dat in een verbrandingsbuis geplaatst was, te verhitten in een stroom droge zuurstof. Het water, dat verdampte, vingen wij op in een tweetal, achter elkaar geplaatste, U-vormige buisjes, gevuld met puinsteen, gedrenkt in geconcentreerd zwavelzuur. Het tweede buisje was hierbij als controle bedoeld.

Het gehalte aan zuurstof hebben wij bepaald door een afgewogen hoeveelheid stof in een schuitje, geplaatst in een verbrandingsbuis, onder verwarming te reduceeren met zuivere waterstof²⁾ en het ontstane water op te vangen als boven beschreven.

Het gewicht van het opgevangen water verminderden wij met het gewicht van het vóór de reductie nog in de stof aanwezige. Na afloop der reductie wogen wij eveneens het schuitje met het gevormde lood.

De analyse gaf de volgende resultaten:

percentage water:	1.07	1.14
percentage zuurstof:	13.07	12.99
percentage lood:	85.71	85.80
	<hr/>	
totaal:	99.85%	99.93%

Het preparaat is dus niet voldoende zuiver om er een pyknometrische dichtheidsbepaling mede te verrichten. Wij hebben daarom den röntgenografischen weg gevolgd. De aanwezigheid

1) Z. Elektrochem. 43, 65 (1937).

2) Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart, 1920, blz. 42.

van een verontreiniging komt eerst bij een hoeveelheid van 15 respectievelijk 5% op de Röntgen-foto tot uiting, zooals Kolkmeijer¹⁾ en Mazza²⁾ onafhankelijk van elkaar hebben gevonden. Bij den huidige stand der Röntgen-techniek moeten deze bedragen echter aanmerkelijk lager gesteld worden, zooals Dr. N. H. Kolkmeijer mij persoonlijk mededeelde.

Wat betreft het gehalte aan zuurstof, kan opgemerkt worden, dat preparaten welke samenstelling gelegen is tusschen PbO_2 en $\text{PbO}_{1.66}$ volgens Eberius³⁾ nog dezelfde Röntgen-foto geven.

c. Loodsulfaat.

Nitras plumbicus, puriss. cryst., een zuiver, verscheiden malen omgekristalliseerd product uit de verzameling van het laboratorium, werd opgelost in gedestilleerd water en daarna in de warmte langzaam onder mechanisch roeren, geprecipiteerd. Na filtratie verwijderden wij het nog aanwezige water door verhitten, eerst op een waterbad en vervolgens op een zandbad. De temperatuur van dit laatste voerden wij langzaam op tot 350°C . Het bad werd zoolang op deze temperatuur gehouden tot geen dampen meer ontweken en daarna nog een uur⁴⁾. Voor gebruik in de accumulatoren verhitten wij het loodsulfaat gedurende eenige dagen onder zwavelzuur op het waterbad⁵⁾.

d. Zwavelzuur.

Zuiver zwavelzuur verdunnen wij met gedestilleerd water, tot wij de concentratie, welke steeds in onze definitieve proeven 27.30 gewichtsprocenten (27.30 gram zwavelzuur op 100 grammen oplossing) bedroeg, verkregen. Deze werd bepaald door een afgewogen hoeveelheid te titreeren met 0.1 normaal natriumhydroxyde-oplossing, welke gesteld was op adipinezuur. Wij hebben deze bepalingen langs pyknometrischen weg gecontroleerd, waarbij

1) Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 31, 151 (1927).

2) Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. [6], 4, 215 (1925).

3) E. Eberius, Diss. Leipzig, 1931, blz. 127.

4) Richards en Shrum, J. Am. Chem. Soc. 40, 403 (1918).

5) Vosburgh en Craig, J. Am. Chem. Soc. 51, 2009 (1929); Hamer, J. Am. Chem. Soc. 57, 9 (1935).

een zeer goede overeenstemming werd gevonden (pyknometrisch 27.30%, titrimetrisch 27.32%).

e. Paraffineolie.

Paraffinum Liquidum, Pharmacopae Neerlandica Ed. V, werd door verhitten op 180° C. van aanwezige sporen water ontdaan.

HOOFDSTUK III.

De Invloed van Druk op de E. M. K. van den Accumulator.

A. De gebruikte Accumulatoren.

Bij onze oriënteerende proeven maakten wij gebruik van accumulatorpolen merk *Varta*, type *Q_o*. Deze bestaan uit positieve grootoppervlak-platen en negatieve pasta-platen. Zij werden in een glazen cilindertje gemonteerd op een stukje glazen buis van ongeveer 4 mm hoogte, teneinde te voorkomen, dat materiaal, indien het van de platen was gevallen, kortsluiting zou veroorzaken. Na eenige malen laden en ontladen, spoelden wij de polen, na lading, in zwavelzuur van de concentratie, welke wij bij onze proeven gebruikten. Daarna werden zij afzonderlijk in een beker-glas met zwavelzuur van de genoemde concentratie aan een pomp voor hoog vacuum uitgepompt, gedurende zeer korten tijd, totdat hoegenaamd geen gasbellen meer uit de vloeistof opstegen. De concentratie van het zuur ondergaat bij deze bewerking geen merkbare verandering, zooals wij vastgesteld hebben ¹⁾).

Tenslotte werden de polen gemonteerd in glazen cilindertjes van ongeveer 3.7 cm uitwendigen diameter, waarbij tusschen de positieve en de negatieve polen objectglaasjes werden geplaatst, teneinde kortsluiting te voorkomen en waardoor tevens de zelfontlading verminderd wordt ²⁾). Op de cilindertjes plaatsten wij ebonieten deksels, welke op eenige plaatsen doorboord waren, teneinde de uiteinden der polen boven de cilindertjes te doen uitsteken, alsmede om de olie van de, later te beschrijven compressie-bom toe te laten.

Bij een groote reeks proeven welke wij met deze accumulatoren verricht hebben, bij 30° C., bleek, dat ze een daling van de E.M.K. vertoonden van 0.2 a 0.3 millivolt in vier en twintig uren, wellicht tengevolge van het optreden van nevenreacties, in het bijzonder aan de positieve pool.

Bij proeven onder druk, die wij ermee uitvoerden, eveneens bij 30° C., bleek steeds, dat overeenstemming tusschen de waarden

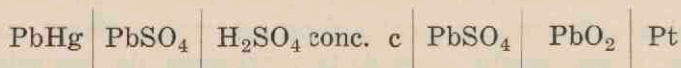
1) Zie ook *S. Makio*, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 57, 482 (1930)).

2) *Féry*, *Bull. soc. chim.* [4], 51, 1019 (1932).

der E.M.K. bij stijgende en bij dalende drukken niet kon worden verkregen, tengevolge van het dalen van de E.M.K. gedurende den tijd, tusschen twee metingen bij denzelfden druk, de één bij stijgenden, de ander bij dalenden druk. Wij zijn er niet in geslaagd hiervoor een plausibele correctie aan te brengen.

Hoewel de E.M.K. van deze cellen bij 0° C. veel minder veranderde met den tijd, bleken ook op deze wijze bevredigende resultaten niet te kunnen worden verkregen.

Wij hebben daarna getracht elementen samen te stellen volgens het schema:



doch, evenals door andere onderzoekers reeds geconstateerd werd¹⁾, bleken deze elementen geen constante spanning te bezitten. Alleen bij hooge verdunning van het zuur en met behulp van een speciale apparatuur is het mogelijk een reproduceerbare en constante loodamalgzaam-electrode te verkrijgen, bij aanwezigheid van zwavelzuur²⁾.

Getracht werd daarna de lood-electrode te vervangen door een getrokken looddraad, maar ook deze combinatie gaf geen bruikbare resultaten.

Tenslotte hebben wij met behulp van de volgende combinatie (Fig. 1.) ons doel bereikt. Als negatieve pool gebruikten wij een grootoppervlak-plaat P, type Q₀ (zie blz. 17). Deze werd verkregen door een positieve plaat om te laden, tot alle loodperoxyde tot lood gereduceerd was. Daarna namen wij de plaat uit het zuur, spoelden haar met water en lieten haar gedurende vier en twintig uren in een mengsel van gelijke deelen sterk salpeterzuur en gedestilleerd water staan. Hierna spoelden wij met gedestilleerd water en plaatsten elke plaat tenslotte als negatieve pool in een accumulator, welke op de gebruikelijke wijze met een stroomsterkte van 150 m. ampère geladen werd. Deze negatieve platen bleken na uitpompen in zwavelzuur en plaatsen in zuur van de juiste concentratie, onderlinge verschillen van maximaal 4 milli-

1) Lewis en Brighton, J. Am. Chem. Soc. 39, 1908 (1917); Vosburgh en Craig, J. Am. Chem. Soc. 51, 2009 (1929); F. Ishikawa, Sci. Pap. Inst. Phys. chem. Res. 24, 513/23; Bull. Inst. Phys. chem. Res. (Abstr.) Tokyo, 13, 53 (1934).

2) G. Baumstark, Diss. Catholic Univ. of America, Washington D. C., 1932.

volt te bezitten. In een weinig aangezuurde loodacetaat-oplossing bedroegen de verschillen niet meer dan 0.2 millivolt.

Het uit het zwavelzuur stekende gedeelte A van de polen bestreken wij tot even onder het oppervlak van het zwavelzuur, met een dun laagje zaponlak, teneinde „opkruipen” van het zwavelzuur te voorkomen.

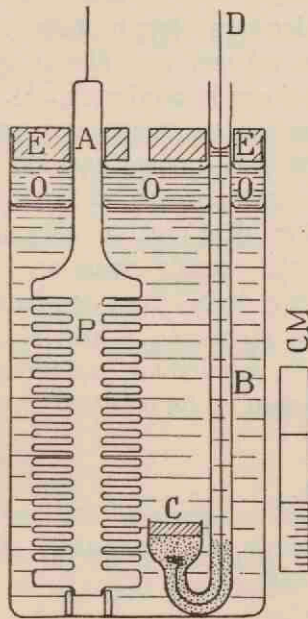


Fig. 1.

De positieve polen werden op de volgende wijze gemaakt: Het onderste gedeelte van een 3 à 4 mm wijd glazen buisje B werd omgebogen en van een komvormige verwijding C voorzien. Wij brachten een platina draad D door het buisje en wonden het eene uiteinde in het komvormige gedeelte spiraalvormig op. Om deze platina-spiraal brachten wij een weinig materiaal, dat met behulp van een glasscherf van een positieve grootoppervlak plaat (type als boven) van een versch geladen accumulator was genomen. Alvorens dit materiaal om de spiraal gebracht werd, schudden wij het met zwavelzuur van de juiste concentratie. Wanneer de stof nu om de spiraal gebracht was, werd er een laagje

loodsulfaat (zie blz. 15) over gelegd, teneinde te verhinderen, dat loodperoxyde in de vloeistof opdarrelde en daardoor in aanraking zou komen met de negatieve pool. De op deze wijze verkregen positieve polen bleken een onderling verschil van maximaal 1 millivolt te bezitten. Hierbij moet in aanmerking genomen worden, dat wij zooveel mogelijk die manipulaties vermeden hebben, welke aanleiding zouden kunnen geven tot stabilisatie of overgaan van de stof in een andere modificatie, zooals b.v. het verhitten onder zwavelzuur, welke behandeling voor preparaten, welke in een cel met zwavelzuur gebruikt worden, door verschillende onderzoekers is aanbevolen¹⁾.

Het in de cellen aanwezige zwavelzuur was gedurende vier en twintig uren geschud met loodsulfaat bij $\pm 30^{\circ}$ C. en daarna even aan de pomp geëvacueerd, teneinde eventueel opgeloste lucht te doen ontwijken. Het zuur ondergaat hierdoor geen verandering in concentratie, zooals reeds op blz. 16 vermeld werd.

Tenslotte brachten wij op het zuur een laagje paraffineolie O en sloten de cel met een ebonieten deksel E, dat op verschillende plaatsen doorboord was, teneinde de uiteinden der polen boven den cylinder te doen uitsteken en de olie van de drukkombom toe te laten.

B. Toestellen.

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

De E.M.K. der cellen hebben wij gemeten volgens het principe der compensatie-schakeling van P o g g e n d o r f f. Als werkelementen bezigden wij twee groote accumulatoren, waarvan de E.M.K. telkens bepaald werd ten opzichte van één van drie Weston-elementen, met vaste phase en cadmium-amalgaam van 10 gewichtsprocenten cadmium (10 gram cadmium per 100 gram amalgaam), welke in een thermostaat hingen, die constant gehouden werd op 30.0° C.

De twee gebruikte weerstandsbanken waren afkomstig van Hartmann en Braun (Frankfurt a/M.). Zij waren geijkt door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt

1) Vosburgh en Craigh, J. Am. Chem. Soc. 51, 2009 (1929); Hamer, J. Am. Chem. Soc. 57, 9 (1935).

te Berlin-Charlottenburg. De totale weerstand in de gezamenlijke banken bedroeg doorlopend 11111.11 Ohm.

De spiegelgalvanometer volgens het principe van Deprez-d'Arsonval was trillingsvrij opgehangen volgens de methode van Julius¹⁾. De aflezing geschiedde met behulp van een kijker met schaalverdeling. Een verschil van 0.1 Ohm in de bank deed het beeld op de schaal over een afstand van 4.5 mm verplaatsen.

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

De apparatuur bestaat voornamelijk uit de compressiebom, de perspomp, den Bourdon-manometer en de drukbalans, geleverd door Schäffer en Budenberg te Maagdenburg en den piëzostaat, welke sinds jaren in het van 't Hoff-Laboratorium bij piëzochemische onderzoekingen in gebruik zijn. Aangezien een uitvoerige beschrijving dezer onderdeelen reeds vroeger gepubliceerd werd²⁾, kan hier volstaan worden met een kort overzicht.

a. De Compressiebom.

Deze (Fig. 2) bestaat uit een stalen cylinder van 4 cm inwendigen diameter, 18 cm diepte en 5 cm wanddikte. Het inwendige van deze bom is door middel van een stalen capillair F, waarvan de inwendige diameter 2.5 mm en de wanddikte 6 mm bedraagt, verbonden aan een perspomp.

De bom wordt gesloten door middel van een stop B³⁾ met bajonetsluiting. Teneinde lekkage te voorkomen, wanneer het apparaat onder druk gebracht is, is de stop voorzien van een lederen manchet M, welke tegen den binnenwand van de bom gedrukt wordt, zoodra de druk is aangebracht. Door het hart van de bom-stop loopt een ongeveer 3 mm wijd kanaal K, waarin 4 geïsoleerde koperdraden liggen. Aan den bovenkant zijn deze draden be-

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

2) Ernst Cohen en W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig, 1919.

3) Ernst Cohen en W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig, 1919, blz. 9; Z. phys. Chem. 92, 447 (1917); A. M. Valetton, Diss. Utrecht, 1914, blz. 42.

vestigd aan 4 klemschroeven (C, D en E zichtbaar in de fig.), die geïsoleerd op de bomstop zijn aangebracht; aan den onderkant zijn die draden bevestigd aan vier pinnetjes (C', D' en E' zichtbaar in de fig.), welke op een ebonieten schijf aan de bomstop zijn bevestigd. De te onderzoeken cellen worden in een mandje van kopergaas aan de bomstop opgehangen en de pooldraden aan de pinnetjes vastgesoldeerd.

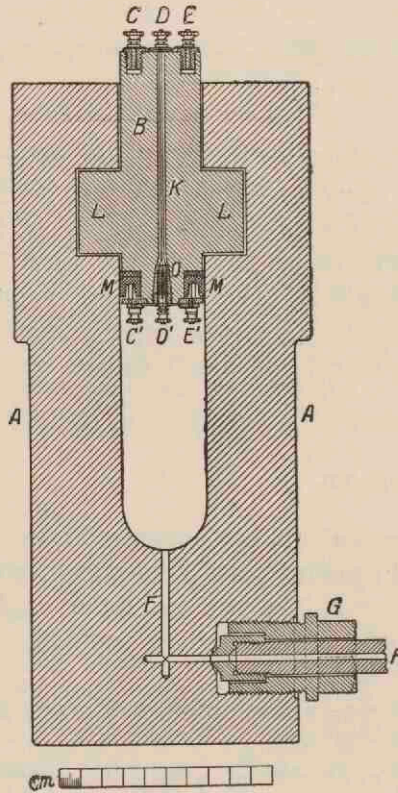


Fig. 2.

Even onder de manchet is de wand van de bom doorboord. In deze boring mondt een stalen capillair, voorzien van een kraan. Wanneer de cellen in de bom gebracht worden, is deze kraan geopend. Sluit men nu de bom door de stop 90° te draaijen en perst met behulp van de perspomp olie in de bom, dan zal de olie de nog in de bom aanwezige lucht voor zich uit drijven en deze door de capillair doen ontwijken. Zoodra alle lucht uit de bom verwijderd is, vloeit er uit de capillair een regelmatige stroom olie. Nu sluit

men de kraan. De bom is dan geheel met olie aangevuld.

Deze was geplaatst in een koperen thermostaat, omgeven door een houten bekisting; de ruimte tusschen thermostaat en bekisting was opgevuld met warmte-isoleerend materiaal. De thermostaat was bij onze proeven gevuld met petroleum. Daar het de bedoeling was de metingen onder druk bij 0° C. te verrichten, ten einde storingen door nevenreacties in den accumulator zooveel mogelijk te vermijden, plaatsten wij in den thermostaat tien koperen cylinders, gevuld met smeltend ijs. De petroleum werd geroerd door een snel roteerenden roerder, voorzien van drie driebladige schroeven, gedreven door een electromotor.

Een dubbelwandig houten deksel sloot den thermostaat van boven af. Door dit deksel werden de draden geleid, die naar de klemschroeven op de bomstop voerden. De noodige openingen in dit deksel lieten de roerinrichting door.

b. De Perspomp.

Deze (Fig. 3) bestaat uit een oliereservoir, waarop zich een perspomp en een stalen kamer bevinden, waarin de olie uit het reservoir kan worden samengeperst. De kamer staat door middel van drie kranen, respectievelijk A, B, en C met de drukkombom, de buitenlucht of de perspomp in verbinding. Sluit men B, dan kan men met behulp van een handpomp de olie in de kamer en de bom tot 250 atmosferen samenpersen. Sluit men nu kraan C, waardoor de verbinding met de handpomp verbroken wordt, dan is het mogelijk den druk in de kamer en de compressiebom tot 1500 atmosferen op te voeren, door middel van een drukrad, dat een stalen zuiger in de kamer kan persen.

c. De Manometer en de Piëzostaat.

Op de onder b genoemde stalen kamer is een Bourdon-manometer (Fig. 4) aangebracht. De schaalverdeeling hiervan is op een spiegel gemonteerd. De afstand tusschen twee schaaldeelen bedraagt 1 mm en komt overeen met een drukverschil van 5 atmosferen. Het uiteinde van den wijzer B is door een haar vervangen, waardoor het mogelijk is den druk tot op 1 atmosfeer af te lezen.

Daar het noodig is den druk gedurende langen tijd constant te

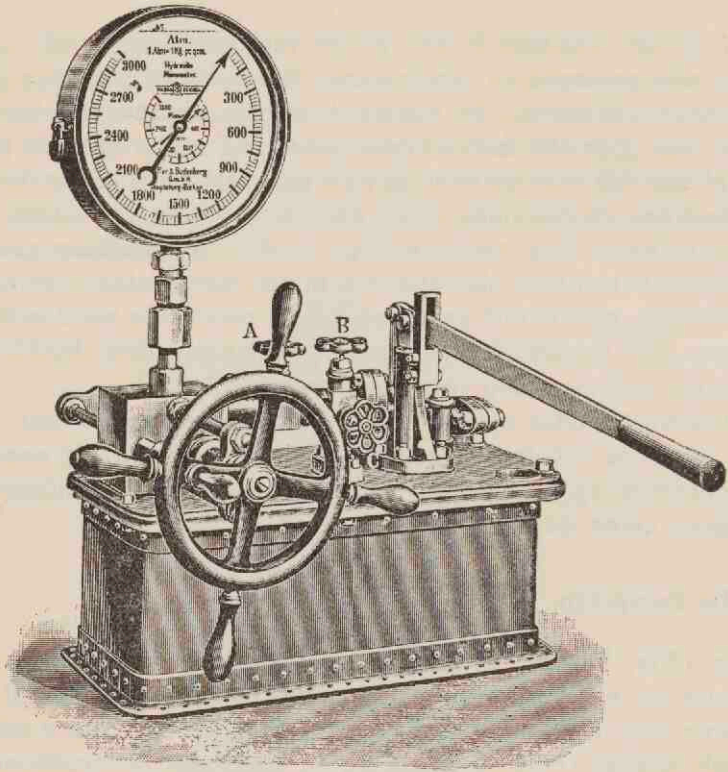


Fig. 3.

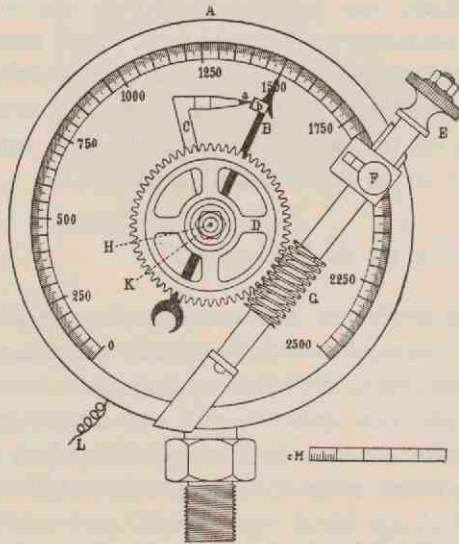


Fig. 4.

houden, teneinde den accumulator gelegenheid te geven na het aanbrengen van den druk weer op temperatuur te geraken, is een inrichting¹⁾ aangebracht, die den druk automatisch gedurende onbepaalden tijd op elke gewenschte waarde houdt. De werking hiervan is in het kort de volgende. Wanneer de druk in het apparaat daalt, loopt de wijzer van den manometer achteruit. Deze wijzer is voorzien van een platina blikje b dat, bij het achteruit loopen van den wijzer contact maakt met een, aan de alhidade c bevestigde grafietstift a. Deze alhidade is geïsoleerd aan den manometer bevestigd en kan op elk gewenscht punt van de schaal gesteld worden. Doordat er contact gemaakt wordt tusschen het platinablikje en de grafietstift, wordt er een relais in werking gesteld. Dit relais schakelt den stadsstroom in, die een electromotor voedt. De beweging van dezen motor wordt door middel van een zeer groote vertraging (Fig. 5) overgebracht op het drukrad van de stalen kamer. De stalen zuiger wordt iets verder in de kamer geperst, diensgevolge stijgt de druk in het apparaat, de manometerwijzer loopt iets vooruit, verbreekt het contact tusschen het platina blikje en de grafietstift, de relais worden uitgeschakeld en verbreken den stroomloop naar den electromotor. Op deze wijze is het mogelijk den druk binnen 1 à 2 $\frac{0}{100}$ constant te houden.

Ten einde onklaar worden van het toestel, door het te ver inpersen van den zuiger in de kamer te voorkomen, is een contact in de leiding naar de relais aangebracht, dat deze automatisch buiten werking stelt, zoodra de zuiger tot op een bepaald punt in de kamer is geperst.

d. De Drukbalans.

De manometer was door middel van een T-stuk met kraan verbonden aan een drukbalans²⁾, teneinde den manometer bij elke proef te kunnen ijken. De werking dezer balans laat zich als volgt in het kort beschrijven: Een stalen blok C (Fig. 6) is voorzien

1) Ernst Cohen en R. B. de Boer, Z. phys. Chem. 84, 32 (1913); R. B. de Boer, Diss. Utrecht, 1913, blz. 40.

2) Kohnstamm en Walstra, Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam 22, 679 (1914); K. W. Walstra, Diss. Amsterdam, 1914; A. M. F. J. Michels, Diss. Amsterdam, 1924; Ann. Physik [4], 72, 285 (1923); [4], 73, 577 (1924).

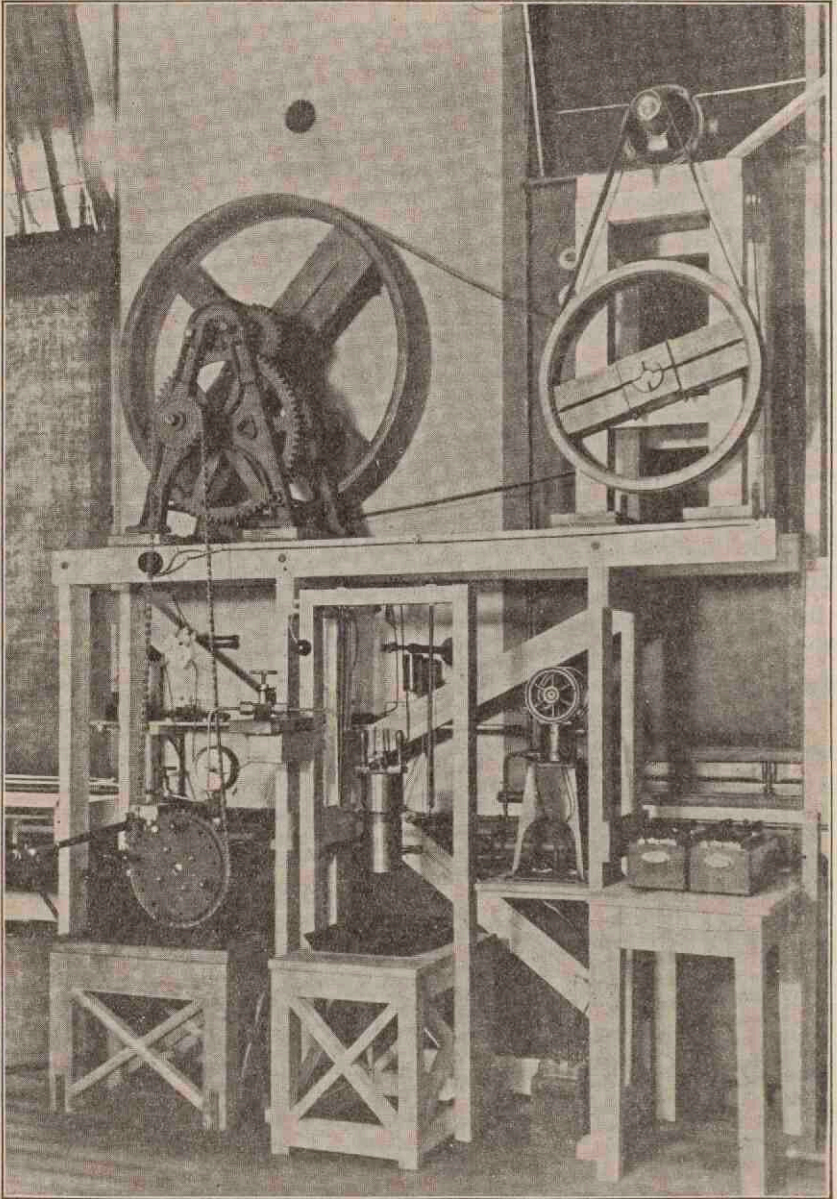


Fig. 5.

van een verticale, cilindrische boring. Het verschil in oppervlakte der horizontale doorsneden van boven- en onderhelft dezer boring bedraagt 0.25 cm^2 . Een zuiver op maat geslepen zuiger past in deze boring. Aan de onderzijde is aan den zuiger een staaf A met schijf E bevestigd, waarop een aantal gewichten geplaatst kan worden. De verbinding (B Fig. 6, R Fig. 7) tusschen manometer en drukbalans mondt in het stalen blok uit, juist ter hoogte van den overgang van het bovenste, wijdere in het onderste, nauwere deel van de boring.

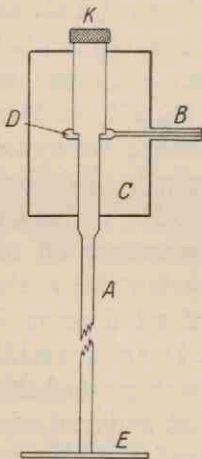


Fig. 6.

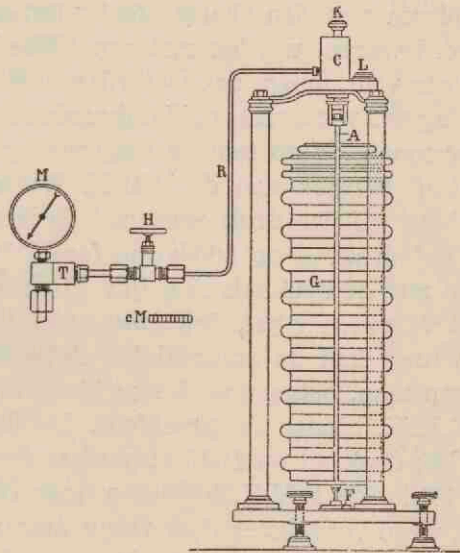


Fig. 7.

Perst men nu olie door de toevoerbuus, dan zal over een oppervlakte van 0.25 cm^2 een opwaartsche druk uitgeoefend worden op den zuiger. Om dezen druk te compenseeren plaatst men op de schijf E gewichten, welke waarde, uitgedrukt in KG, overeenkomt met $\frac{1}{4}$ van den, door de olie uitgeoefenden druk in KG/cm^2 . Met behulp van een, aan de bovenzijde van den zuiger aangebrachten knop K, brengt men den zuiger met de daaraan hangende gewichten in rotatie, teneinde de wrijving tusschen den zuiger en den wand zooveel mogelijk weg te nemen. De op den manometer afgelezen druk komt dan overeen met het viervoudige van de gewichten, welke zich op E bevinden.

C. Experimenteele Bepaling van den Druk-coëfficiënt der E.M.K. van den Accumulator.

Nadat een cel op de onder A (blz. 18) beschreven wijze geprepareerd was, plaatsten wij haar in een mandje van kopergaas, dat aan de bomstop opgehangen werd. De pooldraadjes soldeerden wij aan de daarvoor bestemde koperen stiftjes, waarna de cel in de bom gebracht werd. Wij vulden deze nu, op de reeds beschreven wijze, door voorzichtig pompen verder geheel met olie aan. De uitwendige deelen van de bomstop, welke boven de petroleum van den thermostaat uitstaken en niet voldoende geïsoleerd waren, werden met een dikke laag vaseline bedekt, teneinde te voorkomen, dat waterdamp, daarop condenseerend, kortsluiting zou veroorzaken. Het duurde steeds geruimen tijd alvorens de accumulator op temperatuur was gekomen. Dit blijkt uit het constant worden van de E.M.K. Wanneer zulks het geval was, brachten wij den druk eerst met de handpomp tot 250 en daarna met het drukrad op 500 atmosferen. De manometer was van te voren met de drukbalans geijkt. Daarna stelden wij, op de boven reeds vermelde wijze, den piëzostaat in werking. Na verloop van twee uren had de accumulator doorgaans temperatuur en druk aangenomen, hetgeen wederom bleek uit het constant blijven van de E.M.K. binnen de proeffout. De druk werd nu door middel van het drukrad op 1000 atmosferen gebracht. Daarna wachtten wij, totdat de E.M.K. bij dezen druk constant was geworden. De druk werd vervolgens door terug draaien van het drukrad weder op 500 atmosferen gebracht. Het duurde bij dalenden druk meestal langer, alvorens de E.M.K. constant werd. Tenslotte lieten wij den druk af en bepaalden de E.M.K. wederom bij 1 atmosfeer.

Op deze wijze kan dus bij gegeven temperatuur, zoowel bij stijgenden als bij dalenden druk de E.M.K. van de cel bij bepaalde drukken worden gemeten. In Tabel 1 hebben wij, als voorbeeld, een overzicht gegeven van de bepalingen aan één der cellen vericht.

Stelt men de afhankelijkheid van de E.M.K. van den druk voor door de vergelijking:

$$E_p = E_0 - ap + bp^2$$

dan kan men hieruit, met behulp van de voor de E.M.K. gevonden waarden, de a en de b als onbekenden uit deze vergelijking

Tabel 1.

E.M.K. van Accumulatoren (H_2SO_4 27.30%) bij 0.00°C . en verschillende Drukken.

Tijd uur min.	Druk in Atmo- sferen.	E.M.K. in Volts.	Tijd uur min.	Druk in Atmo- sferen.	E.M.K. in Volts.
10 30	1	2.04022	16 25		2.03816
10 45		2.04023	16 35		2.03819
11 —		2.04022	16 45		2.03824
11 35		2.04023	16 55		2.03825
13 50		2.04023	17 5		2.03824
	500		17 15		2.03826
14 5		2.03891		500	
14 15		2.03872	19 45		2.03901
14 25		2.03878	19 55		2.03899
14 35		2.03884	20 5		2.03900
14 45		2.03888	20 15		2.03900
14 55		2.03890	20 25		2.03900
15 5		2.03892	Volgenden	1	
15 15		2.03893	Dag.		
15 35		2.03894	11 —		2.04024
15 45		2.03894	11 20		2.04024
	1000		11 40		2.04024
15 55		2.03823			
16 5		2.03811			
16 15		2.03811			

berekenen. Plaatst men deze daarna in de vergelijking, dan kan men door differentieeren naar p , voor $p = 1$ atmosfeer, het dif-

ferentiaalquotiënt $\left(\frac{dE}{dp}\right)_{p=1 \text{ atm.}, T=0^\circ \text{C}}$ vinden.

Op deze wijze hebben wij bij 0°C . vijf bepalingen zoowel bij stijgenden als bij dalenden druk verricht (Tabel 2), aan vijf verschillende elementen.

Tabel 2.

Drukcoëfficiënt van Accumulatoren (H_2SO_4 27.30%) bij 0.00°C .

$\frac{dE}{dp} \times 10^6$ volt/atm.	
Bij stijgenden Druk.	Bij dalenden Druk.
— 2.79	— 3.09
— 2.89	— 3.25
— 3.38	— 3.11
— 3.22	— 2.97
— 2.98	— 3.02

Rekening houdende met de waarschijnlijke fout in deze bepalingen, werd als gemiddelde gevonden:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{p=1 \text{ atm., } T=0^\circ \text{ C.}} = -3.07 \times 10^{-6} \pm 0.038 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atmosfeer}}$$

HOOFDSTUK IV.

Berekening van den Drukcoëfficiënt der E.M.K. van den Accumulator.

In Hoofdstuk I hebben wij uiteengezet, op welke wijze de drukcoëfficiënt van de E.M.K. kan worden berekend. In dit Hoofdstuk zullen wij deze berekening uitvoeren, op grond van de bepalingen, welke door ons verricht zijn.

Voor de berekening van de grootheid

$\left(\frac{\partial v}{\partial e}\right)_{p,T}$ in vergelijking I (blz. 5), moeten wij, bij de tempe-

ratuur der proef (0°C) het volume kennen van één gramatoom lood, dat van één grammolecuul loodperoxyde en dat van twee grammoleculen loodsulfaat, benevens het specifiek volume van het door ons gebruikte zwavelzuur en het differentiaalquotient

$\left(\frac{dv}{dc}\right)_c = 27.30$ gew. procenten. Deze eerste drie grootheden heb-

ben wij röntgenografisch bepaald; het specifiek volume van het zwavelzuur is aan de literatuur ontleend, daar hiervoor de zeer betrouwbare metingen der „Kaiserlichen Normaleichungskommission”¹⁾ beschikbaar zijn. Het differentiaalquotient

$\left(\frac{dv}{dc}\right)_c = 27.30\%$ is hieruit berekend.

A. De röntgenografische Bepaling van de Molaire Volumina der vaste Stoffen.

In Hoofdstuk II (blz. 14) hebben wij reeds de reden genoemd waarom, in het geval van het loodperoxyde een nauwkeurige, pyk-

¹⁾ Abhand. Kais. Normaleichungskom. Bd. 5, 257 (1904); Domke en Bein, Z. anorg. allgem. Chem. 43, 125 (1905).

nometrische dichtheidsbepaling niet mogelijk was: het preparaat bestaat niet geheel uit loodperoxyde. Wanneer men de waarden nagaat, welke volgens de literatuur voor de dichtheid van loodsulfaat langs pyknometrischen weg zijn gevonden, blijken hier zeer uiteenlopende waarden voor te komen, welke afwijkingen van twee procent vertoonen met de langs röntgenografischen weg gevonden dichtheid. Het is mogelijk, dat de gebezigde pyknometervloeistof het preparaat niet voldoende bevochtigd heeft. Ernst Cohen en Addink¹⁾ hebben reeds gewezen op de groote fouten, welke men bij pyknometrische bepalingen kan maken, ten gevolge van het niet voldoende bevochtigd worden der stof door de pyknometervloeistof.

Wij hebben gemeend deze eventueele fout te kunnen vermijden, door ook hier de röntgenografische methode te volgen. Tenslotte hebben wij deze ook ter bepaling der dichtheid van het lood gebruikt, aangezien hier natuurlijk dezelfde fout zou kunnen optreden, terwijl het voorts zeer moeilijk is om een fijnverdeeld lood te verkrijgen, dat een volkomen oxydvrij oppervlak bezit.

Wij zullen hier in het kort een overzicht geven van de voor de Röntgen-foto's gebezigde apparatuur; voor technische bijzonderheden zij verwezen naar de Dissertatie van J. C. L. F a v e j e e, Utrecht, 1935.

De foto's werden in verband met het op blz. 23 gezegde, opgenomen bij 0° C. Deze temperatuur verkregen wij als volgt: Een stroom droge stikstof leidden wij in vloeibare lucht, welke zich in een Dewar-vat bevond. Daarna trad de stroom de camera binnen en werd langs het preparaatbuisje geleid, waarin zich een staafje van de te onderzoeken stof bevond. De leiding tusschen camera en Dewar-vat had een aftakking, die met behulp van een rubber slang met klemkraan meer of minder gesloten kon worden, waardoor de hoeveelheid afgekoelde stikstof, die de camera binnen stroomde, geregeld kon worden. Zodoende was het mogelijk de temperatuur op 0° C. te houden.

Onmiddellijk onder het preparaatbuisje bevindt zich één der soldeerplaatsen van een thermo-element A, waarvan de andere in smeltend ijs is geplaatst. De sterkte van den thermostroom lezen wij af op een galvanometer van het Leeds en Northrup

¹⁾ Ernst Cohen en N. W. H. Addink, Z. phys. Chem. A, 168, 202 (1934); N. W. H. Addink, Diss. Utrecht, 1933, blz. 55 en volgende.

type met lichtbeeld aflezing. Ten einde de temperatuur in het preparaatbuisje te bepalen, plaatsten wij daarin, ter hoogte van de plaats, waar de Röntgenstraalbundel het preparaatbuisje treft, het eene uiteinde van een hulp-thermo-element B, waarvan het andere uiteinde in smeltend ijs stond. De sterkte van den thermo-stroom van dit thermo-element B lazen wij op eenzelfde type galvanometer af, als gebruikt werd voor het thermo-element A. Den stikstofstroom regelden wij nu zóó, dat de beide soldeerplaatsen van het thermo-element B op dezelfde temperatuur waren, m.a.w. dat de galvanometer geen uitslag gaf. Is dit het geval, dan leest men den galvanometer, behoorende bij het thermo-element A af. De uitslag van dezen galvanometer komt dan overeen met een temperatuur van 0° C. in het preparaatbuisje. Na afloop van onze proeven hebben wij op dezelfde wijze de temperatuur in het preparaatbuisje bepaald. Een verandering in den uitslag van den galvanometer was niet opgetreden. Het was mogelijk de temperatuur tot op 0.1° C. constant te houden.

Ter berekening van den straal van de camera en de excentriciteit van het preparaat gebruikten wij als ijkstof zuiver natriumchloride (K a h l b a u m, geschmolzen, zur Analyse); dit werd fijn gepoederd, gezeefd en tot een staafje geperst ¹⁾, dat wij voorzichtig in het preparaatbuisje brachten. Als parameter voor de elementaire cel gebruikten wij $a = 5.6224 \text{ \AA}$ bij 0° C. ²⁾.

De foto's werden uitgemeten op een comparateur van Z e i s s. Bij de berekening brachten wij een correctie aan voor de krimp van de film, voor de dikte van het preparaat en voor de excentriciteit ³⁾. Van elke stof maakten wij drie foto's. De gebruikte straling was $\text{CuK}\alpha$ —straling met golflengten $\lambda_{\alpha_2} = 1.5412 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha_1} = 1.5374 \text{ \AA}$, gemiddeld $\lambda = 1.5393 \text{ \AA}$.

De resultaten waren de volgende:

a. Lood.

Ruimtegroep 0_n^5 —Fm3m.

Aantal atomen per elementaire cel 4.

¹⁾ J. C. L. Favejee, Diss. Utrecht, 1935, blz. 10.

²⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935, blz. 609; Strukturbericht, P. P. Ewald en C. Hermann, Leipzig, 1931, blz. 73, noot 1.

³⁾ N. H. Kolkmeijer en A. L. Th. Moesveld, Z. Krist. 80, 63 (1931).

In Tabel 3 zijn als voorbeeld de resultaten weergegeven, welke door het opmeten van een film werden verkregen.

$$\text{I } a = 4.92_5 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$\text{II } a = 4.92_6 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$\text{III } a = 4.92_9 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$\text{gemiddeld } a = 4.92_7 \overset{\circ}{\text{Å}}.$$

Door andere onderzoekers werd hiervoor, bij kamertemperatuur gevonden:

$$4.91 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ Vegard, Phil. Mag., } 32, 65 \text{ (1916).}$$

$$4.98 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ Owen en Preston, Proc. Phys. Soc. } 35, 101 \text{ (1923).}$$

$$4.91 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ Kolderup, Bergens Museums Aarbok, } 1924\text{--}1925.$$

$$4.92 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ Davey, Phys. Rev. } 23, 292 \text{ (1924); } 25, 753 \text{ (1925).}$$

Tabel 3.

$\text{Sin}^2. \theta$ bij de Röntgen-opnamen van Lood bij 0.00° C .

$\text{sin}^2. \theta$	h. k. l.	$\text{sin}^2. \theta$	h. k. l.
0.0740	1. 1. 1.	0.6586	5. 1. 1.
0.0986	2. 0. 0.	0.7800	4. 4. $0.\alpha_2$
0.1966	2. 2. 0.	0.7838	4. 4. $0.\alpha_1$
0.2702	3. 1. 1.	0.8515	5. 3. $1.\alpha_2$
0.2946	2. 2. 2.	0.8563	5, 3, $1.\alpha_1$
0.3922	4. 0. 0.	0.8756	4. 4. $2.\alpha_2$
0.4654	3. 3. 1.	0.8756	6. 0. $0.\alpha_3$
0.4898	4. 2. 0.	0.8804	4. 4. $2.\alpha_1$
0.5870	4. 2. 2.	0.8804	6. 0. $0.\alpha_1$
0.6586	3. 3. 3.		

$$4.92_2 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ Phoebus en Blake, Phys. Rev. } 25, 107 \text{ (1925).}$$

$$4.93_5 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ Levi, Nuovo Cim. } 2, 335 \text{ (1924).}$$

$$4.93_8 \overset{\circ}{\text{Å}}, \text{ Darbyshire, J. Chem. Soc. } 135, 211 \text{ (1932).}$$

Voor het volume van een gramatoom lood (V_1) vindt men uit onze metingen, rekening houdende met de waarschijnlijke fout:

$$V_1 = \frac{60.62 \times 10^{22} \times (4.92_7)^3 \times 10^{-24}}{4} = 18.126 \pm 0.026 \text{ cc.}$$

b. Loodperoxyde.

Ruimtegroep D_{4h}^{14} — P4/mnm.

Aantal moleculen per elementaire cel 2.

In Tabel 4 zijn de resultaten weergegeven, welke door het opmeten van een film verkregen werden.

$$\text{I} \quad a = 4.93_5 \text{ \AA}, \quad c = 3.37_3 \text{ \AA}$$

$$\text{II} \quad a = 4.93_2 \text{ \AA}, \quad c = 3.37_1 \text{ \AA}$$

$$\text{III} \quad a = 4.93_2 \text{ \AA}, \quad c = 3.37_2 \text{ \AA}$$

$$\text{gemiddeld: } a = 4.93_3 \text{ \AA}, \quad c = 3.37_2 \text{ \AA}.$$

Door andere onderzoekers werd hiervoor gevonden, bij kamertemperatuur:

$$a = 4.94_5 \text{ \AA}, \quad c/a = 0.685, \quad \text{Davey, Phys. Rev. } \mathbf{23}, 763 \text{ (1924).}$$

$$a = 4.98 \text{ \AA}, \quad c = 3.40 \text{ \AA}, \quad \text{Ferrari, Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli } \mathbf{2}, 186 \text{ (1925).}$$

$$a = 4.97 \text{ \AA}, \quad c = 3.40 \text{ \AA}, \quad \text{Van Arkel, Physica, } \mathbf{5}, 162 \text{ (1925).}$$

$$a = 4.96 \text{ \AA}, \quad c = 3.39 \text{ \AA}, \quad \text{Goldschmidt, „Geochemische Verteilungsgesetze”, VI (1926).}$$

$$a = 4.93 \text{ \AA}, \quad c = 3.36_7 \text{ \AA}, \quad \text{Darbyshire, J. Chem. Soc. } \mathbf{135}, 211 \text{ (1932).}$$

Uit de door ons gevonden waarden berekenden wij voor het volume van één grammolecuul loodperoxyde, rekening houdende met de waarschijnlijke fout in onze bepalingen:

$$V_2 = \frac{60.62 \times 10^{22} \times (4.93_3)^2 \times 3.37_2 \times 10^{-24}}{2} = 24.871 \pm 0.018 \text{ cc.}$$

c. Loodsulfaat.

Ruimtegroep D_{2h}^{16} — Pnma.

Aantal moleculen per elementaire cel 4.

In Tabel 5 zijn de resultaten weergegeven, welke door het opmeten van een film verkregen werden.

Tabel 4.

Sin. θ bij de Röntgen-opnamen van Loodperoxyde bij 0.00° C.

sin. ² θ	h.k.l.	sin. ² θ	h.k.l.
0.0499	1.1.0.	0.4869	4.2.0.
0.0779	1.0.1.	0.4935	1.0.3.
0.0993	2.0.0.	0.5903	2.1.3.
0.1754	2.1.1.	0.5951	4.0.2.
0.1964	2.2.0.	0.6326	5.1.0.
0.2104	0.0.2.	0.6464	3.3.2.
0.2449	3.1.0.	0.6602	4.3.1.
0.2586	1.1.2.	0.6602	5.0.1.
0.2723	3.0.1.	0.6859	3.0.3.
0.3072	2.0.2.	0.6941	4.2.2.
0.3696	3.2.1.	0.7558	5.2.1.
0.3916	4.0.0.	0.7835	3.2.3.
0.4041	2.2.2.	0.8250	5.3.0.
0.4399	3.3.0.	0.8384	5.1.2.
0.4523	3.1.2.	0.8810	4.1.3.
0.4667	4.1.1.		

$$\text{I } a = 8.44_0 \text{ \AA}, b = 5.37_0 \text{ \AA}, c = 6.93_3 \text{ \AA}.$$

$$\text{II } a = 8.44_2 \text{ \AA}, b = 5.36_8 \text{ \AA}, c = 6.94_3 \text{ \AA}.$$

$$\text{III } a = 8.44_0 \text{ \AA}, b = 5.36_9 \text{ \AA}, c = 6.94_5 \text{ \AA}.$$

$$\text{gemiddeld: } a = 8.44_1 \text{ \AA}, b = 5.36_9 \text{ \AA}, c = 6.94_0 \text{ \AA}.$$

Door andere onderzoekers, uit draai-kristal foto's, bij kamertemperatuur gevonden waarden zijn:

$$a = 8.45 \text{ \AA}, b = 5.38 \text{ \AA}, c = 6.93 \text{ \AA}, \text{ James en Wood, Proc. Roy. Soc., A, 109, 598 (1925).}$$

$$a = 8.46 \text{ \AA}, b = 5.38 \text{ \AA}, c = 6.95 \text{ \AA}, \text{ W. Basche, Diss. Leipzig, 1926.}$$

Tabel 5.

Sin². θ bij de Röntgen-opnamen van Loodsulfaat bij 0.00° C.

sin ² . θ	h.k.l.	sin ² . θ	h.k.l.	sin ² . θ	h.k.l.	sin ² . θ	h.k.l.
0.0339	2.0.0.	0.2320	2.0.4.	0.4780	2.0.6.	0.7291	5.4.4.
0.0339	0.1.1.	0.2440	1.3.2.	0.4866	6.3.0.	0.7291	5.2.6.
0.0422	1.1.1.	0.2695	2.3.2.	0.4866	5.2.4.	0.7368	0.6.0.
0.0468	2.0.1.	0.2695	3.2.3.	0.4984	1.3.5.	0.7617	4.3.6.
0.0507	0.0.2.	0.2798	0.2.4.	0.5155	4.3.4.	0.7700	4.4.5.
0.0549	2.1.0.	0.2893	1.2.4.	0.5155	3.4.3.	0.7700	5.5.2.
0.0589	1.0.2.	0.2944	3.1.4.	0.5155	5.0.5.	0.7717	2.6.0.
0.0674	2.1.1.	0.3052	5.2.1.	0.5260	2.3.5.	0.7831	2.6.1.
0.0808	1.1.2.	0.3052	6.0.0.	0.5260	4.4.0.	0.7831	3.5.4.
0.0835	0.2.0.	0.3104	3.3.2.	0.5260	0.5.1.	0.7879	0.6.2.
0.0835	2.0.2.	0.3137	2.2.4.	0.5260	0.2.6.	0.7879	6.3.5.
0.0885	3.0.1.	0.3208	4.3.0.	0.5339	6.3.2.	0.7879	7.3.4.
0.1047	1.2.1.	0.3208	6.1.0.	0.5339	1.4.4.	0.7949	1.6.2.
0.1047	2.1.2.	0.3299	0.4.0.	0.5339	1.2.6.	0.8031	2.4.6.
0.1168	2.2.0.	0.3299	0.1.5.	0.5397	3.1.6.	0.8073	6.5.0.
0.1208	1.0.3.	0.3338	4.3.1.	0.5600	2.4.4.	0.8177	2.6.2.
0.1259	3.0.2.	0.3419	5.1.3.	0.5672	4.4.3.	0.8177	0.5.5.
0.1294	0.1.3.	0.3532	6.0.2.	0.5672	1.5.2.	0.8225	6.5.1.
0.1332	0.2.2.	0.3636	2.4.0.	0.5672	3.3.5.	0.8225	6.2.6.
0.1415	1.1.3.	0.3708	4.3.2.	0.5983	3.4.4.	0.8225	6.4.4.
0.1470	3.1.2.	0.3867	1.4.2.	0.5983	3.5.1.	0.8409	4.5.4.
0.1470	4.0.1.	0.3867	6.2.0.	0.6063	6.0.5.	0.8409	7.4.3.
0.1558	4.1.0.	0.3949	1.2.5.	0.6472	4.5.0.	0.8457	5.4.5.
0.1664	2.2.2.	0.4024	5.3.1.	0.6472	5.4.3.	0.8496	7.0.6.
0.1714	3.2.1.	0.4024	5.2.3.	0.6582	4.2.6.	0.8528	2.5.5.
0.1879	3.0.3.	0.4169	2.3.4.	0.6582	4.4.4.	0.8596	8.1.5.
0.1992	0.0.4.	0.4169	3.4.1.	0.6582	4.5.1.	0.8596	8.4.0.
0.1992	0.3.1.	0.4262	4.3.3.	0.6627	2.3.6.	0.8596	1.6.3.
0.2081	1.3.1.	0.4262	6.1.3.	0.6868	6.2.5.	0.8625	3.6.2.
0.2081	3.2.2.	0.4431	5.3.2.	0.6868	7.2.4.	0.8625	6.5.2.
0.2081	1.0.4.	0.4431	0.0.6.	0.6993	3.5.3.	0.8683	9.3.1.
0.2209	5.0.1.	0.4431	4.0.5.	0.7030	3.3.6.	0.8781	10.0.2.
0.2209	2.3.0.	0.4578	3.3.4.	0.7030	7.3.3.	0.8832	2.6.3.
0.2289	2.3.1.	0.4675	3.2.5.	0.7218	8.2.3.	0.8832	4.6.1.
0.2289	4.2.1.	0.4740	4.4.1.	0.7291	8.0.4.		

Voor het volume van twee grammoleculen loodsulfaat berekenen wij uit de door ons gevonden waarden:

$$2V_4 = 2 \times \frac{60.62 \times 10^{22} \times 8.44_1 \times 5.36_9 \times 6.94_0 \times 10^{-24}}{4} = 95.330 \pm 0.050 \text{ cc.}$$

B. Het volume van het Zwavelzuur en dat van het Water.

Aangezien er in de literatuur zeer betrouwbare waarden aanwezig zijn voor de densiteit van zwavelzuuroplossingen, van verschillende concentraties bij 0° C., hebben wij gemeend deze voor onze berekeningen te mogen bezigen. De voor onze berekeningen benodigde waarden hebben wij ontleend aan het onderzoek van Domke¹⁾. De in deze verhandelingen voorkomende dichtheden zijn betrokken op de dichtheid van water van 15° C. als eenheid. Wij hebben deze cijfers omgerekend op de dichtheid van water van 4° C. Met behulp van de methode der kleinste kwadraten leidden wij daarna een uitdrukking af uit de waarden voor het specifiek volume van oplossingen, welker concentratie tusschen 20 en 30 gewichtsprocenten ligt. De aldus berekende waarden zijn in Tabel 6 weergegeven. De vergelijking, welke, bij 0° C., het verband tusschen specifiek volume en concentratie weergeeft, luidt:

$$v_c = 1.000235 - 0.71125 c + 0.2712 c^2 \quad (I)$$

waarin c de concentratie in grammen per gram oplossing voorstelt.

Voor het specifiek volume van het door ons gebruikte zuur ($c = 0.2730$ zie blz. 15) vinden wij hieruit bij 0° C.

$$v_c = 0.82628$$

en door differentieeren van vergelijking (I) naar c , ($c = 0.2730$)

$$\left(\frac{dv}{dc} \right)_{c = 0.2730} = -0.56317.$$

¹⁾ Abhand. Kais. Normaleichungskom. Bd. 5, 257 (1904); Domke en Bein, Z. Anorg. Chem. 43, 125 (1905).

Tabel 6.

Specifieke Volumina van Zwavelzuur-oplossingen van
verschillende Concentraties bij 0.00° C.

c in grammen per gram op- lossing.	v_c berekend naar D o m k e.	v_c berekend met formule I, blz. 38	$\}v_c$ (D o m k e) $-v_c$ (ber.) $\} \times$ 10 ⁵ .
0.20	0.86882	0.86883	-1
0.21	0.86284	0.86283	+1
0.22	0.85689	0.85689	0
0.23	0.85100	0.84099	+1
0.24	0.84516	0.84516	0
0.25	0.83938	0.83937	+1
0.26	0.83364	0.83364	0
0.27	0.82796	0.82797	-1
0.28	0.82234	0.82235	-1
0.29	0.81678	0.81678	0
0.30	0.81128	0.81127	+1

Met behulp van deze gegevens en het moleculairgewicht van
zwavelzuur (98.08) vindt men:

$$2V_3 = 2 \times 98.08 \} 0.82628 + (1-0.2730) (-0.56317) \} = 81.772 \text{ cc.}$$

en voor het water (moleculairgewicht 18.02):

$$2V_5 = 2 \times 18.02 \} 0.82628 - 0.2730 (-0.56317) \} = 35.320 \text{ cc.}$$

Alle in formule III op bladzijde 12 voorkomende volumina zijn
thans bekend. De totale volumeverandering ΔV vinden wij dan door
sommeeren, daarbij rekening houdende met de waarschijnlijke
fout in de volumina der vaste stoffen:

$$\Delta V = -18.126 - 24.871 - 81.772 + 95.330 + 35.320 = 5.881 \pm 0.059 \text{ cc.}$$

Voor den drukcoëfficiënt van de E.M.K. van den accumulator, bij 0.00° C. en 1 atmosfeer, volgt hieruit:

$$\left(\frac{dE}{dp}\right)_{p=1 \text{ atm.}, T=0.00^{\circ} \text{ C.}} = -\frac{101.34 \times 5.881 \times 10^{-3}}{2 \times 96494} = -3.09 \times 10^{-6} \pm 0.031 \times 10^{-6} \text{ volt/atmosfeer,}$$

terwijl wij hiervoor in Hoofdstuk III experimenteel de waarde

$$-3.07 \times 10^{-6} \pm 0.038 \times 10^{-6} \text{ volt/atmosfeer}$$

gevonden hebben. Deze overeenstemming is beter, dan men zou verwachten, wanneer men in aanmerking neemt, dat ΔV verkregen wordt als een klein verschil van twee getallen, die vele malen grooter zijn dan het verschil zelf, terwijl ook gebleken is, dat de loodaccumulator een moeilijk scherp reproduceerbaar objekt is, ten opzichte zijner E.M.K.

Uit de boven gevonden overeenstemming blijkt, dat de theorie van Gladstone en Tribe het mechanisme van den loodaccumulator, binnen de fouten der proeven, voldoende nauwkeurig beschrijft.

SAMENVATTING.

Na in de inleiding de verschillende theorieën, die over het mechanisme van den loodaccumulator opgesteld zijn, te hebben besproken, hebben wij uiteengezet op welke wijze wij zouden toetsen, in hoeverre de theorie van Gladstone en Tribe, in 1882 door hen opgesteld, dat mechanisme op juiste wijze beschrijft. Dit geschiedde door den invloed van den druk op de E.M.K. van den accumulator vast te stellen en dezen te vergelijken met de waarde welke hiervoor gevonden werd, door berekening uit de volumeverandering, welke optreedt wanneer 96494 Coulombs de cel doorstroomen.

In Hoofdstuk I hebben wij daarna de gevolgde methode nader uitgewerkt. In Hoofdstuk II hebben wij in het kort de gebruikte stoffen besproken, waarna wij in het volgende hoofdstuk (III) den invloed van den druk op de E.M.K. van den accumulator behandelden. Het vierde hoofdstuk was gewijd aan de berekening van den drukcoëfficiënt uit de in dit hoofdstuk besproken metingen. Deze resultaten bleken in goede overeenstemming met de waarde, welke wij in Hoofdstuk III voor den drukcoëfficiënt experimenteel gevonden hadden. Hieruit concludeerden wij, dat de theorie van Gladstone en Tribe het mechanisme van den loodaccumulator op bevredigende wijze beschrijft.

STELLINGEN

I.

Ten onrechte beweren Riesenfeld en Sass, dat het mechanisme van den loodaccumulator niet voldoende verklaard wordt door de theorie van Gladstone en Tribe.

II.

De beschouwingen van Rabinovitch over de potentiaal van een electrode in een kolloide oplossing zijn in strijd met het „Pallmann-effect” en aan theoretische bedenkingen onderhevig.

Rabinovitch, Trans. Farad. Soc. **31**, 57 (1935).

Pallmann, Kolloidchem. Beihefte **30**, 334 (1930).

III.

De vier isomeren 4—methyl—cyclohexaan—1—carboxy—1—azijnzuren, welke Qudrat I Khuda vermeldt, zijn geen stereo-isomeren.

M. Qudrat I Khuda, Nature **136**, 301, 608 (1935).

S. Goldschmidt en G. Grafinger. B. **68**, 279 (1935).

IV.

Het ware wenschelijk artikel 31³ van het Melkbesluit in dien zin te wijzigen, dat aftapkranen bij het vervoer langs den openbaren weg op zoodanige wijze beschermd worden, dat zij door insecten, stof of vuil niet verontreinigd kunnen worden.

V.

De methode van Farsoë, ter bepaling van de werkzame zuurstof in peroxyden, verdient de voorkeur boven die van Eberius en Le Blanc.

V. Farsoë, Z. anal. Chem. **46**, 308 (1907);

Eberius en M. le Blanc, Z. anal. Chem. **89**, 81 (1932);

E. Eberius, Diss. Leipzig, 1931 bladz. 81.

VI.

Cann en Taylor hebben bij hunne proeven niet voldoende rekening gehouden met de allotropie van het zilverjodide.

J. Y. Cann en A. C. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 59,
1484 (1937).

VII.

Het bekend zijn van één verbinding 4—4—X—X—cyclohexaan—1—carboxy—1—azijnzuur is géén bewijs voor het vlak zijn van den cyclohexaanring.

Desai en Hunter, J. Chem. Soc. 1936, 416, 1159, 1162.

Miller en Adams, J. Am. Chem. Soc. 58, 787 (1936).

Kohlrausch en Stockmair, Z. Phys. Chem. B 31,
382, (1936).

VIII.

De quantitative bepaling van eiwit door middel van precipitatie-reacties heeft verschillende voordeelen boven de chemische methode.

Taylor, J. Hyg. 32, 174 (1932).
35, 340 (1935).

IX.

Het is van het grootste belang, dat de vormingswarmte van mercurosulfaat opnieuw bepaald wordt.

X.

De redactie van artikel 32 c van het Melkbesluit maakt dit artikel voor de praktijk waardeloos.

D
Ut
19