

PROEFONDERVINDELIJK ONDERZOEK

INVLOED DER WARMTE

ELECTROMOTORISCHE KRACHT.

PROEFONDERVINDELIJK ONDERZOEK

OMTRENT DEN

Doct. in de Wis- en Natuurkunde.

INVLOED DER WARMTE

OP DE

DR. W. P. R. SURINGAR.

ELECTROMOTORISCHE KRACHT.

Rassemblons des faits pour
nous donner des idées.
BUFFON.

LOUIS BLEEKRODE.

LEIDEN.

VERBOODEN VERKOPEN VAN DEZES

1862.

PROCEEDINGS OF THE GENERAL ASSEMBLY

OF THE STATE OF NEW YORK

FOR THE YEAR 1887

PROEFONDERVINDELIJK ONDERZOEK

OMTRENT DEN

INVLOED DER WARMTE

OP DE

ELECTROMOTORISCHE KRACHT.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS,

DR. W. F. R. SURINGAR,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

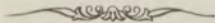
IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN,

OP ZATURDAG DEN 14^{den} DECEMBER 1867, DES NAMIDDAGS TEN 3 URE,

DOOR

LOUIS BLEEKRODE,

GEBOREN TE DELFT.



LEIDEN,

ACADEMISCHE BOEKHANDEL VAN P. ENGELS.

1867.

PROFONDREINIGING VAN DE
OF DE
ELECTROMOTORISCHE KRACHT.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT
TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
Dokter in de Wijs- en Letterkunde

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,
DE ZACHT VAN DEN RECTOR HERRINGA,
D. W. F. R. SURINGAR,
HOOGLERaar in de Natuurlijke Wijs- en Letterkunde,
IN HET OPZEGGEN TE VERDIENEN,
OP ZATERDAG DEN 14^{ten} SEPTEMBER 1870, HET LAMBDAUM 120 3 100.

LOUIS BLEEKRODE

DEBITEUR IN HET

LEIDEN

ACADEMISCHE BOEKHANDEL VAN F. KRUGER

GEDRUKT BIJ J. C. DRABBE, TE LEIDEN.

VOORREDE

AAN

de nagedachtenis van mijnen onvergetelijken Vader

GEWIJD.

VAN

de aangekondigde van mijnen overgeleefden Vader

GROND

VOORREDE.

Tot dat stadium mijner academische loopbaan genaderd, waarin de zamenstelling van een proefschrift de laatste verpligting is, welker vervulling het verkrijgen van den doctoralen graad voorafgaat, stonden twee onderwerpen ter mijner beschikking.

Toen toch door de faculteit der Wis- en natuurkunde aan de Leydsche hoogeschool als prijsvraag ¹⁾ voor den cursus 1865/66 was uitgeschreven „de physische en mathematische theorie der uitstrooming van gassen door een zeer kleine opening,” had ik mij met de beantwoording daarvan bezig gehouden. De beoordeeling der ingezonden prijsverhandeling overtrof mijn verwachting, daar zij de bekrooning met de gouden medaille werd waardig gekeurd. Ik meende haar thans tot academisch proefschrift te bestemmen, des te meer, omdat ik nu in de gelegenheid was gesteld enkele door mij opgeworpen vraagpunten met meer uitgebreide hulpmiddelen te kunnen onderzoeken, dan tijdens de behandeling van het onderwerp, uit den aard der zaak zelve, het geval kon zijn, en ook kon ik nu den kort daarna verschenen belangrijken arbeid van GRAHAM in verband met zijn vroegere onderzoekingen beschouwen.

¹⁾ De nitgeschreven prijsvraag luidde:

„Exponatur dilucide et ad criticam rationem theoria mathematica et physica de effluvio fluidi elastici e vasis quo continetur, orificio exiguo et tenuissimo.”

Maar ik had mij inmiddels op het physisch kabinet dezer hoogeschool met proefnemingen van een geheel anderen aard bezig gehouden, en de reeds daarbij verkregene resultaten spoorden mij aan om dezelve verder door te zetten, zoodat ik mijn aanvankelijk voornemen besloot tot een later tijdstip uit te stellen, en den mij beschikbaar gebleven tijd geheel aan dezelfde zaak te wijden.

In weerwil, dat ik met inspanning van alle krachten gedurende den geheelen tijd van den academischen cursus daaraan heb gearbeid, is het toch nog mogelijk, dat men misschien in mijn verhandeling, mijn ondanks, een en ander op zal merken, wat minder juist of volledig geacht kan worden; de bezwaren aan het onderwerp zelve verbonden uithoofde van zijn physisch-chemischen aard, de ter bereiking eener gewenschte overeenstemming noodzakelijke en veelvuldige herhaling der verkregen resultaten, het eigenaardige van het experimenteel onderzoek, dat steeds door de oplossing van voorgekomen vragen nieuwe feiten ter beantwoording worden opgeworpen, dit alles moge mij ter verontschuldiging strekken vooral bij hen, die zich op dit gebied der natuurwetenschap bewegen.

En nu, mij voor den geest terugroepende de periode van mijn leven, die thans als een afgesloten tijdperk voor mij ligt, gevoel ik mij gedrongen een woord van dank te wijden aan hen allen, die tijdens mijn

verblijf aan de voormalige Koninklijke Academie te *Delft*, en later aan de hoogeschool te *Leiden* mij tot leermeesters hebben gestrekt en mij, hetzij door hun onderrigt, hetzij door hun hulp in de toepassing daarvan, hun ondersteuning hebben geschonken.

In 't bijzonder past het mij, U, Hooggeachte Promotor, Hooggeleerde RIJKE, mijn erkentelijkheid te betuigen niet slechts voor uw degelijk onderrigt in het studievak, waarop ik mij steeds met voorliefde heb toegelegd, maar ook voor de leiding, die ik van U mogt ontvangen in het practisch gedeelte dezer wetenschap, en zonder welke haar zelfstandige beoefening niet mogelijk is. Op de meest onbekrompen wijze hebt Gij mij daartoe ten allen tijde de gelegenheid verschaft, en herhaaldelijk mogt ik bij de bewerking van dit Proefschrift Uwe welwillende belangstelling ondervinden.

Ook aan U, Hooggeleerde KAISER, gevoel ik mij zeer verplicht, zoowel door het uitstekende onderrigt, dat ik van U genoten heb, als door de vele bewijzen van toegenegenheid, die ik tijdens mijn verblijf aan deze Hoogeschool van U mogt ondervinden. Steeds zal ik het als een groot voorregt blijven beschouwen tot uwe leerlingen te hebben behoord, en het herdenken van den wetenschappelijken omgang, waartoe Gij hen, die uwe lessen volgen, zoo gaarne in staat stelt, zal voor mij steeds tot de meest aangename herinneringen uit mijn academieleven behooren.

Ontvangt voorts Gij allen, Hooggeleerde Heeren Professoren der philosophische faculteit, de verzekering mijner dankbaarheid voor hetgeen ik van U geleerd heb, voor de bewijzen van deelneming in de verschillende tijdperken mijner academische loopbaan mij geschonken.

Ten slotte een woord tot U, die ik als vrienden en medgezellen op den afgelegden weg heb mogen ontmoeten; het is voor mij een waar genoegen het meerendeel van U te mogen begroeten in den werkkring, waartoe Gij geroepen zijt. Even als bij het vertoef aan onze Hoogeschool is ook nu nog ons streven naar één zelfde doel gerigt; moge de vriendschap, die ons dáár vereenigde, ook thans onveranderd blijven voortduren!

DERDE HOOFDSTUK.

ONDERZOEKINGEN VAN DEN INVLOED DER WARMTE OP DE
ELECTROMOTORISCHE KRACHT BIJ ELECTROLYTEN.

§ 1. Invloed der warmte bij de aanraking van metalen en zuren 6.
§ 2. Invloed der warmte bij de aanraking van electrolyten onderling . . . 12.
§ 3. Invloed der warmte op de electromotorische kracht in de galvanische keten 16.

INHOUD.

EERSTE HOOFDSTUK.

INLEIDING 1. Bladz.

TWEEDE HOOFDSTUK.

ONDERZOEKINGEN OMTRENT DEN INVLOED DER WARMTE OP DE
ELECTROMOTORISCHE KRACHT BIJ ELECTROLYTEN.

§ 1. Invloed der warmte bij de aanraking van metalen en zuren 6.
§ 2. Invloed der warmte bij de aanraking van electrolyten onderling . . . 12.
§ 3. Invloed der warmte op de electromotorische kracht in de galvanische keten 16.

DERDE HOOFDSTUK.

ONDERZOEKINGEN VAN DEN SCHRIJVER AANGAANDE DEN INVLOED
DER WARMTE OP DE ELECTROMOT. KRACHT BIJ DE
AANRAKING VAN METALEN EN ZOUTOPLOSSINGEN.

	Bladz.
§ 1. Inrigting der onderzoekingen	24.
§ 2. Beschouwingen aangaande de verkregen resultaten	56.
§ 3. Onderzoek omtrent den invloed der concentratie op de electromo- torische kracht bij de aanraking van metalen en zoutoplossingen.	79.
—————	
STELLINGEN	87.

INHOUD.

ERRATUM.

Blz. 43, Tab. XII. regel 2 v. b. staat: 10.8, lees: 1.08.

§ 1. Invloed der warmte op de aanraking van metalen en zoutoplossingen	24.
§ 2. Invloed der warmte op de aanraking van elektrolytische oplossingen	56.
§ 3. Invloed der warmte op de electromotorische kracht in de galvanische zellen	79.

EERSTE HOOFDSTUK.

INLEIDING.

Nadat de toevallige waarneming van den Italiaanschen Hoogleeraar GALVANI was bekend geworden, werd daardoor de aandacht der natuurkundigen gevestigd op een geheel nieuwe reeks van verschijnselen op het gebied der electriciteit. De grondige nasporingen van VOLTA en de talrijke proefnemingen naar aanleiding daarvan ondernomen, voerden weldra tot de ontdekking der zoogenaamde „galvanische stroomen,” waaronder de aanhoudende beweging van electriciteit in gesloten geleiders wordt verstaan. Langzamerhand bragt de ervaring een menigte omstandigheden aan 't licht, die dergelijke stroomen te weeg kunnen brengen; evenwel staat daarbij steeds op den voorgrond de aanraking van twee heterogene lichamen. Dat daarbij werkelijk electriciteit wordt opgewekt, is bij verschillende zelfstandigheden proefondervindelijk bewezen; zoo hebben FECHNER ¹⁾ en KOHLRAUSCH ²⁾ met den electroskoop haar aangevoeld bij het contact van metalen en vloeistoffen; BUFF ³⁾

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 48, S. 1, 225.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 79, S. 177.

³⁾ Ann. de chim. et de phys. T. 80, p. 1.

bij dat van gassen en metalen; NOBILI ¹⁾, FECHNER EN WILD ²⁾ bij de aanraking van electrolyten onderling.

Blijkt hieruit dus, dat het verschijnsel genoegzaam is geconstateerd, zoo kan dit evenwel niet gezegd worden omtrent de oorzaak van hetzelfde. De electriciteit, die vóór de aanraking in beide lichamen in neutralen toestand verkeerde, wordt daarna in positieve en negatieve electriciteit gescheiden, en men schreef deze scheiding toe aan een kracht, die bij het contact ontstond, en die den naam van *„electromotorische kracht”* verkreeg.

Dat hiermede uit een wetenschappelijk oogpunt niets verklaard werd, bleek al spoedig uit den strijd, die er tusschen de physici* ontstond, omtrent den oorsprong dezer electriciteitsontwikkeling, een strijd, die vooral hevig werd, toen men de scheikundige werkingen had leeren kennen, welke met de galvanische stroomen zoo innig verbonden zijn, en die hen ten slotte tot twee tegenovergestelde partijen vereenigde, waarvan de een uitsluitend de aanraking zelve, de andere daarentegen de scheikundige werking als eerste oorzaak beschouwde. Elk dezer meeningen, voorgestaan door mannen, die in de wetenschap een aanzienlijke plaats bekleedden, trachtte men zooveel mogelijk door argumenten aan de ervaring ontleend te verdedigen; ongelukkig echter heeft zij hier, waar slechts háár uitspraak beslissend kon zijn, tot geen bepaalde eindresultaten geleid. Want het is toch genoegzaam bekend, dat de proeven, die door VOLTA als fundamenteaal-proeven beschouwd werden, en als het ware de grondslagen der contacttheorie moesten vormen, tot dusver nog niet zoodanig zijn genomen, dat men de mogelijkheid van eenige chemische werking daarbij

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 38, S. 239.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 103, S. 353.

volkomen heeft kunnen uitsluiten; evenmin is er echter een experiment gedaan, dat er geheel mede in strijd is; en tegen de theorie van de ontwikkeling van electriciteit alléén door scheikundige werking zijn ook gewigtige bezwaren aangevoerd ¹⁾.

Intusschen is, door de vorderingen, welke op het gebied van het galvanisme gemaakt zijn, het standpunt van hen, die de contacttheorie voorstaan, tegenover de verdedigers van de chemische theorie thans wel gewijzigd en heeft het denkbeeld ingang gevonden, dat bij (de ontwikkeling van electriciteit door aanraking ook de chemische affiniteit, zoo zij daarbij in 't spel kan zijn, een rol moet vervullen. En het zou dan ook, naar het mij toeschijnt, wellicht niet ongerijmd zijn, om aan te nemen, dat in de galvanische keten, de hoofdoorzaak van den stroom gelegen is in de wijziging, die de scheikundige affiniteit, welke er bestaat tusschen de met elkaâr in aanraking [zijnde metalen en vloeistoffen, te weeg brengt in de electromotorische kracht bij dit contact opgewekt. De invloed, die in dit geval dan de chemische werking op de electromotorische kracht uitoefent, zou overeenkomen met die, welke de warmte op haar heeft, en waardoor een geheele categorie van stroomen wordt voortgebracht, die juist om hun oorsprong "*thermostroomen*" genoemd zijn. Een staaf, zamengesteld uit bismuth en antimonium, zal aan een zeer gevoeligen electroskoop sporen van electriciteit vertoonen, hetgeen ten bewijze strekt, dat de electromotorische kracht op de plaats van aanraking werkzaam is. Vormt men er echter een gesloten keten mede, en verwarmt men de staaf, in het soldeerpunt, dan

¹⁾ WIEDEMANN, Die Lehre vom Galvanismus; Bd. II Zweite Abth. Zw. Lief. S. 982 et seq.

ontstaat er, zooals de merkwaardige proef van SEEBECK heeft geleerd, een galvanische stroom. En niet slechts geschiedt dit aldus bij de aanraking van twee metalen; men heeft ook deze stroomen waargenomen bij platina en zouten in den gesmolten toestand ¹⁾, bij platina en verhitte gassen ²⁾, bij platina en verhit glas ³⁾

De verwarming van electrolyten in aanraking met metalen geeft evenzeer tot stroomen aanleiding; maar men heeft daarbij het regt niet meer, deze te beschouwen als een onmiddelijk gevolg van den invloed der warmte op de electromotorische kracht, omdat nu de mogelijkheid bestaat, dat door de temperatuursverhooging chemische krachten werkzaam worden, die te voren in de keten in evenwigt waren; hier zullen dus zoowel warmte als chemische affiniteit hun invloed doen gelden. Dit kan plaats hebben bij de verwarming van metalen met zuren (FARADAY), bij die van zoutoplossingen onderling (WILD), en bij die van zoutoplossingen in aanraking met metalen. Het is vooral de laatstgenoemde combinatie, die ik, ook met het oog op de zoo even genoemde omstandigheid, tot een punt van nader onderzoek heb gemaakt, waarvan ik de resultaten in dit Proefschrift zal bespreken. — Een kort overzicht van hetgeen de nasporingen van FARADAY en van WILD in de beide eerste gevallen hebben doen kennen gaan vooraf, zoowel omdat enkele bijzonderheden daarvan met mijn proeven in verband staan als om een volledige behandeling van dit onderwerp; daarom is ook de arbeid van LINDIG omtrent den invloed der warmte op de electromotorische kracht in de galvanische keten opgenomen.

Overigens zijn er van tijd tot tijd door verschillende

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 41. S. 164.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. T. 80, p. 1.

³⁾ Comptes rendus, T. 87, p. 500.

waarnemers proeven medegedeeld, welke tot bewijs moesten strekken van de hier besproken werking der temperatuursverhooging ¹⁾. Deze, hoofdzakelijk bestaande in geïsoleerde feiten betrekkelijk het indompelen van verhitte platinadraden of ook andere metalen in vloeistoffen van verschillende aard, zijn dikwijls onderling tegenstrijdig, en komen mij van te weinig belang voor, om nader te worden vermeld; te meer, daar wij dezelve grootendeels terugvinden in de systematische onderzoekingen, die in de volgende hoofdstukken zullen worden nagegaan.

¹⁾ PÉCLET, Ann. de chim. et de phys. [3] T. II p. 233. (1841). WALKER, Pogg. Ann. Bd. 4, S. 827. (1825). HENRICI, Pogg. Ann. Bd. 79, S. 171, 473. (1850). NOBILI, Schweigg. Journal. Bd. 53, S. 273. (1828). SCHRÖDER, Pogg. Ann. Bd. 54, S. 61. (1841). GORE, Phil. Magaz. T. 13 p. 1. (1857).

TWEEDE HOOFDSTUK.

ONDERZOEKINGEN OMTRENT DEN INVLOED DER WARMTE OP DE ELECTROMOTORISCHE KRACHT BIJ ELECTROLYTEN.

§ 1. INVLOED DER WARMTE BIJ DE AANRAKING VAN METALEN EN ZUREN.

In het jaar 1840 werd door FARADAY in de *Phil. Transactions* een reeks van proefnemingen medegedeeld, welke strekken moesten ter bevestiging van de chemische theorie der galvanische keten, en tevens om de onhoudbaarheid der oorspronkelijke contacttheorie aan te toonen. Uitgaande van het beginsel dat scheikundige werking de oorsprong is van den galvanischen stroom in de gesloten keten, besloot hij tot de mogelijkheid om de intensiteit te veranderen, alleen door de chemische kracht, aan een der plaatsen van aanraking werkzaam, door verwarming te wijzigen.

DE LA RIVE ¹⁾ had in dit opzigt reeds in 1825 een proef genomen met een paar metalen, die in een verwarmde vloeistof, in plaats van in een koude, werden gedompeld, en tevens bewezen, dat de sterkere werking een gevolg was van de verhooging van de chemische affiniteit tusschen de vloeistof

¹⁾ *Annales de chim. et de phys.* T. 25. p. 242.

en het verwarmde metaal. FARADAY stelde zich voor hetzelfde aan te toonen bij een meer eenvoudige inrigting, namelijk in het geval van één enkele vloeistof, waarin twee electroden van hetzelfde metaal zich bevonden. Waren dan de draden in alle opzigten eveneens geconstitueerd, d. i. *homogeen*, en heerschte overal dezelfde temperatuur, dan kon natuurlijk geen stroom zich aan den galvanometer verraden, omdat de electromotorische krachten aan beide zijden "*ceteris paribus*" elkaar in evenwigt hielden. Maar werd nu aan den eenen kant verwarmd, dan moest daar ter plaatse de scheikundige affiniteit gewijzigd worden, en als onmiddellijk gevolg daarvan, de stroom in de een of andere rigting optreden. Kon nu nog aangetoond worden, dat onder die omstandigheden geen thermo-stroom ontstond, dan werd het daardoor zeer waarschijnlijk, dat hij een gevolg was van de verandering der chemische werking door temperatuurs-verhooging.

Het gebezigde toestel bestond in een omgebogen glazen huis ¹⁾, ter lengte van vijf Eng. dm. en aan beide zijden open. Hierin werd de vloeistof geplaatst, en daarna het boven gedeelte van den eenen arm verwarmd. C en D zijn de draden, die als electroden dienden; zij vormden met den galvanometer een gesloten keten, waarin ook nog een thermo-element van bismuth en antimonium was opgenomen, dat evenwel geen invloed had zoo lang het niet verwarmd werd. Omtrent de electroden zelve werden vele voorzorgen genomen, om hen in homogenen toestand te brengen. Zij werden uit denzelfden draad gesneden, eerst met schuurpapier en daarna met een linnen lapje gereinigd, somwijlen nog gebruineerd met een glazen staaf. Evenwel was er dan nog bij de eerste indompeling een stroom merkbaar, zelfs met platina draden; daarom werden bij het expe-

¹⁾ Zie de Plaat, Fig. I.

riment de draden telkens omgewisseld en hetzelfde herhaald, totdat een voldoende resultaat verkregen was, onafhankelijk van storende invloeden. — Deze zijn bij dergelijke proefnemingen van velerlei aard; zoo b. v. de inwerking der gebezigde vloeistof op de draden. FARADAY heeft dienaangaande waargenomen, dat bij kadmium electroden in verdund zwavelzuur, en verwarming van het eene gedeelte van het toestel, de warme kadmiumdraad eerst positief zich gedroeg, en kort daarna even sterk negatief bleek te zijn. Bij mijn eigene onderzoekingen heb ik zulks aan verscheiden andere metaaldraden waargenomen, zelfs zonder temperatuursverhooging; waarschijnlijk heeft men hier eerst te doen met een stroom door indompeling, en daarna met den stroom, die nog uit aanwezige heterogeniteit voortspruit.

Opmerkelijk is ook de invloed, die het bewegen van een der electroden in de vloeistof te weeg brengt. Zoo b. v. werden twee tindraden in verdund salpeterzuur geplaatst; kort daarna kwam de galvanometernaald op het nulpunt; werd nu een der draden bewogen, dan werd deze positief. Genoemde natuurkundige is ook geneigd aan de lucht invloed op den verwarmden metaaldraad toe te schrijven, op grond van een proef met platinadraden, waarvan de eene een korten tijd aan de lucht was blootgesteld. — Er bestaat nog een omstandigheid, welke storend kan werken, die echter door FARADAY alleen is waargenomen bij twee verschillende electroden in dezelfde vloeistof; namelijk de zoogenaamde *„Overgangs-wederstand,”* voortvloeiende uit de werking der oplossing die den draad omringt. Zoowel ten gevolge van een electrolytisch proces toch, als van een locale werking, zal de oppervlakte der electrode zich veranderen, even zoo de in de nabijheid zich bevindende vloeistof, en tegelijk daarmede den weerstand, dien zij biedt aan den overgang van den stroom uit de vloeistof op het metaal.

Ten einde nu zich tegen al die onregelmatige werkingen te vrijwaren, begon FARADAY bij elke proefneming de electroden volkomen te reinigen; vervolgens werd de eene arm van de buis verwarmd en daarop de draden gelijktijdig ingedompeld, voortdurend in beweging gehouden, en voornamelijk de eerste uitwerking op den galvanometer waargenomen. Alsdan werden zij uit het vocht genomen, gereinigd, omgewisseld en de proef herhaald; dit geschiedde zoo dikwijls totdat uit de verschillende uitkomsten een bepaalde gevolgtrekking kon worden afgeleid. — De aldus verkregen resultaten heb ik in beide volgende tabellen zamengevat.

TAB. I.

VLOEISTOF.	METAAL.	DE WARME DRAAD IS:	AANMERKINGEN.
Geconcentreerde Kaliloog	Platina	+	De temperatuur der beide aanrakings- plaatsen is 60° en 240°; de afwijking van de naald is 5°.
	Goud	+	
Verdunde Kaliloog	Zilver	+	De afwijking is zeer gering, nauwe- lijks 1°. Sterke stroom met afwijking van 50°, maar hierbij was kennelijk chem. werking.
	IJzer		
Zwavelkalium	Platina	—	Het resultaat is onzeker; de draad is soms — soms +, Dit gaf geen werking.
	Palladium		
Verdund Salpeterzuur [1:50]	Goud	—	Zeer zwak.
	Palladium	--	
Verdund Zwavelzuur [1:80]	Platina		De afwijking is onmerkbaar..
	Goud		
Zoutzuur	Platina	—	Het warme platina is zeer zwak nega- tief in sterk zuur; maar in verdund zuur is geen stroom merkbaar.
Sterk Salpeterzuur	Platina	—	Dit zuur gaf duidelijke resultaten. — Het platina werd voortdurend negatief met eene afwijking van 2°. Met het oranjekleurig zuur was de afwijking veel sterker en ging tot 70°. Faraday schrijft deze sterkere werking toe aan de tegen- woordigheid van salpeterzuur, daar bij verdund zuur de stroom verdwijnt.

TAB. II.

VLOEISTOF	METAAL	DE WARME DRAAD IS:	AANMERKINGEN.
Kaliloog	Tin	+	De afwijking is aanhoudend en sterk.
	IJzer	+	Hier was de vorming van oxyde zeer zichtbaar, en kleurde de oplossing troebel.
Verdunde Kaliloog	Koper, Tin Zink, Lood Kadmium	+	
	IJzer	+	De warme draad zet bruin sulfur, ferri af, dat zich door de vloeistof verspreid.
	Koper	+	De afwijking van den galvanometer neemt spoedig af door locale inwerking.
Zwavelkalium	Zink	—	Na indompeling bleef de naald op 0°, na eenigen tijd echter ontstaat een stroom die tot 60° h 70° afwijking klimt.
	Kadmium	—	Dezelfde opmerking geldt hier als bij het zink.
	Lood	—	Beide zeer zwak.
	Tin	—	
Verdund Zwavelkalium [1 : 18]	IJzer, Koper Zilver	+	
	IJzer, Tin, Lood	+	
Verdund Zwavelzuur	Zink, Koper Kadmium	+ —	Hier had een omkeering in de rigting van den stroom plaats; het warme metaal werd van positief zwak negatief.
Sterk Salpeterzuur	IJzer	+	Het ijzer verkeert hierbij in den passieven toestand.
	IJzer	+	Zeer sterke werking.
	Zilver	+	Zeer zwak.
Verdund Salpeterzuur	Koper, Zink, Lood Kadmium Tin	—	In het eerste oogenblik was hier geen werking, daarna ontstond de stroom. Hier waren de resultaten onzeker, eerst scheen het warme metaal zwak negatief te zijn, daarna positief en toen hield de stroom op.
Verdund Zoutzuur [1 : 29]	IJzer, Koper Tin, Lood Zink, Kad- mium	+	De afwijkingen waren zeer sterk en aanhoudend.

Vergelijkt men nu de uitkomsten in beide tabellen ver-
vat, dan loopt het in 't oog, dat juist dáár, waar geen
scheikundige werking bekend is tusschen het metaal en het
gebezigde zuur, of waar zij hoogst gering is, ook de waar-
genomen stroom zeer zwak is, (Tab. I); zoo b. v. goud en
platina met de meeste zuren. Daarentegen, als er een
chemische werking kan plaats grijpen, dan neemt men
krachtige stroomen waar. FARADAY besluit hieruit, dat de
zwakke stroomen, in het eerste geval waarschijnlijk van
thermo-electrischen aard zijn; in dit opzigt geeft de kali-
oplossing nog de beste resultaten. Tevens moet opgemerkt
worden, dat de stroom afkomstig van het in de geleiding
geplaatste thermo-element (bismuth en antimonium) te veel
wederstand scheen te ondervinden om door de gebezigde
vloeistoffen te kunnen worden doorgelaten ¹⁾; waaruit dus
zou volgen, dat een thermo-element, bestaande uit platina
en een der genoemde zuren, een veel krachtiger stroom
oplevert.

In de overige gevallen echter, waar er groote affiniteit
bestaat tusschen de met elkander in aanraking zijnde lig-
chamen, moet de electriciteits-ontwikkeling als een gevolg
van de wijziging der chemische kracht door de warmte be-
schouwd worden. Opvallend is het nogthans in dit opzigt,
dat koper en zilver in verdund salpeterzuur slechts een zeer
zwakke werking vertoonen ²⁾; maar men moet wel beden-
ken, dat de invloed der warmte op de chemische affiniteit
(die op zich zelve zoo verschillend is bij de onderscheidene
ligchamen) tusschen zeer ruime grenzen is gelegd. Che-

¹⁾ Intusschen kan dit ook door het optreden van een polarisatiestroom
worden veroorzaakt.

²⁾ Bij de behandeling van mijn proeven zal ik op deze beide gevallen
speciaal terugkomen.

mische werking heeft dikwijls plaats, zonder dat daarbij een galvanische stroom ontstaat, en het is bekend, dat in elke galvanische keten, zij als uit twee deelen te zamen gesteld moet beschouwd worden, namelijk uit een locale werking en uit eene, die door de geheele keten verspreid is. De warmte zal nu in vele gevallen de locale werking ondersteunen, maar nimmer kan dit een stroom te weeg brengen, die door de geleiding vloeit; daartoe moet zij haar invloed uitoefenen op de scheikundige verwantschap, die in de geheele keten aanwezig is, en van de wijziging, die zij dáárin te weeg brengt, zal de intensiteit van den stroom afhankelijk zijn.

FARADAY heeft overigens zijn onderzoek nog uitgebreid [op gevallen, waarin twee verschillende metalen in dezelfde vloeistof gedompeld waren. Daardoor wordt reeds bij de gewone temperatuur een galvanische stroom opgewekt en de zuivere invloed der warmte op de electromotorische kracht is afzonderlijk hier niet meer na te gaan.

§. 2. INVLOED DER WARMTE BIJ DE AANRAKING VAN ELECTROLYTEN ONDERLING.

Dergelijke grondige nasporingen als door FARADAY zijn in 't werk gesteld, aangaande den invloed der warmte, in het geval, dat metalen met zuren in aanraking zijn, heeft ook WILD in 1858 verrigt, bij de aanraking van electrolyten onderling. Ik zal mij echter hier alleen bepalen tot mededeeling van eenige der door hem verkregen resultaten, terwijl ik, wat den gang van het onderzoek betreft, moet verwijzen naar zijn uitvoerige verhandeling in Bd. 103 van Pogg: Annalen. Eenige bijzonderheden, die nader met mijn onderwerp in verband staan, zal ik ter gelegener plaatse vermelden.

Steunende op een tal van dikwerf herhaalde metingen en met in acht neming van menige voorzorg heeft WILD o. a. de volgende algemeene uitkomsten vastgesteld:

1^o. *„Evenals de metalen, zijn ook de electrolyten onderling in staat thermo-electrische stroomen voort te brengen, en bij die vloeistoffen, welke tot de spanningsreeks van VOLTA behooren, zijn zij alleen het gevolg van de thermo-electromotorische kracht tusschen de tegenover elkaar geplaatste vloeistoffen; bij diegenen, welke niet die reeks volgen, treden nog andere krachten electromotorisch op.”*

2^o. *„Bij electrolyten is de thermo-electromotorische kracht evenredig aan het temperatuurs-verschil der verwarmde grensvlakken.”*

3^o. *„Een homogene vloeistofkolom geeft, wanneer zij ergens in eenig punt verwarmd wordt, geen thermo-stroom, ook dan niet, wanneer de temperatuursverdeeling van de verwarmde plaats uit naar beide zijden heen, niet symmetrisch is, even zoo is er geen stroom merkbaar, wanneer plotseling een warme en een koude oplossing van hetzelfde zout in aanraking worden gebracht.”*

4^o. *„Een thermo-zuil bestaande uit een geconcentreerde en uit een verdunde oplossing geeft een zwakken, maar toch meetbaren stroom, die aan het verwarmde grensvlak van de laatste naar de eerste gerigt is.”*

Omtrent de juistheid dezer resultaten zal na het naauwgezegt onderzoek van WILD geen twijfel bestaan, maar wel omtrent zijn opvatting van de waargenomen stroomen, die volgens hem alleen van thermo-electrischen aard zijn. Dit punt zullen wij nu van meer nabij beschouwen.

In het verslag zijner proeven worden achtereenvolgens verschillende oorzaken aangevoerd, waaraan deze galvanische stroomen misschien zouden kunnen toegeschreven worden, en tevens aangetoond, dat deze hier niet bestonden. Zoo moest het

denkbeeld vervallen, dat zij thermostroomen waren tusschen het metaal (dat tot electroden diende) en de daarmede in aanraking zijnde vloeistoffen, omdat bepaaldelijk belet was, dat de warmte zich daar heen kon voortplanten. Evenmin kon hier een scheikundige werking van een of anderen aard, aangenomen worden, b. v. verandering van het gehalte aan kristalwater van het zout, omdat het te verwachten was, dat dan zulk een verandering plotseling moest intreden en een evenzoo plotselingen onregelmatigen stroom moest opwekken, waarvan niets te bespeuren was. Ook kon niet gedacht worden aan verschil in concentratie der oplossingen of aan hun onderlinge diffusie als aanleidende oorzaken, daar het bleek, als deze omstandigheden kunstmatig werden te weeg gebragt, er òf een stroom in tegenovergestelde rigting als de te voren aanwezige ontstond, òf dat niet de minste invloed daarvan was te bemerken.

Men zou dus wel geneigd zijn, om na dit alles, met WILD hier het bestaan van thermo-electrische stroomen tusschen electrolyten aan te nemen, zoo niet een bedenking, waarvan het gewigt niet te ontkennen valt, daartegen op den voorgrond trad. Zooals bekend is, heeft PELTIER aangewezen, dat als twee metalen, (b. v. bismuth en antimonium) door verwarming van hun soldeerpunt, instaat zijn een thermo-stroom voort te brengen, ook dan het omgekeerde verschijnsel plaats heeft. Door namelijk den stroom eener galvanische batterij door het soldeerpunt te voeren, zal men, al naar de rigting, waarin deze door de gesoldeerde staaf gaat, in het eene geval een afkoeling, in het andere een verwarming op de plaats van aanraking van beide metalen waarnemen. Men heeft dus in deze proef, als het ware een „reagens” om te onderzoeken, of galvanische stroomen, op een of andere wijze door inwerking der warmte ontstaan, werkelijk van thermo-electrischen oorsprong zijn.

WILD heeft bevonden, dat de electromotorische kracht tusschen een oplossing van zwavelzuur koper en verdund zwavelzuur bijna het drievoud bedraagt van die tusschen bismuth en antimonium bij verwarming; men zou dus verwachten het vermelde verschijnsel hier zeer kennelijk te zien optreden. Evenwel, in weerwil dat de stroom van een batterij van vier krachtige Grove-elementen door het grensvlak van genoemde vloeistoffen werd geleid, was aldaar geen spoor van temperatuurverschil aan thermometers, die $\frac{1}{20}$ van één graad lieten waarnemen, te bemerken. Ook DU BOIS-REYMOND heeft in een onderzoek, omtrent *„de polarisatie aan de grensvlakken van ongelijksoortige electrolyten”* te vergeefs getracht hier de proef van PELTIER te doen gelukken. Met een thermometer, die $\frac{1}{50}$ van één graad Celsius aangaf, kon hij slechts besluiten, dat de temperatuur aan het grensvlak van een chloornatrium oplossing en verdund zwavelzuur onafhankelijk was van de rigting van den stroom eener Grovésche batterij van dertig elementen, welke men er door liet gaan. Op grond dezer negatieve uitkomst is beweerd, dat de oorzaak der door WILD waargenomen stroomen veeleer in chemische werking was te zoeken ¹⁾.

Hij zelf echter geloof niet, dat daartoe reden zou bestaan, en dat misschien tusschen de proef van PELTIER en de

¹⁾ Dr. J. BOSSCHA. Verslagen en Mededeelingen der Kon. Acad. v. Wetenschappen, 1864, D. XVII.

WIEDEMANN. Die Lehre vom Galvanismus. Bd. I. S. 602. Aldaar zegt hij: „Wenn auch bei gleicher Temperatur die chemischen Anziehungen sehr wenig auf einander wirkender Salzen A, B, C, welche bei der Krystallisation die Bildung von Doppelsalze veranlassen, die oft die mittleren Eigenschaften der vereinten Salzen besitzen von der Art sind, dass die chemischen und electrischen Differenzen derselben $A | B + B | C = A | C$ sind, so wäre es doch möglich dass bei der höheren Temperatur t der Berührungsstelle von A und B die Differenz $A, | B,$ einen anderen Werth annimmt, und so die vermeintlichen Thermoströme auf einen nicht gleichmässig veränderten chemischen Verhalten der zusammengebrachten Salzlösungen zu einander beruhen.”

thermo-electromotorische kracht niet dat innig verband bestaat, dat CLAUSIUS langs theoretischen weg heeft bewezen; of misschien, dat, wegens de bewegelijkheid der vloeistofmoleculen, het verstoorde evenwigt tusschen de temperatuur van het grensvlak en de omgeving zich te spoedig herstelt, om nog door den thermometer te kunnen worden aangewezen. Wat dit laatste betreft, daaromtrent zou welligt een meer gevoelige wijze van den temperatuur te meten (met behulp eener thermoziil en galvanometer) kunnen worden beproefd.

§ 3. INVLOED DER WARMTE OP DE ELECTROMOTORISCHE KRACHT IN DE GALVANISCHE KETEN.

Hoedanig de werking wordt van een galvanisch element, wanneer hetzelfde aan temperatuurs-verhooging wordt blootgesteld, is een punt van onderzoek, waaromtrent nu en dan slechts weinig afdoende resultaten zijn medegedeeld. Zonder zich verder uit te laten over de gevolgde methode werd door PETRUSCHEFSKY ¹⁾ vermeld, dat de electromotorische kracht van een element van Daniell, tusschen de temperaturen $+3^{\circ}$ en $+70^{\circ}$ R, constant blijft. Evenzoo wordt door POGGENDORFF in Bd. 50 zijner Annalen kortelijk een proef besproken, die hij genomen heeft, met twee elementen bestaande uit koper en geamalgameerd zink in een oplossing van keukenzout of verdund zwavelzuur, en welke zoodanig met een galvanometer waren verbonden, dat hun werking op de magneetnaald zich wederkeerig ophief. Hoewel het nu bleek, dat een druppel zuur, bij een der elementen gevoegd, voldoende was om een afwijking te veroorzaken, was niets daarvan merkbaar als een derzelve tot het kookpunt werd verhit; een uitkomst, die des te verrassender is, om-

¹⁾ Bulletin de St. Pétersbourg T. 15. p. 386.

dat bij een dergelijke inrigting, zelfs bij gewone temperatuur, het hoogst moeilijk is om de naald, ten minste voor eenigen tijd, op het nulpunt te houden, en bovendien de intensiteit van het verwarmde element ook reeds door locale werking zou moeten veranderen. In elk geval komt het mij zeer gewaagd voor, op grond van dergelijke oppervlakkige proefnemingen te besluiten, dat de warmte geen merkbaaren invloed heeft op de stroomsterkte van een galvanisch element. Dit blijkt dan ook uit een uitgebreid onderzoek door Dr. F. LINDIG ¹⁾ in 1865 in 't werk gesteld, waarin de verwarming zoowel in betrekking tot de galvanische keten, als tot de electromotorische kracht in 't bijzonder, experimenteel is nagegaan; de daaruit verkregen resultaten verdienen meer vertrouwen dan de bovengenoemde, zoowel door hun omvang als het dieper indringen in de zaak. Kortheidshalve zal ik ook hier verwijzen naar de oorspronkelijke verhandeling, en daaruit slechts enkele hoofdpunten overnemen.

In de eerste plaats vergeleek hij onderling de electromotorische kracht van twee Daniell'sche elementen, welke in waterbaden geplaatst waren, op dezelfde wijze als dit door POGGENDORFF was geschied. De veranderingen der electromotorische kracht met die der temperatuur blijken uit de volgende waarnemingen:

t	t_1	t_2	E
19	8.5	8.5	100.0
19	36.5	34.5	104.0
19	37	36	104.0
19	37	37	103.6
19	19	21	102.7

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 123 S. 1 et seq.

In de eerste kolom, onder t , is aangegeven de temperatuur van het eerste element, dat op een constanten warmtegraad werd gehouden, in de andere onder t_1 en t_2 de temperaturen van de beide vloeistoffen in het tweede element; onder E vindt men de daarmede overeenkomende electromotorische kracht van hetzelfde uitgedrukt in die van het eerste, welke 100 gesteld is. Uit bovenstaande cijfers blijkt, dat zij in een element van Daniell wel degelijk van de temperatuur afhangt, en met deze toe- of afneemt. Hoewel nu volgens de bekende wet van OHM, $I = \frac{E}{W}$, de mogelijkheid bestaat, dat de intensiteit (I) grooter wordt, zoowel door het toenemen van de electromotorische kracht (E) als door het afnemen van den weerstand (W), welke tengevolge der verwarming in het element kleiner wordt, zoo kon men toch hier niet aan deze laatste omstandigheid de aangroeiing der intensiteit toeschrijven, daar E bepaald werd door de compensatie-methode van Dr. BOSSCHA, waarbij men van denzelfve onafhankelijk is. Storende invloeden overigens, zooals polarisatie of stijging van het niveau der vloeistoffen door verwarming, moesten of den hoofdstroom tegenwerken, of kwamen niet in aanmerking. Om intusschen den invloed der verwarming van elk der vloeistoffen afzonderlijk op de electromotorische kracht te kunnen nagaan, bragt LINDIG in het element van Daniell een doelmatige wijziging, waardoor men, naar verkiezing, een of beiden, kon in temperatuur doen stijgen, dalen, of wel door anderen vervangen. Langs dezen weg bleek het nu, dat de electromotorische kracht, door de verwarming van het koper-vitriool alléén, tot 80° toeneemt, en wel met ongeveer 8% ; daarentegen vermindert zij door de temperatuurs-verhooging van het zinkvitriool met 6% ; deze bepalingen zijn geschied naar de methode van FECHNER. LINDIG heeft getracht deze

resultaten te controleren met den electrometer van DELLMANN, op de wijze, zooals KOHLRAUSCH dit heeft aangewezen. Hij vond nu, b. v. met zink en zinkvitriool tot 60° verhit, een vermindering van electromotorische kracht van 3.7%, hetgeen hij acht genoegzaam overeen te stemmen met de vorige uitkomst door den galvanometer verkregen; evenzeer als de vermeerdering van 2%, die hij nu waarnam bij het verwarmde kopervitriool 1). De resultaten, die uit zijn verhandeling zijn af te leiden, resumeren zich tot de volgende:

1°. *„De elektrische spanningen zijn afhankelijk van de temperatuur der electromotoren en veranderen met dezelve in meerderen of minderen graad. Koper in kopervitriool, geamalgameerd zink in zinkvitriool en chloorzink, en geamalgameerd zink in een chloornatrium oplossing, ondergaan in dit opzigt verandering; daarentegen is zij bij geamalgameerd zink in zwavelzuur en in keukenzout met de gewone meet-instrumenten 2) niet zeker aan te wijzen.”*

2°. *„De electromotorische kracht is uit dien hoofde niet constant bij een element van Daniell bij verschillende temperaturen, zoodra het zink omgeven is met verdund zwavelzuur of keukenzout. Met zinkvitriool heffen zich deze veranderingen nagenoeg wederkeerig op.”*

3°. *De wijziging der electromotorische kracht door de warmte,*

1) LINDIG zegt daarvan: „was nahezu mit der am Galvanometer gefundenen Verringerung übereinstimmt, wenigstens genau wie diess bei electromotorischen Untersuchungen zu erwarten steht.“

2) Het hierbij gebezigde meetinstrument was een spiegelgalvanometer van WIEDEMANN met 12 000 windingen en gemagnetiseerden staalspiegel; de afwijkingen werden met kijker en schaal afgelezen.

geschiedt niet altijd in denzelfden zin; terwijl b. v. bij koper met kopervitriool en geamalgameerd zink met zinkvitriool en chloorzink deze met de temperatuursverhooging afneemt, klimt zij met dezelve bij niet-geamalgameerd zink in een keukenzout oplossing."

4°. Die verandering is niet bij allen tusschen de temperaturen van $+2^\circ$ en $+85^\circ$ evenredig aan het temperatuursverschil."

De beide laatste uitkomsten zijn nog door een bijzondere methode beproefd, die ik nu zal beschrijven.

Twee beker glazen van ongeveer gelijken inhoud werden door een glazen hevel (bestaande uit een tweemaal regthoekig omgebogen glazen huis) in onderlinge gemeenschap gesteld. Zij werden met de te onderzoeken oplossing gevuld, en in elk hunner gelijksoortige electroden gedompeld, die met den galvanometer verbonden waren. Een der beker glazen was in een luchtbad geplaatst ten einde te kunnen verwarmd worden; de temperatuur werd door behoorlijk geplaatste thermometers aangeduid. Werd nu in de beide vaten dezelfde vloeistof geschonken, b. v. kopervitriool, en daarbij koperdraden als electroden gebezigd, dan bestond er, als deze homogeen waren, en overal dezelfde temperatuur heerschte, geen aanleiding tot afwijking van de magneetnaald in den galvanometer. Volkomen homogeniteit is echter door LINDIG bij zijn proeven niet bereikt, zoodat er altijd in den aanvang reeds een zwakke stroom aanwezig was; de metingen werden begonnen zoodra deze constant was geworden. Alsdan werd de oplossing in het luchtbad verwarmd, en ten gevolge daarvan bleek nu een stroom te ontstaan, die met de temperatuursverhooging toenam, terwijl hij gerigt was (*in de vloeistof*) van het koude naar het verwarmde gedeelte. En daar KOHLRAUSCH aangetoond heeft,

dat bij de aanraking van koper en kopervitriool het eerste negatief, het laatste positief electrisch wordt, zoo volgt hieruit, dat in het verwarmde vat het kopervitriool minder positief electrisch is geworden, daar in het koude vat alles in denzelfden toestand is gebleven. Dus is de electrische spanning tusschen het koper en het zwavelzuur koper door het verwarmen verminderd ¹⁾.

De intensiteit van dezen stroom werd verder bij toenevende temperatuur gemeten naar de methode van FECHNER, waarbij als eenheid van stroomsterkte werd aangenomen, diegene, welke eene afwijking van één schaaldeel te weegbragt. Zoowel in dit geval, als bij het bezigen van zwavelzuurzink en van chloorzink met geamalgameerde zinkdraden (waar de stroom evenzeer van het koude naar het verwarmde gedeelte vloeide) volgt uit de waargenomen afwijkingen van de magneetnaald, dat de electromotorische kracht tusschen het onderzochte metaal en de vloeistof sneller afneemt, dan de temperatuur stijgt, of, hetgeen op hetzelfde neêrkomt, dat de intensiteit van den stroom sneller dan deze toeneemt. Deze aangroeiing nadert eenigzins tot de betrekking van evenredigheid met het temperatuursverschil der oplossing in beide bekerglazen, bij de twee genoemde zinkzouten; ten minste is het verloop der proefneming regelmatigiger dan bij het zwavelzuur koper; omdat, zooals LINDIG meent, bij dit een storende werking door polarisatie der electroden in 't spel kan zijn, welke volstrekt niet optreedt

¹⁾ WILD heeft in zijn vroeger aangehaalde verhandeling de aandacht reeds gevestigd op de stroomen, die hier door LINDIG zijn waargenomen, en welke hij in zijn toestel op dezelfde wijze te weeg bragt; hij bepaalde zich evenwel slechts tot kopervitriool en zinkvitriool, waarvan hij de rigting van den stroom opgeeft even als hierboven. Deze voorloopige vastgestelde feiten stelde hij zich voor later stelselmatig te onderzoeken: voor zoover mij bekend is, heeft hij daaromtrent niets verder medegedeeld.

bij geamalgameerde zinkdraden ¹⁾. Daarom gelooft hij ook, dat zoo werkelijk de intensiteit van den stroom, die op de aangeduide wijze tot stand komt, evenredig was aan het temperatuursverschil, dit zou moeten gebleken zijn uit de metingen bij de zinkzouten; hetgeen, zooals gezegd is, dáár slechts bij benadering het geval is; er waren hier echter nog andere bronnen van fouten, die ik bij de behandeling van mijn onderzoekingen nader zal bespreken, en waarop hij niet schijnt gelet te hebben.

Een van het voorgaande geheel afwijkend resultaat, vond LINDIG bij een proef met verdund zwavelzuur en geamalgameerd zink, namelijk, dat bij dit stelsel de warmte nagenoeg geen invloed had op de electricische spanning; hij bevestigde dit bij herhaling. Aangezien hij tevens vermeld, dat het geamalgameerde zink door het zuur min of meer sterk werd aangetast, en dat hetzelfde zich bij verwarming met gasbellen bedekte, die, als zij door een toevallige oorzaak waren verwijderd, een plotselinge afwijking van de naald ten gevolge hadden, zoo is hierin een genoegzame reden gelegen, om aan te nemen, dat er door die onregelmatigheden een stroom ontstond, die, den andere, door verwarming teweeg gebracht zoodanig verzwakte, dat hij met den galvanometer bijna niet meer waar te nemen was. Toen ik deze proef genomen heb, gebruikte ik daarbij gedistilleerd water met slechts eenige druppels zwavelzuur en verkreeg een met de temperatuur regelmatig toenemenden stroom.

LINDIG heeft hierbij zijn onderzoek gestaakt; later is hetzelfde gedeeltelijk geverifieerd door J. L. HOORWEG in zijn academisch proefschrift *„Over de veranderingen der electromotriësche kracht”* (1865). Hij volgde daarbij nagenoeg dezelfde

¹⁾ Comptes rendus. T. 43, p. 234; T. 38, p. 891.

inrigting der toestellen en bepaalde ook, naar de methode van FECHNER, de aangroeiing der intensiteit bij verschillende temperaturen. Er werd aldus met koper en kopervitriool een tamelijk goede overeenstemming met de metingen van LINDIG verkregen; bij geamalgameerd zink en verdund zwavelzuur ($\frac{1}{20}$) daarentegen werd hier een stroom waargenomen, die van den kouden draad door den hevel naar den warmen ging. Overigens wordt daarin niets naders medegedeeld omtrent dit onderwerp.

DERDE HOOFDSTUK.

ONDERZOEKINGEN VAN DEN SCHRIJVER AANGAANDE DEN
INVLOED DER WARMTE OP DE ELECTROMOT: KRACHT BIJ
DE AANRAKING VAN METALEN EN ZOUTOPLOSSINGEN.

§ 1. INRICHTING DER ONDERZOEKINGEN.

De laatst gevolgde methode van onderzoek, door LINDIG slechts gebezigd bij zwavelzuur koper, zwavelzuur zink en chloorzink, wanneer deze in aanraking zijn met de corresponderende electroden van koper of zink, is door haar eenvoudigheid bijzonder geschikt om den invloed der warmte op de electromotorische kracht bij de aanraking van zoutoplossingen en metalen te doen kennen, en het kon in dit opzigt wel van belang zijn aan de zaak meerdere uitbreiding te geven.

Op voorstel van Prof. RIJKE, besloot ik, in het Physisch laboratorium der Leidsche hoogeschool, verdere nasporingen hieromtrent in 't werk te stellen. Zooals gezegd is, kwam mij de wijze van proefneming door LINDIG gebruikt, voor het doel genoegzaam geschikt voor, om haar te blijven toepassen. Ik koos dus twee kleine bekeerglazen van ongeveer denzelfden inhoud (50 C. C.) waarvan het eene in luchtbad werd geplaatst en het andere daarneven op eenigen afstand;

een tusschen geplaatst houten scherm belette den invloed der uitstralende warmte op de vloeistof in dit bekersglas. De verbinding der beide glazen geschiedde door een dubbel regthoekig omgebogen glazen buis ter lengte van ongeveer 30 Ned. dm. met een inwendigen diameter van 6 à 7 millimeters. Deze buis liep door den deksel van het luchtbad, waarin zij met een kurk was bevestigd, tegelijk met een Greiner'schen thermometer (waarop vijfden van graden werden afgelezen) en met den tot electrode dienenden metaaldraad regtstreeks in de vloeistof van het daaronder geplaatste bekersglas; aldus werd zooveel mogelijk de temperatuur van het vocht onmiddellijk om de verwarmde electrode aangegeven. In het tweede bekersglas dompelde behalve de andere electrode een thermometer, waarop zeer goed tienden van graden zich lieten bepalen; van beide thermometers was de correctie voor het nulpunt (voor 1867) bekend en hun aanwijzingen eener zelfde temperatuur waren vooraf vergeleken. Bij de proeven werden nu beide glazen met dezelfde oplossing gevuld, en de vloeistoffen door den hevel in gemeenschap gesteld; deze was daartoe ongeveer in het midden van een verticaal buisje voorzien, waarin het vocht met een pipette werd opgezogen en dat men daarna door het inschuiven van een caoutchouc buisje digtsloot ¹⁾.

¹⁾ Het afsluiten eener caoutchoucbuis met een glazen staafje levert ook zeer goede resultaten als de buis dient tot geleiding van gassen. Intusschen bij een onderzoek, waar ik veelvuldig met dezelve moest werken, heb ik een soort van kleine kraan laten vervaardigen, die mij om haar eenvoudigheid en doelmatigheid zeer aanbevelingswaardig toeschijnt. Zij is op de plaat in Fig. IV in natuurlijke grootte voorgesteld. — *ab* en *cd* zijn twee koperen staafjes ter breedte van 5 m. m. en ter dikte van 2 m. m. ongeveer. — Aan *cd* is bij *f* een stalen veer *fg* bevestigd en tevens kan zij om het punt *c* draaijen; de caoutchoucbuis wordt nu tusschen beide armen geplaatst, zooals dit in *m* in doorsnede is aangewezen en men kan haar nu openen of sluiten, ja zelfs den gasstroom geheel naar goedvinden regelen door de schroef *k* in

Ten einde den invloed der warmte op de electromotorische kracht onder de minst zamengestelde omstandigheden te kunnen nagaan en het verschijnsel des te juister te beoordeelen, heb ik mij bij al mijn onderzoekingen hoofdzakelijk tot zoutoplossingen bepaald, waarbij tevens de basis van het zout tot electrode kon dienen; zoo b. v. bij de koperzouten, koperdraden, bij zinkzouten, zinkdraden, enz. Die verbindingen, welke reeds bij de gewone temperatuur terstond eenige werking op het daarmede in aanraking zijnde metaal uitoefenden en daardoor electromotorisch zich gedroegen, heb ik juist om die reden uitgesloten. In dit geval verkeerde o. a. de zwavelzure aluinaarde met aluminium electroden (waarschijnlijk wegens de onzuiverheden van dit metaal), de zwavelzure magnesia met magnesium (dit ontleedt het water reeds bij 50°), de ijzerzouten (wegens de oxyderende werking van het water der oplossing op het ijzer) en dergelijke meer. Deze uitsluiting werd door de inrigting der proefneming zelve gevorderd. Wanneer toch beide vaten dezelfde temperatuur hebben en de beide electroden zijn homogeen, dan zullen, als zij gelijktijdig zijn ingedompeld, de electromotorische krachten tusschen het metaal en de oplossing, aan beide zijden, zich klaarblijkelijk wederkeerig in evenwigt houden, en dus op den galvanometer geen werking vertoonen.

Bestaat er nu locale chemische werking, dan is het hoogst moeilijk, ja onmogelijk, alles zóó in te rigten, dat zij aan beide kanten volkomen dezelfde is; het geringste verschil is voldoende om een aanvankelijken stroom in de een

de eene of andere rigting te bewegen. — Ten einde deze kraan ook te kunnen gebruiken voor buizen van verschillende diameters is het staafje *ea* van meerdere openingen voorzien; in plaats daarvan kan ook dienen een verticale schroefdraad met schroefkop als in *k*. — Welligt kan deze kraan ook den zoogenaamden *quetschhahn* bij het titreren met voordeel vervangen.

of andere rigting te doen ontstaan, die zekerlijk ook zijn invloed zal doen gevoelen op de uitwerkselen, die men daarna door de verwarming veroorzaakt.

Uithoofde van deze omstandigheid werd in weerwil van het groot aantal zouten, dat de scheikunde aanbiedt, mijn onderzoek tot een veel kleineren omvang beperkt, dan wel bij den eersten oogopslag zou schijnen. En zelfs, waar geen scheikundige werking in 't spel was, en ik van zooveel mogelijk zuivere zouten en metalen gebruik maakte, had ik zeer veel te kampen met de aanvankelijke heterogeniteit der draden, welke dikwijls een stroom deed ontstaan, die verre dengenen, daarna door de warmte tot stand gebragt, overtrof. En omdat ik zeer zwakke stroomen moest meten, en buitendien de naald in de nabijheid van haar rustpunt het gevoeligst is, besloot ik geen proef te nemen, waarbij niet volkomen homogeniteit was bereikt, en dus bij gelijke temperatuur der oplossingen geen afwijking der naald te bespeuren was. Dit is mij dan ook bij al mijn waarnemingen gelukt; bij sommige draden slaagde ik zeer spoedig, bij andere veelal eerst, na dagen dit vergeefs beproefd te hebben. Ruimschoots was ik in de gelegenheid al die bijzonderheden daaromtrent waar te nemen, welke door FARADAY bij zijn overeenkomstig onderzoek (zie Hoofdst. I. § 1.) zijn beschreven; derhalve zal ik bij hun vermelding niet langer stilstaan.

Bij de veelvuldige oorzaken, waardoor twee oogenschijnlijk in physisch en chemisch opzigt identieke draden in dezelfde vloeistof electromotorisch kunnen werken, kon ik geen bepaalden weg volgen, om die heterogeniteit te verdrijven. B. v. zeer zuivere zilverdraden waren wel bij de eerste indompeling heterogeen, maar hoogstens na een half uur keerden zij van zelve tot den neutralen toestand terug; koperdraden daarentegen, die ik reden had, voor even zuiver

te houden, hadden daartoe een veel langeren tijd noodig en eerst na aanhoudend schuren; dit was ook het geval met geamalgameerd zink. In 't algemeen, bij het voorbereiden eener waarneming, begon ik met de beide metaaldraden zooveel mogelijk een blanke oppervlakte te geven door schuurpapier, daarna werden zij met filtreerpapier afgewischt, en dan eerst na eenigen tijd gelijktijdig ingedompeld, nadat namelijk de verwarming door het wrijven (die meestal vrij aanzienlijk is) verdwenen was; die hoogere temperatuur toch kon ligt aanleiding geven tot locale werkingen, die het bereiken van homogeniteit onmogelijk zouden maken. Bleef er dan nog heterogeniteit bestaan, zoo werd nogmaals het afwisschen met schuurpapier beproefd, en als dit ook onvoldoende scheen, zelfs na geruimen tijd, dan werden beide draden in dezelfde oplossing, (die onderzocht moest worden) geplaatst, onderling verbonden, en aldus des noods eenige dagen, aan zich zelf overgelaten; meestal was daarna de heterogeniteitstroom genoegzaam uitgeput.

Er is ook beproefd ¹⁾ om de draden tot aan het niveau der vloeistof te vernissen en dan caoutchoucuisjes er om heen te plaatsen; in tweërlei opzigt zou men hiervan dan partij kunnen trekken. Vooreerst bij het homogeen maken, door een der huisjes eenigszins te verschuiven, (naar gelang dit bleek van invloed te zijn) waardoor de blootgestelde oppervlakte verkleind werd; ten anderen bij de proefneming met verwarming, om te beletten, dat, bij het stijgen van het niveau, nieuwe deelen van den draad met de oplossing zouden in aanraking komen, en daardoor als het ware dezelfde storende invloed zou ontstaan, als bij het ongelijktijdig indompelen van draden. Ik heb dezen maatregel toegepast, maar ik geloof, dat meestal het hulpmiddel erger werkt, dan het gebrek, dat het moet wegnemen.

¹⁾ J. L. HOORWEG, Acad. Proefschrift pag. 89 en 108.

Wanneer toch het caoutchoucuisje niet volmaakt goed sluit om de electrode, dat vooral, als deze warm wordt, of als men het caoutchouc verplaatst, niet het geval meer is, dan bewerkt juist de daardoor optredende capillaire werking een zeer sterke opzuiging van de vloeistof binnen het buisje, en bevochtigd alzoo nieuwe deelen van den draad. Maar ook het warm worden van denzelfde bij het voortzetten der proef, geeft aanleiding tot een onregelmatige werking ten gevolge van het smelten der caoutchouc, die zich dan naar beneden geeft, en een grooter gedeelte van de electrode gaat bedekken. In elk geval zal toch het stijgen van het niveau der vloeistof bij 75° (dit was de hoogste temperatuur, waarbij geëxperimenteerd werd) niet zeer aanzienlijk zijn, (op grond van haar doorgaans geringe uitzettings coëfficiënt), om eenigen belangrijken invloed te kunnen uitoefenen.

Het meetinstrument, waarvan ik mij bij mijn onderzoekingen heb bediend, was een voortreffelijke spiegelgalvanometer van WEBER ¹⁾, door RUHMKORFF vervaardigd, en welke in den magnetischen meridiaan op een aan den muur bevestigde plaat was opgesteld. De aflezing geschiedde met een kleine theodoliet en een in millimeters verdeelde schaal; de afstand van deze tot den spiegel was 2880 millimeters. De stroom, welks intensiteit hier moest bepaald worden, was zeer zwak, en de grootste afwijking, die de naald onderging, was slechts in een paar gevallen meer dan 3° . Uithoofde van de meestal zeer kleine hoeken mogt dus gesteld worden, dat de intensiteit regtstreeks evenredig was aan deze hoeken; dus:

$$I = k \phi$$

als ϕ voorstelt de hoek van afwijking en k de constante van den galvanometer, afhangende van de inrigting van het

¹⁾ Dezelve is beschreven door Prof. RIJKE in Pogg. Ann. Bd. 102.

instrument en van de horizontale intensiteit van het aardse magnetisme. Drukt men ϕ uit in afgelezen schaaldeelen, m , (waarbij als nulpunt wordt gerekend de deelstreep in den magnetischen meridiaan gelegen) dan heeft men de bekende betrekking:

$$\operatorname{tg} . 2 \phi = \frac{m}{D}$$

als D is de afstand van den spiegel tot de schaal, evenals m in millimeters uitgedrukt.

Hieruit volgt:

$$\phi = \frac{m}{2D} \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{m^2}{D^2} + \frac{1}{5} \frac{m^3}{D^3} - \dots \text{enz.} \right\}$$

D is 2880 millim. en m hoogstens (een paar gevallen uitgezonderd) 200 millim.; de waarde van den tweeden term wordt dan 0.000355; men kan zich dus veilig bepalen tot den eersten, en stellen:

$$\phi = \frac{m}{2D} \quad \text{en} \quad I = K m$$

waarin K een nieuwe constante beteekent.

De methode, volgens welke de electromotorische kracht werd bepaald bij de achtereenvolgende temperaturen, was die van FECHNER, waarbij de weerstand buiten het element zoo groot wordt gemaakt, dat elke verandering, die hij in hetzelfde ondervindt, daartegen kan worden verwaarloosd. In de formule van OHM wordt dus de noemer constant, en men heeft bij twee achtereenvolgende metingen:

$$E : E' = I : I'$$

of

$$\frac{E}{E'} = \frac{I}{I'} = \frac{m}{m'}$$

d. w. z. de electromotorische krachten, en dus ook de intensiteiten, zijn regtstreeks evenredig aan de op den schaal afgelezen afwijkingen. Juist deze eenvoudige betrekking maakt de genoemde methode, in weerwil der gebreken,

die haar aankleven, zeer geschikt om bij dit onderzoek te worden toegepast. Immers heeft men hier slechts zeer weinig tijd beschikbaar, om de electromotorische kracht van het element, die door de temperatuursverhooging aanhoudend verandert, bij een zekeren warmtegraad te kunnen meten; deze geeft zij nu door een eenvoudige aflezing onmiddellijk, welke tevens voldoende is om de relatieve verandering ten opzichte der voorgaande te doen kennen; zij is daarom steeds bij dergelijke gevallen gebruikt. Men ziet ook, dat men de constante K in het geheel niet behoeft te bepalen; de waarnemingen zijn dus bevrijd van de fouten, welke bij diens bepaling begaan kunnen worden.

Als weerstand in de geleiding werd behalve die van den galvanometer, (waarvan de drie afzonderlijke draadsystemen tot een geheel waren vereenigd) gebezigd de klos van een klein Ruhmkorffs-inductietoestel, bestaande uit 1217 windingen van fijn koperdraad, ter doorsnede van ongeveer een halven millimeter. In het hier onderzochte galvanische toestel, (om het zoo te noemen), bestond de weerstand hoofdzakelijk uit dien welke geboden werd door de vloeistofkolom in den geheelen hevel; de verandering, die zij onderging, gedurende de proefneming, spruitte voort, bij dezelfde oplossing, door verwarming van deze. Maar, zooals uit de observatiën blijken zal, bedroeg de stijging in temperatuur in het *niet* verwarmde bekerglas, gedurende het geheele verloop der proef, zelden meer dan één of anderhalven graad; men kan dus daaruit wel besluiten, dat de vloeistof in de glazen buis, voor zooverre die zich niet in het luchtbad bevond, over 't geheel slechts zeer weinig verwarmd werd. Bovendien werd bevonden, dat, als men 25 el dunnen draad in de geleiding opnam, dit zonder invloed bleef op de afwijkingen van de naald; de wijziging in den inwendigen weerstand, ten gevolge van de zeer langzame

voortplanting der warmte, was zeer zeker minder dan deze verandering, en mogt dus buiten rekening blijven.

Ten einde den galvanometer, in weerwil van den aanzienlijken tegenstand in de geleiding, de vereischte gevoeligheid voor de zeer zwakke stroomen te geven, waarvan de intensiteit hiermede moest gemeten worden, werd een bijzondere kunstgreep aangewend ¹⁾. Niet voorzien van een astatiche naald, bestond deze integendeel uit een gemagnetiseerde holle cilindrische staaf van ongeveer 12 duim (Ned.) lengte, en met een diameter van 8 m. m. Er werd nu in haar nabijheid een vrij sterke magneet geplaatst, zoodanig, dat hij omstreeks in hetzelfde horizontale vlak en in den magnetischen meridiaan zich bevond, terwijl de gelijknamige polen tegenover elkaar stonden, op een gemiddelde tusschenruimte van 59 duim. Op dezen afstand, door vele voorloopige proefnemingen bepaald, was nu de werking van het aardsche magnetisme op de naald in zooverre opgeheven, dat zij nog juist de noodige rigtkracht had om tot het nulpunt van de schaal te kunnen terugkeeren, indien zij door den stroom was afgeweken. Ondersteund door de spiegelaflezing bezat het instrument nu een inderdaad verrassende gevoeligheid, die hetzelfde bij uitnemendheid voor mijn proeven geschikt maakte, en dit is des te opvallender, omdat in die gevallen gewoonlijk spiegelgalvanometers met 12000 à 20000 windingen worden gebezigd, terwijl hier dit aantal slechts 61 bedroeg, waarvan de kortste afstand tot de naald 5 duim was. Intusschen was het gebruik van het genoemde hulpmiddel met een groot bezwaar verbonden; daar er namelijk geen gelegenheid bestond om den magneet op een geïsoleerd voetstuk te plaatsen, stond

¹⁾ Men vindt deze reeds vermeld door HAUY in de *Gilb. Ann.* Bd. 63 p. 104, 1819.

hij bloot aan al de storende invloeden van toevallige bewegingen, die in een gebouw, waar personen zich ophouden, zoo talrijk zijn. Kleine trillingen aan den magneet hierdoor medegeedeeld, werden terstond op de naald van den galvanometer overgebracht, welke daardoor in schommeling geraakte, en gewoonlijk vrij lang toefde, eer zij weder het nulpunt der schaal innam. Ik heb getracht dit zooveel mogelijk te ontgaan door meestal des namiddags en des avonds mijn metingen te doen, waarbij bovendien de verlichting van de schaal met een kaarsvlam een zeer scherpe aflezing toeliet.

De schikking der verschillende toestellen wordt nader in Fig. II opgehelderd. *A* en *B* zijn de beker glazen met de te onderzoeken vloeistof gevuld; *C* is het ter verwarming dienende luchtbad. De stroom loopt achtereenvolgens door de inductierol *I*, en van daar naar een commutator *E*, tevens stroomafbreker. Hierdoor was men in de gelegenheid bij elke meting zoowel de uitwijking regts als links van den spiegelgalvanometer *G* na te gaan. Behalve dat hierdoor de invloed van een foutieve plaats van het nulpunt der verdeeling kon worden geëlimineerd, was dit ook het geval met de veranderingen van het aardsche magnetisme; de mogelijkheid om elke waarneming in korten tijd zoowel regts als links te doen, werd zeer bevorderd door de sterke demping, waarmede het instrument was toegerust.

In *g* was nog een kleine galvanometer van BECKER geplaatst met astatisch naaldenpaar, die in gevoeligheid den grooten multiplicator nabij kwam. Met behulp van het kwikbakje in *a* kon deze, door eenvoudig den draad *ab* daarin te dompelen, in de geleiding worden opgenomen en *G* worden buiten gesloten, en omgekeerd. Van het genoemde hulpinstrument heb ik voornamelijk veel partij getrokken bij het onderzoeken der homogeniteit van de draden en

het controleren van bijzonderheden bij de metingen, zooals omkeering der stroomrigting, plotselinge aangroeiing der intensiteit, het geheel verdwijnen van den stroom, enz.; welke bij den spiegelgalvanometer soms wel aan toevallige storingen konden worden toegeschreven. Hieraan stond het instrument in g niet bloot, daar het op een geïsoleerd opgesteld statief, tegelijk met den schaal ss en kijker k , zich bevond; — in M is de stand van den hulpmagneet aangegeven, waarvan het doel zoo even besproken is.

In hoofdzaak werden de metingen op de volgende wijze volbragt: nadat het gebleken was, dat bij gelijke temperatuur in beide glazen, de galvanometer geen afwijking vertoonde, werd het luchtbad langzaam verwarmd. Wanneer dan een temperatuursverschil van ongeveer vijf graden tusschen beide oplossingen was ontstaan, werd de afwijking afgelezen, door namelijk kort te voren den stroom te sluiten en dan af te wachten, totdat de naald in rust was gekomen; dáárna werd terstond de stand der thermometers in het warme en koude vat geobserveerd, welke in de onmiddelijke nabijheid van den kijker zich bevonden, en kon ik zonder te groote fout de waargenomen afwijking beschouwen als bij dit temperatuursverschil te behooren. Op deze wijze werd dus ook nog in rekening gebragt de temperatuursverhooging der verwarmde oplossing gedurende de aflezing zelve, en die, daar de naald vrij langzaam haar maximum van elongatie bereikt, zoodra de afwijkingen eenigszins groot worden, niet onaanzienlijk is. Men bepaalt aldus den met den uitslag overeenkomstigen warmtegraad nauwkeuriger, dan dat men daarvoor slechts het gemiddelde neemt van den thermometerstand bij het begin en bij het einde der aflezing.

Kwam nu, na het afbreken van den stroom, de naald volkomen tot het nulpunt van den schaal terug, dan werd

de meting als voldoende beschouwd; bereikte zij echter hetzelfde slechts op drie à vier millimeters na, ten gevolge van intusschen plaats gehad hebbende storingen, dan werd naar aanleiding daarvan een correctie aan het aantal afgelezen schaaldeelen toegebracht, positief of negatief, naar gelang dit verschil in denzelfden of in tegenovergestelden zin van de vorige beweging der naald uitviel; anders werd de meting herhaald. De hoogste temperatuur, waarop de verwarmde oplossing werd gebracht, bedroeg 75 à 78°, die na twee of drie uren werd bereikt, als de proef geregeld voortging; daarboven werd de verdamping te sterk om de resultaten nog te kunnen vertrouwen. Telkens werd bij aangroeiingen der temperatuur met ongeveer vijf graden geobserveerd, en konden tien tot twaalf bepalingen der intensiteit plaats hebben; ik had hierbij evenwel minder op het oog steeds een waarneming te doen bij een vermeerdering van den warmtegraad met *juist* vijf graden, dan wel om door bepaalde tusschenpoozen zeker te kunnen zijn, dat de magneetnaald weder geheel in rust was gekomen. Vooral toch, wanneer de afwijkingen eenigszins groot werden, duurde het vrij lang voor dat de naald weder haar evenwichts-toestand hernam, en ik besloot daarom den voorkeur te geven aan een geringer aantal waarnemingen, dan, door bij verschillen van een of twee graden te observeren, (gelijk dit door anderen is gedaan) meer metingen te verkrijgen, die om genoemde reden niet zeer te vertrouwen waren.

Ik zal thans overgaan tot het mededeelen mijner volbrachte waarnemingen met onderscheidene reeksen van zouten. In enkele gevallen zijn bij hetzelfde zout de resultaten van twee herhaalde metingen gevoegd, uit wier overeenstemming de geschiktheid der gevolgde methode kan beoordeeld worden.

In de navolgende tabellen zijn vermeld in de kolommen gemerkt respectivelijk met:

T_k de temperatuur der niet verwarmde oplossing.

T_w die der verwarmde.

ΔT het temperatuursverschil van beiden.

ΔE de daarmede overeenkomstige afwijking van de
magneetnaald, afgelezen in millimeters op den
schaal, (waaraan de intensiteit van den stroom
zoowel als de electromotorische kracht van
het stelsel evenredig is.)

$\frac{\Delta E}{\Delta T}$ de waarde der verhouding tusschen de electro-
motorische kracht en het temperatuursverschil.

De rigting van den stroom wordt in de zesde kolom opgegeven, zij geldt voor den positieven stroom in het element; vloeit hij van de koude naar de verwarmde oplossing dan wordt dit aangeduid door het teeken $k \rightarrow w$, in tegenovergesteld geval door $w \rightarrow k$. Onder de „Anmerkingen” eindelijk treft men eenige bijzonderheden aan, die bij de proeven werden aangeteekend.

KOPERZOUTEN.

[MET KOPERDRADEN ALS ELECTRODEN.]

I. Zwavelzuur koper.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
11.3	25.6	14.3	4	0.28	K → W	De hier gebezigde koperdraden waren genomen van koper in den handel voorkomende.
11.7	31.4	19.7	5	0.25	»	
12.2	36.5	24.3	6.5	0.27	»	
12.2	41.5	29.3	8	0.27	»	
12.5	46.5	34.0	10	0.29	»	
12.6	51.8	39.3	11	0.28	»	
12.6	56.9	44.3	13	0.29	»	
12.8	62.2	49.4	14	0.28	»	
13.4	67.5	54.1	16	0.30	»	
13.4	72.4	59.0	18	0.31	»	
14.3	78.4	64.1	20	0.31	»	
14.8	84.0	69.2	22.5	0.33	»	
15.0	87.3	72.3	24.5	0.34	»	

II. Zwavelzuur koper ¹⁾.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
1.2	11.2	10.0	17	1.70	K → W	Bij gelijke temperatuur der oplossingen, na het einde der proef, waren de draden niet meer homogeen, daar er nu een stroom aanwezig was, die een afwijking gaf van 8 m. m. en van de te voren verwarmde naar de koude oplossing vloeide, aldus tegengesteld aan den voorgaanden stroom.
1.5	16.3	14.8	27	1.82	»	
1.7	21.8	20.1	38	1.89	»	
1.7	26.8	25.1	44	1.75	»	
1.7	32.2	30.5	55	1.80	»	
1.7	37.4	35.7	65	1.82	»	
2.1	42.1	40.0	71	1.78	»	
2.1	47.1	45.0	82	1.82	»	
2.7	52.0	49.3	90	1.83	»	
2.7	57.5	54.8	97	1.78	»	
3.0	62.4	59.4	108	1.82	»	
3.2	66.4	63.2	118	1.87	»	

III. Zwavelzuur koper.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
5.7	25.8	20.1	37	1.84	K → W	De proef is herhaald door de eene oplossing eerst tot ongeveer 65° te verwarmen en daarna langzaam te doen afkoelen.
5.7	30.4	24.7	46	1.86	»	
5.7	35.4	29.7	35	1.85	»	Nadat beide oplossingen op dezelfde temperatuur waren teruggekomen, was ook hier een stroom door heterogeniteit aanwezig van 6 m. m. in tegenovergestelde rigting van den vorigen stroom.
5.7	40.5	34.8	67	1.93	»	
6.0	45.4	39.4	75	1.90	»	
6.0	50.8	44.8	87	1.94	»	
6.0	55.8	49.8	95	1.91	»	
6.0	61.0	55.0	104	1.89	»	
6.0	65.8	59.8	112	1.87	»	De laatste observatiën zijn daardoor grooter dan de andere, omdat toen die heterogeniteit nog niet bestond.
6.0	70.8	64.8	122	1.88	»	

¹⁾ De hierbij gebezigde koperdraden waren bijzonder zuiver, daar zij afkomstig waren van draad, dat door Prof. TYNDALL opzettelijk voor physische onderzoekingen bestemd was; zij waren mij welwillend door Prof. RIJKE ten gebruike afgestaan.

IV. Azijnzuur koper.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
14.4	19.5	5.1	3	0.59	K \rightarrow W	De stroom door heterogeniteit der elektroden na het einde der proef veroorzaakt, gaf een afwijking van 8 m. m. in dezelfde rigting als de vorige stroom door verwarming.
14.4	24.6	10.2	9	0.88	»	
14.5	29.6	15.1	15	0.99	»	
14.5	35.0	20.5	20.5	1.00	»	
14.5	41.3	26.8	28	1.04	»	
14.5	45.0	30.5	35	1.15	»	
14.5	50.6	36.1	41	1.14	»	
14.5	55.0	40.5	48	1.19	»	
14.6	60.6	46.0	55	1.20	»	
14.6	64.6	50.0	58	1.16	»	
14.7	70.4	55.7	63.5	1.14	»	

V. Azijnzuur koper.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
12.2	18.1	5.9	3	0.51	K \rightarrow W	De laatste metingen zijn kleiner geworden; waarschijnlijk is dit veroorzaakt door het nederdalen der caoutchou. langs de warme electrode, waardoor de oppervlakte daarvan vermindert was.
12.2	23.9	11.7	10	0.86	»	
12.2	27.8	15.6	15	0.96	»	
12.3	33.6	21.3	20.5	0.96	»	
12.3	37.6	25.3	24	0.95	»	
12.3	43.6	31.3	35	1.12	»	
12.4	47.8	35.4	40	1.13	»	
12.5	52.7	40.2	47	1.17	»	
12.5	58.8	46.3	53	1.14	»	
12.7	64.4	51.7	58	1.12	»	
12.8	67.6	54.8	60	1.10	»	
13.1	72.6	59.5	65	1.09	»	

VI. Salpeterzuur koper.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
12.5	27.1	14.6	91	6.23	K → W	De stroom door heterogeniteit der elektroden aan het einde der proefneming ging hier in tegenovergestelden zin als de vorige stroom, en gaf 8 m. m. afwijking.
12.6	31.0	18.4	112	6.09	»	
12.6	37.0	24.4	146	5.98	»	
12.6	42.5	29.9	182	6.09	»	
12.7	47.5	34.8	209	6.01	»	
12.7	52.8	39.1	246	6.28	»	De waarnemingen werden hier gedaan met afnemende temperaturen; nadat namelijk de oplossing eerst tot 74° was verwarmd.; even als bij het zwavelzuurkoper, Tab. III.
12.5	57.9	45.4	283	6.23	»	
12.2	62.0	49.8	316	6.35	»	
12.0	67.3	55.3	342	6.18	»	
11.9	73.5	61.6	412	6.69	»	

VII. Cyankoper-Cyankalium ¹⁾.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
18.4	24.9	6.5	17	2.62	K → W	De stroom door heterogeniteit der elektroden na het einde der proef gaf aanleiding tot een stroom van 400 m. m. in dezelfde rigting als de stroom door verwarming bij de laatste waarnemingen.
18.3	30.4	12.1	23	1.90	»	
18.2	34.9	16.7	5	0.30	»	
18.2	39.4	21.2	4	0.19	W → K	
18.2	45.9	27.7	57	2.08	»	
18.3	50.9	32.6	86	2.64	»	
18.5	55.7	37.2	120	3.23	»	
18.5	59.9	41.4	159	3.84	»	
18.7	64.9	46.2	195	4.22	»	
18.7	69.4	50.7	245	4.83	»	

¹⁾ Het bedoelde zout wordt eigenlijk Kalium-kopercyanur genoemd, dat gelijktijdig in twee vormen kristalliseert, namelijk prismatisch en rhomboëdrisch, die niet volkomen dezelfde zamenstelling hebben. (GRAHAM. OTTO. Lehrb. d. Ch. II, 2^o Abth. S. 808). De oplossing bevatte hier hoogstwaarschijnlijk beide verbindingen.

ZINKZOUTEN.

[MET GEAMALGAMEERD ZINK ALS ELECTRODEN.]

VIII. Zwavelzuur zink.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM	AANMERKINGEN.
8.8	14.5	5.7	2	0.35	K → W	Het zink hierbij gebruikt, was uit den handel en niet geamalgameerd. De stroom door heterogeniteit der electroden na het einde der proef, gaf een afwijking van 4 m. m. in dezelfde rigting als de stroom door verwarming.
8.9	19.3	10.4	3	0.29	»	
9.0	24.4	15.4	4	0.26	»	
9.1	29.4	20.3	6.5	0.32	»	
9.2	34.5	25.3	8	0.32	»	
9.2	39.6	30.4	9	0.30	»	
9.6	45.0	35.4	10.5	0.30	»	
9.7	50.3	40.6	13	0.32	»	
9.7	55.0	45.3	16	0.35	»	
9.9	61.2	51.3	19.5	0.38	»	
10.2	65.5	55.3	21	0.38	»	
10.7	71.0	60.3	24	0.40	»	
11.0	75.5	64.5	27	0.42	»	

IX. Zwavelzuur zink.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
9.5	15.2	5.7	2	0.35	K → W	De oplossing was dezelfde als bij de voorgaande proef.
9.7	20.4	10.7	4	0.37	»	
9.7	25.2	15.5	6	0.39	»	De draden waren hier geamalgameerd.
9.8	30.2	20.4	8	0.39	»	
9.9	35.0	25.1	10	0.40	»	<i>Hier bestond na het einde der waarneming geen heterogeniteit der electroden.</i>
10.0	40.0	30.0	12	0.40	»	
10.2	45.3	35.1	14	0.40	»	
10.4	50.6	40.2	16.5	0.41	»	
10.6	56.0	45.4	18.5	0.41	»	
10.6	61.1	50.5	21	0.42	»	
10.6	67.0	56.4	24	0.43	»	
10.7	71.0	60.3	26	0.43	»	
10.7	75.7	65.0	28.5	0.44	»	
11.5	80.0	68.5	30	0.44	»	

X. Zwavelzuur zink.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
6.4	12.0	5.6	21	3.75	K → W	Deze proef werd genomen met draden uit zuiver gegoten zink en geamalgameerd.
6.5	17.4	10.9	45	4.13	»	
6.6	21.8	15.2	62	4.08	»	Na het einde der waarneming was er geen heterogeniteit bemerkbaar.
6.6	26.9	20.3	81	3.99	»	
6.7	31.7	25.0	103	4.13	»	
6.7	36.9	30.2	120	3.97	»	
6.7	42.7	36.0	153	4.25	»	
6.7	46.9	40.2	176	4.38	»	
6.7	52.5	45.8	197	4.40	»	
6.9	57.9	51.0	230	4.51	»	
7.1	63.8	56.7	270	4.76	»	
7.6	67.2	59.6	294	4.93	»	

XI. Salpeterzuur zink.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
11.5	17.2	5.7	29	5.09	K → W	De draden waren hier geamalgameerd,
11.4	23.1	11.7	63	5.38	»	Door heterogeniteit der draden was er na het einde der proef, en bij gelijke temperatuur in beide oplossingen een stroom voorhanden van 25 m. m. in tegenovergestelde rigting van den stroom door verwarming.
11.4	27.6	16.2	90	5.56	»	
11.5	31.3	19.8	124	6.26	»	
11.5	37.4	26.9	170	6.32	»	
11.5	42.6	31.1	210	6.75	»	
11.6	46.8	35.2	252	7.16	»	
11.7	51.9	40.2	310	7.71	»	
11.8	57.1	45.3	371	8.19	»	
11.9	62.4	50.5	421	8.34	»	
11.9	67.6	55.7	490	8.80	»	

XII. Azijnzuur zink.

XIII. Azijnzuur zink.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
19.5	25.2	5.7	5	0.88	K → W		14.8	20.6	5.8	6	1.03	K → W	
19.3	29.3	10.0	10.5	1.05	»		14.8	26.3	11.5	10.5	0.91	»	
19.3	35.1	15.8	17	1.08	»		14.8	30.4	15.6	16	1.02	»	
19.3	40.7	21.4	24	1.12	»		14.8	35.9	21.1	22	1.04	»	
19.3	46.4	27.1	31	1.14	»		14.8	42.4	27.6	28	1.01	»	
19.4	50.1	30.7	37	1.21	»		14.9	45.6	30.7	33	1.07	»	
19.5	55.6	36.1	43	1.19	»		15.0	50.6	35.6	41	1.15	»	
19.5	60.0	40.5	50	1.23	»		15.1	55.3	40.2	46	1.14	»	
19.5	65.8	46.3	56	1.20	»		15.2	63.0	47.8	56	1.17	»	
19.6	70.1	50.5	64.5	1.28	»		15.3	66.9	51.6	64	1.24	»	
19.8	74.4	54.6	70	1.28	»		15.5	71.6	56.1	69	1.23	»	

XIV. Chloorzink.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
7.3	11.4	4.1	17	4.15	K \rightarrow W	De draden waren bij deze proef geëmalgamerd.
7.3	18.8	11.5	48	4.17	»	
7.0	23.4	16.4	60	3.68	»	Er was geene heterogeniteit na den afloop der waarnemingen, bij gelijke temperatuur der oplossingen bemerkbaar.
6.8	27.9	21.1	85	4.03	»	
6.7	32.9	26.2	101	3.86	»	
6.7	37.6	30.9	130	4.21	»	
6.7	42.8	36.1	150	4.16	»	
6.7	48.8	42.1	175	4.18	»	
6.7	53.9	47.2	192	4.07	»	
6.7	57.8	51.1	205	4.07	»	
6.7	62.3	55.6	225	4.05	»	
6.9	68.4	61.5	255	4.15	»	

XV. Cyanzink-Cyankalium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
10.2	17.5	7.3	2.5	0.34	K \rightarrow W	Uiterst moeilijk was het hier om de geëmalgamerde zinkdraden bij gelijke temperatuur in homogener toestand te verkrijgen en naarin te houden.
10.1	21.7	11.6	5	0.43	»	
10.0	25.4	15.4	1	0.06	»	
10.0	30.4	20.4	2	0.09	W \rightarrow K	
10.0	35.7	25.7	6	0.23	»	
10.0	42.4	32.4	13	0.40	»	De heterogeniteit der electroden gaf, nadat de proef geëindigd was, bij gelijke temperatuur der oplossingen, een stroom van 20 m m afwijking, in de rigting van het vroeger verwarmde naar de koude oplossing.
10.1	47.4	37.4	17	0.45	»	
10.1	51.4	41.3	24	0.58	»	
10.2	55.9	45.7	54	1.18	»	
10.3	63.9	55.6	102	2.02	»	
10.5	69.3	58.8	200	3.40	»	

KADMIUMZOUTEN.

[MET KADMIUMDRADEN ALS ELECTRODEN.]

XVI. Zwavelzuur kadmium.

XVII. Zwavelzuur kadmium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
17.1	24.4	7.3	10.5	1.44	K → W	Het kadmium was hier niet geamalgameerd.	17.4	23.8	6.4	11	1.72	K → W	Het kadmium was bij deze proef geamalgameerd.
17.2	28.8	11.6	18	1.55	»		17.3	27.9	10.6	22	2.08	»	Er had zich eenig metalliek kadmium op den warmen draad afgezet.
17.2	35.0	17.8	30.5	1.71	»		17.3	34.4	17.1	42	2.46	»	
17.3	38.6	21.3	41	1.93	»		17.3	39.2	21.9	61	2.79	»	De heterogeniteit na afloop der proef gaf hier een stroom van 18 m m. in tegenovergesteld-richting als de voorgaande door verwarming.
17.3	45.6	28.3	53	1.87	»		17.3	45.1	27.8	80	2.88	»	
17.5	48.4	30.9	66	2.14	»		17.3	49.1	31.8	90	2.83	»	
17.5	53.5	36.1	89	2.46	»		17.5	54.4	36.9	100	2.71	»	
17.7	59.1	41.4	105	2.54	»		17.6	60.4	42.8	125	2.92	»	
17.8	64.6	46.5	120	2.57	»		17.7	63.9	46.2	137	2.97	»	
17.9	69.1	51.2	140	2.73	»		18.1	69.4	51.3	151	2.94	»	

XVIII. Chloorkadmium.

XIX. Chloorkadmium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
17.2	23.4	6.2	7	1.13	K → W	De draden waren hier niet geamalga-meerd.	18.0	24.4	6.4	10	1.56	K → W	De draden waren bij deze proef geamalga-meerd.
17.1	27.1	10.0	13	1.30	»	De warme draad was na den afloop der proef met een graauw neerslag bedekt.	18.0	28.6	10.6	15	1.42	»	
17.1	33.6	16.5	23.5	1.42	»		18.1	33.6	15.5	20.5	1.32	»	
17.1	38.6	21.5	30	1.40	»		18.2	40.9	22.7	34	1.50	»	
17.2	42.6	25.4	33.5	1.32	»		18.2	44.6	26.4	40	1.52	»	
17.3	49.1	31.8	44.5	1.40	»		18.3	49.6	31.3	49	1.57	»	
17.4	53.8	36.4	53.5	1.47	»		18.3	55.6	37.3	58	1.56	»	
17.4	57.6	40.2	63	1.57	»		18.3	59.9	41.6	70	1.68	»	
17.5	62.5	45.0	75	1.67	»		18.3	67.6	49.3	77	1.57	»	
17.6	67.6	50.0	89	1.78	»		18.3	69.4	51.1	86	1.68	»	

XX. Broomkadmium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
15.5	21.1	5.6	7	1.25	K → W	De draden waren bij deze proef niet geëmalgmeerd. Na afloop der proef waren slechts sporen van heterogeniteit bemerkbaar.
15.8	26.8	11.0	16	1.46	»	
15.9	31.8	15.9	21	1.32	»	
15.9	39.1	23.2	37	1.59	»	
16.0	41.3	25.3	48	1.90	»	
16.0	44.6	28.6	62	2.17	»	
16.1	54.1	38.0	79	2.08	»	
16.2	58.8	42.6	89	2.09	»	
16.3	62.0	45.7	96	2.10	»	
16.3	67.1	50.8	118	2.32	»	
16.4	71.6	55.2	133	2.41	»	

XXI. Broomkadmium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
16.3	21.9	5.6	11	1.96	K → W	De draden waren thans geëmalgmeerd.
16.3	27.6	11.3	20	1.77	»	Na afloop der proef was door heterogeniteit der elektroden, bij gelijke temperatuur der oplossing, een stroom aanwezig, gevende een afwijking van 4 à 5 millimeters in tegen-gestelde rigting van den voorgaanden stroom.
16.4	33.6	17.2	31.5	1.79	»	
16.4	39.3	22.9	48	2.10	»	
16.5	41.8	25.3	58	2.29	»	
16.6	48.6	32.0	75	2.34	»	
16.7	52.1	35.4	85	2.40	»	
16.8	58.6	41.8	105.5	2.52	»	
16.9	62.6	45.7	120	2.63	»	
17.1	67.6	50.5	135	2.67	»	
17.6	72.8	55.2	144	2.61	»	

XXII. Salpeterzuur kadmium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
20.1	27.4	7.3	15	2.05	K \rightarrow W	De draden waren bij deze proef geamalmeerd, daar zonder dezen maatregel het niet gelukte de draden homogeen te maken.
20.5	31.9	11.4	28	2.46	»	
20.5	36.9	16.4	44	2.68	»	
20.5	42.9	22.4	66	2.95	»	De heterogeniteit werd hier onderzocht na de proefneming door beide draden in dezelfde (niet verwarmde) vloeistof te dompelen. De verwarmde draad was aangetast, en er ging nu een stroom door den galvanometer ten gevolge dezer heterogeniteit, die een afwijking gaf van 25 m. m. in tegenovergestelde rigting als de voorgaande door verwarming.
20.7	46.9	26.2	83	3.17	»	
20.8	52.9	32.1	113	3.52	»	
21.0	57.4	36.4	123	3.38	»	
21.0	62.4	41.4	130	3.14	»	
21.0	67.2	46.2	111	2.40	»	
21.0	73.9	52.9	133	2.51	»	

LOOZZOUTEN.

[MET LOODDRADEN ALS ELECTRODEN.]

XXIII. Azijazuur lood.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
4.9	34.9	30.0	<i>Sporen</i>			Hier waren na het einde der proef slechts sporen van heterogeniteit aanwezig.
5.5	40.3	34.8	1.5	0.043	K \rightarrow W	
5.6	45.8	40.2	3	0.075	»	
5.7	50.9	45.2	5.5	0.122	»	
5.8	56.3	50.5	7	0.139	»	
5.9	60.9	55.0	6	0.109	»	
6.3	66.2	59.9	5	0.083	»	
6.5	71.6	65.1	4	0.061	»	
6.7	73.1	66.4	3.5	0.053	»	

XXIV. Salpeterzuur lood.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
6.5	11.5	5.0	14	2.80	W → K		5.6	11.5	5.9	17	2.88	W → K	De heterogeniteit der electroden is na den afloop der proefneming niet onderzocht. Trouwens, zoo zij alsdan bestaan mogt hebben, dan behoefde zij nog geen gevolg van den galv. stroom te zijn, daar de oplossing op zich zelve reeds bij de gewone temperatuur op den ingedompelden draad werkt, zooals uit een opzettelijke proef is gebleken. (Zie § 3.)
6.5	16.4	9.9	6	0.61	»		6.4	17.9	11.5	11	0.96	»	
6.6	21.8	15.2	0				6.4	22.8	16.4	6	0.37	»	
6.7	27.4	20.7	5	0.24	K → W		6.5	27.3	20.8	0			
6.7	32.4	25.7	10	0.39	»		6.6	31.9	25.3	3	0.12	K → W	
6.7	36.4	29.7	16	0.54	»		6.6	36.9	30.3	5	0.16	»	
6.8	42.3	35.5	27	0.60	»		6.7	41.9	35.2	11	0.31	»	
6.9	47.4	40.5	34	0.84	»		6.7	46.8	40.1	20	0.50	»	
7.0	52.8	45.8	46	1.03	»		6.7	51.0	44.3	20	0.45	»	
7.1	57.4	50.3	28	0.56	»		6.7	56.8	50.1	0			
7.2	59.4	52.2	0				7.0	60.4	53.4	41	0.77	W → K	
7.4	62.3	54.9	60	1.09	W → K		7.1	63.3	56.2	114	2.03	»	
7.5	67.6	60.1	160	2.66	»		7.2	66.7	59.5	155	2.60	»	
7.7	70.6	62.9	135	2.15	»		7.5	68.6	61.1	116	1.99	»	
							7.6	69.8	62.2	76	1.22	»	

ZILVERZOUTEN.

[MET ZILVERDRADEN ALS ELECTRODEN.]

XXVI. Azijnzuur zilver ¹⁾.

XXVII. Azijnzuur zilver.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.	T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
16.5	21.4	4.9	1	0.20	W → K	Daar de draden hier zeer zuiver waren, werden zij spoedig en zonder moeite homogeen. De heterogeniteit van beiden, na afloop der proef, toen de oplossingen weder gelijke temperatuur hadden aangenomen, gaf een stroom met een afwijking van 1 m. m. in dezelfde rigting als de voorgaande door verwarming.	17.8	24.6	6.8	1.5	0.22	W → K	Even als bij de voorgaande proef was ook bij deze de hevel en het luchtdad met zwart papier geheel bedekt ten einde de outledende werking van het licht te voorkomen, waarvoor dit zout zeer gevoelig is.
16.5	25.7	9.2	2	0.22	»		17.3	27.1	9.8	2.5	0.26	»	
16.5	32.0	15.5	3.5	0.23	»		17.2	32.1	14.9	3.5	0.23	»	
16.7	37.2	20.5	4.5	0.22	»		16.9	36.7	19.8	5	0.25	»	
16.8	41.9	25.1	5.5	0.22	»		16.7	44.3	27.6	7	0.25	»	
16.9	46.6	29.7	7	0.24	»		16.5	46.6	30.1	8	0.27	»	
17.3	53.0	35.7	8	0.22	»		16.5	53.1	36.6	9	0.25	»	
17.3	59.8	42.5	9.5	0.22	»		16.5	58.1	41.6	10	0.24	»	
17.5	62.1	44.6	10.5	0.24	»		16.5	61.8	45.3	11	0.24	»	
17.5	68.3	50.8	13	0.26	»		16.4	66.6	50.2	12	0.24	»	
							16.5	70.2	53.7	14	0.26	»	

¹⁾ De hier gebezigde zilverdraden waren zeer zuiver; door de welwillende tussenkomst van Prof. RIJKE, waren zij mij uit 's Rijks Munt verschaft.

XXVIII. Salpeterzuur zilver.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
10.6	15.5	4.9	1	0.20	W → K	
10.6	20.9	10.3	2	0.19	»	
10.6	25.9	15.3	4	0.26	»	
10.6	31.4	20.8	6	0.29	»	
10.6	36.9	26.3	8	0.31	»	
10.7	41.0	30.3	10.5	0.35	»	
10.7	46.3	35.6	12.5	0.35	»	
10.9	50.8	39.9	14	0.35	»	
10.9	56.8	45.9	17	0.37	»	
11.4	67.0	55.6	20.5	0.37	»	
11.7	71.1	59.4	28	0.47	»	

De stroom door heterogeniteit der draden na het einde der proef, bij gelijke temperatuur der beide bekgelazen, gaf een afwijking van 3 m. m. in dezelfde rigting als de stroom door verwarming.

XXIX. Cyanzilver-Cyankalium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
17.5	22.6	5.1	1	0.20	K → W	
17.6	28.6	11.0	3	0.27	»	
17.6	34.6	17.0	17	0.41	»	
17.6	39.6	22.0	12	0.55	»	
17.6	43.6	26.0	15.5	0.60	»	
17.6	48.6	31.0	21.5	0.69	»	
17.7	55.3	37.6	15	0.40	»	
17.7	58.6	40.9	19	0.46	»	
17.7	63.6	45.9	12.5	0.27	»	
17.7	67.6	49.9	0			
17.7	71.1	53.4	1	0.19	W → K	
18.1	74.6	56.5	2	0.35	»	

Het was bij dit zout hoogst moeilijk bepaalde resultaten, zelfs na herhaalde waarnemingen, te verkrijgen. De hiernevensgevoegde waarnemingen stemmen overeen, vooral wat de rigting van den stroom aangaat, met die van eenige hervatte proeven.

De stroom door heterogeniteit der draden na afloop der proef, en zooals gewoonlijk onderzocht, gaf een afwijking van 3 m. m. in de rigting van de koude naar de verwarmde oplossing.

**XXX. Salpeterzuur zilver oplossing in
Cyankalium.**

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
10.7	20.5	9.8	16	1.63	K → W	
10.7	26.3	15.6	26	1.67	»	
10.7	32.0	21.3	32	1.50	»	
10.7	36.9	26.2	42	1.60	»	
10.7	41.3	30.6	46	1.50	»	
10.8	45.6	34.8	54	1.55	»	
10.8	50.3	39.5	62	1.57	»	
11.0	56.4	45.4	73	1.61	»	
11.2	61.0	49.8	86	1.73	»	
11.4	67.0	55.6	100	1.76	»	
12.0	71.1	59.1	111	1.79	»	

XXXI. Zwavelzuur Zilver.

Hoewel dit zout zeer weinig oplosbaar is in water, werd evenwel een zooveel mogelijk geconcentreerde oplossing gebruikt, maar de afwijkingen van de naald waren te gering, om, even als bij de voorgaande proeven, bepaalde metingen omtrent de verandering der electromotorische kracht met klimmende temperaturen toe te laten. — Door den weerstand van den inductieklos uit de geleiding te nemen, bleek dat ook hier een stroom aanwezig was, die van de niet verwarmde vloeistof naar de verwarmde vloeide, en met de temperatuur toenam; hetgeen door herhaalde observatie werd bevestigd. Zoo was er bij 50° temperatuurverschil een uitslag van de galvanometernaald van 4 à 5 m. m. Er was hierbij zorg gedragen, dat de oplossing zoo neutraal mogelijk was.

KWIKZILVERZOUTEN.

Ten einde het kwikzilver als electrode te kunnen bezigen, gebruikte ik de volgende inrigting. Het kwikzilver werd, na goed gezuiverd te zijn, op den bodem der beker glazen geschonken, tot een hoogte van ongeveer 4 à 5 millimeters; alsdan plaatste ik een glazen buisje, dat iets langer was dan de hoogte van het glas, verticaal op het midden van den bodem, zoodat zijn benedeneinde in het kwik gedompeld was, terwijl het in dien stand werd bevestigd gehouden door een houten dwarsbalkje, dat op den rand van den het beker glas naauwkeurig paste; Fig. III der plaat maakt een en ander duidelijk. — In de buisjes werden nu platinadraden geschoven tot in het kwik; deze stonden verder met den galvanometer in verband, terwijl op het kwik in beide glazen de zoutoplossing werd gebragt. Zij kon aldus, wanneer alles voorzigtig in elkander was gezet, niet met de platinadraden in aanraking komen.

Overigens moet hier opgemerkt worden, dat de kwikzouten zeer weinig bevredigende resultaten gaven, doordien de oplossingen, als zij met het kwik in aanraking kwamen, òf daarop inwerkten bij het ontstaan van basische verbindingen, òf de kwikoppervlakte aantastten, zooals b. v. het sublimaat. En dit had reeds plaats zonder temperatuursverhooging; het was alsdan onmogelijk om, zelfs ten naastenbij, de naald van den galvanometer op het nulpunt van den schaal te houden. — Neemt men nu nog in aanmerking, dat verscheidene kwikzouten niet als zoodanig in oplossing kunnen bestaan, dan ligt het voor de hand, dat hier het onderzoek zich niet ver kon uitstrekken; ik kon daartoe alleen bezigen het cyankwik en het cyankwik-cyankalium, en nog dáárvan gaf slechts het laatste vol-

doende resultaten. — Eenigzins opvallend is het, dat hierbij aanvankelijk stroomen, door heterogeniteit, werden waargenomen, hoewel het kwik zoo zuiver mogelijk was gemaakt.

XXXII. Cyankwik-Cyankalium.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
18.7	23.4	4.7	3.5	0.74	K \rightarrow W	
18.3	29.6	11.3	8	0.71	»	De stroom door heterogeniteit der kwik-electroden, nadat de proef gesindigd was, en in beide oplossingen weder dezelfde temperatuur heerschte, gaf een afwijking van 4 m. m. in tegenovergestelden zin als de stroom door verwarming.
18.2	34.1	15.9	10.5	0.66	»	
18.1	39.1	21.0	13	0.62	»	
18.1	44.4	26.3	16	0.61	»	
18.1	49.6	31.5	21	0.67	»	
18.1	53.1	35.0	24.5	0.70	»	
18.1	59.6	41.5	29	0.70	»	
18.0	64.1	46.1	31	0.67	»	
18.1	69.1	51.8	35	0.69	»	
18.1	72.6	54.5	38	0.70	»	

XXXIII. Cyankwik.

Hoewel dit zout in een zooveel mogelijk geconcentreerde oplossing werd gebezigd, kon hier toch geen eigentlijke meting plaats hebben, uithoofde van de geringe afwijkingen, die zelfs bij het buiten sluiten van den gebruikelijken wederstand (de inductieklos), bij een temperatuursverschil van ongeveer 45° slechts 2 millimeters bedroeg. Intusschen door herhaalde proefneming, waarbij de aanwijzingen van den spiegelgalvanometer door den kleinen multiplicator van Becker gecontroleerd werden, geloof ik wel te kunnen besluiten, dat de verwarming ook hier een stroom doet ontstaan, die (in het element) vloeit van de verwarmde naar de koude oplossing.

PLATINA-ZOUTEN.

Uit den aard der zaak was het onderzoek bij de zouten van dit metaal hoogst beperkt, en ik heb mij dan ook slechts bepaald tot dat van het chloorplatina met platina-electroden. De oplossing was, door herhaald indampen op een waterbad, zooveel mogelijk gezuiverd van vrij zuur. Tot electroden dienden platina-draden ter dikte van ongeveer twee millimeters. Ten einde dezelve van alle aanhechtende zelfstandigheden te bevrijden, werden zij, na afgeschuurd te zijn, een tijd lang, (naar de methode van STAS) met chloorammonium in een platina-kroes gegloeid. De invloed hiervan bleek vooral daaruit, dat kort na het gelijktijdig indompelen dezer draden in de oplossingen, er een volkomen homogeniteit tusschen hen bestond.

XXXIV. Chloorplatina.

T_k	T_w	ΔT	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
18.1	29.1	11.0	3	0.27	K → W	
18.1	33.6	15.5	5	0.32	»	De heterogeniteit der draden na het einde der proefneming was onmerkbaar.
18.3	38.9	20.6	7.5	0.36	»	
18.4	44.6	26.2	9.5	0.36	»	
18.5	50.4	31.0	11	0.34	»	
18.5	55.6	37.1	14	0.38	»	
18.9	59.5	40.6	16	0.39	»	
19.0	64.6	45.6	18.5	0.41	»	
19.4	70.0	50.6	23	0.45	»	

De onregelmatigheid der laatste waarneming moet hoogst waarschijnlijk aan polarisatie worden toegeschreven; dat deze werkelijk bestond meen ik te kunnen besluiten uit de storing, die ik waarnam bij de zevende observatie; alstoen begon de naald in tegenovergestelde rigting als te voren af te wijken, kwam daarna terstond op het nulpunt terug en sloeg toen weder naar de gewone zijde uit, maar de uitwijking was zeer gering. Ik liet de oplossing in het luchtbad afkoelen tot ongeveer 25°; er was toen een afwijking geheel overeenkomende met de te voren daarbij bepaalde, zoodat de storende invloed thans geweken scheen te zijn. De verwarming werd dus weder hervat en daarbij de vermelde uitkomsten gevonden.

§ 2. BESCHOUWINGEN AANGAANDE DE VERKREGEN RESULTATEN.

De voorgaande onderzoekingen strekken zich over een genoegzaam aantal verbindingen uit, om, naar het mij voorkomt, aanleiding te kunnen geven tot een nadere beschouwing omtrent den aard der werking van de warmte op de electromotorische kracht in deze gevallen. Twee punten treden daarbij voornamelijk op den voorgrond, te weten: de rigting van den stroom in het in het element, en zijn intensiteit in betrekking tot de temperatuur. Wat het laatste betreft, zoo blijkt uit de waarnemingen, dat bij de enkelvoudige zouten de stroomsterkte in het algemeen met het toenemen van den warmtegraad stijgt. Op dien regel maken de loodzouten een uitzondering; bij deze neemt de intensiteit tot een zeker maximum toe, om daarna weder

af te nemen, totdat de stroom zijn rigting omkeert; dit schijnt ook bij de cyankalium zouten het geval te zijn (met uitzondering echter van die van het kwik). Dit stijgen heeft bij sommige zouten op een in 't oog loopende regelmatige wijze plaats; b. v. bij het zwavelzuurkoper (Tab. III), het chloorzink (Tab. XIV), het azijnzuur zilver (Tab. XXVII); hier schijnt zelfs de aangroeiing der intensiteit met het temperatuurverschil der beide vloeistoffen evenredig te zijn, zooals dit blijkt uit de nagenoeg constante waarde der verhouding $\frac{\text{stroomsterkte}}{\text{temperatuurverschil}}$ bij de verschillende warmtegraden, en waarvan de vrij geringe afwijkingen met reden aan observatiefouten mogen worden toegeschreven.

Voor het meerendeel echter neemt de intensiteit sterker toe dan de temperatuur klimt, en wordt dus de betrekking tusschen deze beiden naauwkeuriger uitgedrukt door de gebruikelijke empirische formule:

$$I = at + bt^2 + ct^3 + \dots \text{ enz.}$$

waarin a , b , c ... constanten, en t de temperatuursverschillen voorstellen; slechts bij kleine temperatuursverschillen dus zou men zich bij benadering tot den eersten term kunnen bepalen. De constanten laten zich uit de opgegeven uitkomsten zonder veel moeite berekenen; zij hebben echter voor elke zout een andere waarde.

Het is moeilijk te beslissen of deze aangroeiing, in sterkere verhouding dan de evenredigheid, in het wezen der zaak is gelegen, dan wel of dit is toe te schrijven aan onregelmatigheden, die zich bij de waarnemingen voordoen, en wier invloed moeilijk te voorkomen of in rekening is te brengen. Zoo geeft b. v. de thermometer in de verwarmde oplossing nimmer de juiste temperatuur dier vloeistof aan, daar deze niet omgeroerd kan worden; want, zooals bekend is, veroorzaakt de minste beweging

onder de omstandigheden der proefneming stroomen, die vrij lang aanhouden. Om nochtans de meest regelmatige verwarming te verkrijgen, was het bekersglas in het midden van het luchtbad geplaatst en door een houten tusschen-schot van den bodem gescheiden. Bovendien brengt de verwarming, vooral bij het laatste gedeelte der observatiën, een verandering der concentratie van de vloeistof te weeg, die ook van invloed zal zijn op de stroomsterkte ¹⁾. Een derde storende invloed is gelegen in de gevolgen der locale werkingen, vooral in het verwarmde vat, ten gevolge van het niet volkomen chemisch zuiver zijn van de vloeistof en het metaal. Daardoor toch wordt de oppervlakte der blootgestelde electrode veranderd, en moet ook de electro-motorische kracht tusschen metaal en vloeistof, zoowel als de *„overgangsweerstand”* tusschen hen een wijziging ondergaan. Dat deze locale werking inderdaad in 't spel moet zijn, blijkt uit de heterogeniteit der electroden, die, na den afloop der proefneming, als beide vloeistoffen weder op dezelfde temperatuur waren terug gekomen, aanleiding tot een galvanischen stroom gaf, (zie de Tabellen) hoewel toch vóór den aanvang daarvan niets te bespeuren was. Deze stroom, soms in dezelfde, soms in tegengestelde rigting, als de stroom door verwarming voortgebracht (en die daardoor juist bewijst, dat hij aan locale werking en andere toevallige oorzaken moet worden toegeschreven) zal noodzakelijk de laatste waarnemingen bij elke proef hebben gewijzigd.

¹⁾ In dit opzigt is het mij meermalen voorgekomen, dat als ik een proef wilde herhalen, er een geringe aanvankelijke stroom aanwezig was, die niet door homogeen maken der electroden kon worden weggenomen, maar eerst verdween, als beide oplossingen bijeengevoegd en goed doorengemengd waren; zonder twijfel was dus de concentratie en de vroeger verwarmde oplossing door verdamping veranderd. Zie ook § 3 van dit hoofdstuk.

Daardoor kon ook niet met vertrouwen geobserveerd worden bij afkoeling van de oplossing, (als men haar te voren tot een zeker aantal graden had verhit), ten einde langs dezen weg de metingen bij hetzelfde vocht, door verwarming gevonden, te kunnen verifiëren en sommige bronnen van fout te verwijderen. Bij enkele zouten is het mij gelukt op deze wijze overeenstemmende uitkomsten te verkrijgen; zoo b. v. bij het zwavelzuurkoper (Tab. II en III). De groote moeilijkheid hierbij is gelegen in het indompe-len der electroden, als de eene vloeistof aanmerkelijk verhit is; want plaatst men deze reeds bij den aanvang er in, en verwarmt men daarna, dan zal er op het oogenblik, dat men de proef begint met afkoeling, de locale werking reeds haar invloed hebben uitgeoefend en de draden dus niet meer homogeen zijn.

Eindelijk zou nog kunnen aangevoerd worden de polarisatie der electroden; intusschen zou deze bij toenemende temperatuur de strekking moeten hebben om den stroom, door verwarming ontstaan, te verzwakken, terwijl het blijkt, dat meestal het tegendeel plaats heeft. Dat zij echter in sommige gevallen aanwezig scheen te zijn, heb ik ter plaatse reeds medegedeeld (Tab. XXXIV); iets dergelijks als bij het chloorplatina is mij ook voorgekomen bij de verwarming van zilverdraden in een oplossing van salpeterzuur-zilver, als de stroom gedurende geruimen tijd gesloten bleef; en juist was er in deze gevallen, na het eindigen der waarneming, slechts een zeer geringe heterogeniteit bemerkbaar, welke dus die onregelmatige verschijnselen niet veroorzaakt kan hebben. Welligt is ook aan de polarisatie te wijten, dat bij zwavelzuur zink en gewoon zink de intensiteit van den stroom kleiner is, over 't algemeen, dan bij dat zelfde zout en geamalgameerd zink (zie Tab. VIII en IX), waarbij geen polarisatie plaats heeft; evenzoo bij

kadmiumzouten met kadmiumelectroden, waarmede ik geëxperimenteerd heb, zoowel geamalgameerd als niet.

Wat nu het andere hoofdpunt betreft — de rigting van den stroom in het toestel, — deze blijkt voor bepaalde reeksen van zouten steeds te zijn van de koude naar de verwarmde vloeistof, bij andere echter omgekeerd, terwijl er ook gevallen zijn, waarin de rigting bij afwisseling verandert. Dit punt moet echter in naauw verband staan met de oorzaak, die tot den galvanischen stroom, onder deze omstandigheden, aanleiding geeft; wij zullen beiden daarom te zamen beschouwen.

Hetzelfde beginsel als bij de overeenkomstige proeven van FARADAY, aangaande den invloed der warmte op de electromotorische kracht tusschen zuren en metalen, lag ook bij de hier gevolgde methode tot grondslag; bij gelijke temperatuur wordt *«ceteris paribus»* de electromotorische kracht, die aan de eene zijde tusschen de zoutoplossing in het metaal aanwezig is, in evenwigt gehouden door die, welke bij beiden aan de andere zijde optreedt; wordt hier nu warmte toegevoegd, dan laat het zich eenigermate verwachten, dat er thans een stroom in eene bepaalde rigting de overhand zal hebben. Maar daarbij rijst de vraag, op welke wijze heeft hier de werking der warmte plaats gehad; is zij eenvoudig omgezet in electriciteit, gelijk dit geschied, wanneer het soldeerpunt van twee metalen verhit wordt, en moet men dus de waargenomen stroomen als van zuiver thermo-electrischen aard tusschen metaal en vloeistof beschouwen, of heeft die warmte een scheikundige werking tusschen hen opgewekt, welke bij de gewone temperatuur niet bestond of onmerkbaar was, en ging dus hier het chemisch proces vergezeld van de ontwikkeling van electriciteit, zoo als wij dit in de galvanische batterij waarnemen?

Ten einde omtrent dit laatste punt nadere gegevens te

verkrijgen, heb ik eenige opzettelijke proeven genomen, die ik thans zal mededeelen.

Op tweërlei wijzen schijnt a priori hier scheikundige werking te kunnen ontstaan. Hoewel zij niet zoo onmiddellijk als bij de proeven van FARADAY zal plaats hebben, waar zuren en metalen, die onderling zouten kunnen vormen, tegenover elkaar stonden, terwijl hier steeds zoutoplossingen gebezigd werden, zoo is evenwel nog de vorming van basische zouten met het metaal mogelijk, vooral bij temperatuursverhooging (b. v. bij de koperzouten, bij de loodzouten, enz.) of ook wel een bepaalde aantasting van de electrode, die in de oplossing dompelde, wanneer met zuur reagerende zouten geëxperimenteerd werd. Maar de chemische werking kan ook voortspruiten uit het niet geheel zuiver zijn der oplossingen, waarbij ik voornamelijk op het oog heb de kleine hoeveelheden vrij zuur, die achtergebleven kunnen zijn bij de bereiding van het zout. Dit is dikwijls na herhaalde kristallisatie nog het geval, vooral bij ligt vervloeibare zouten, als salpeterzuur koper, salpeterzuur zink, en dergelijke meer. Men verplaatst zich alsdan in die omstandigheden, waarin zuren met metalen in aanraking zijn, en men moet dan bij verwarming de stroomen waarnemen, die uit de proeven van FARADAY bekend zijn ¹⁾. En die hoeveelheid achtergebleven zuur zal slechts zeer gering behoeven te zijn, om werkingen tot stand te brengen, die met den hier gebezigten spiegelgalvanometer nog merkbaar worden. Vergelijkt men evenwel de uitkomsten, die FARADAY gevonden heeft, met betrekking tot de rigting van den stroom bij het verwarmen van het zuur, in de gevallen, die overeenkomen met mijn proeven aangaande de corresponderende zouten met dezelfde electroden, dan blijkt

¹⁾ Zie Hoofdstuk II, § 1.

het, dat bij zink, koper, kadmium, in verdund zwavel-, salpeter- en zoutzuur de stroom juist de tegenovergestelde rigting heeft als bij diezelfde metalen in de analoge zwavelzuur-, salpeterzuur- en chloorverbindingen, zoodat de mogelijke aanwezigheid van eenig vrij zuur in de genoemde gevallen geenszins de oorzaak van den stroom kan zijn, maar integendeel dengenen, welke door de verwarming wordt veroorzaakt, zal tegenwerken. Bij het zilver evenwel (dat zich onderscheidt doordien daarbij de stroom in tegenovergestelde rigting loopt als bij de meeste andere metalen) gaat de stroom, ontstaan door het verwarmen van het zuur zoowel als van het zout in dezelfde rigting en oogenschijnlijk zou dus eenig vrij salpeterzuur, in de salpeterzuurzilver oplossing aanwezig, voldoende zijn om, ten gevolge van chemische werking, den stroom te veroorzaken. Deze omstandigheid is echter uit den aard der zaak zelve geheel uit den weg te ruimen; vooreerst kan dit zout zeer zuiver bereid worden, en ten anderen kan men, door het te smelten, van de laatste sporen vrij salpeterzuur ontdoen, Daar nu bovendien het salpeterzuurzilver noch basische verbindingen vormt, noch zuur reageert, zoo besloot ik daarmede een *„experimentum crucis”* te nemen en de proef, met al de hulpmiddelen, die de scheikunde aanbiedt, zoowel met de balans als met reagentia, volledig te behandelen. Want, als nu een volkomen zuivere zoutoplossing werd gebruikt, en men toch nog de stroom (als deze aanwezig was) door een scheikundige werking wilde verklaren, dan kon deze thans niet anders bestaan dan in een ontleding van het salpeterzuurzilver, ($\text{NO}^3 \text{Ag}$)¹⁾

¹⁾ De formule van het zilverzout is geschreven overeenkomstig de nieuwere beschouwingen aangaande de samenstelling van scheikundige verbindingen.

in dier voege, dat de moleculen het naast b. v. aan de warme electrode, zich splitsten in Ag en NO^3 ; dat NO^3 zich weder verbond met het zilver van die electrode, en het vrijgekomen Ag van de aldus ontlede moleculen met het NO^3 der aangrenzende zoutdeelen, terwijl die ontledingen en verbindingen op dergelijke wijze voortgingen tot aan de electrode in de niet verwarmde oplossing (indien zij in het verwarmde vat was aangevangen), waarop zilver dus moest worden afgezet. Maar zoo iets dergelijks plaats vond, mogt men verwachten, dat, overeenkomstig met de rigting van den stroom, de eene draad in zijn oorspronkelijk gewigt verminderd, de andere daarin toegenomen zou zijn.

De proef werd alzoo genomen met een volkomen neutrale oplossing, terwijl tevens de zilverdraden niet met caoutchouc-buisjes werden voorzien, ten einde de ontledende werking dezer organische zelfstandigheid op de vloeistof te voorkomen. Voordat begonnen werd met de verwarming, werden zij gewogen op een uiterst gevoelige Beckers'sche balans, met welke nog $\frac{1}{40}$ m. g. kon worden bepaald.

Ten einde de afzetting van metaal, zoo zij plaats mogt hebben, zooveel mogelijk te bevorderen werd de stroom, die ook nu weder bleek aanwezig te zijn, voortdurend gesloten gehouden, verscheidene uren lang en niet zooals bij de voorgaande metingen, waar dit slechts geschiedde als geobserveerd werd. Bij een temperatuursverschil van ongeveer 50° was de uitwijking van de magneetnaald 20 à 30 millimeters in dezelfde rigting als bij de vorige proeven; hierbij kwamen echter enkele onregelmatigheden voor, die toegeschreven moeten worden welligt aan polarisatie of aan locale werking. De stroom door heterogeniteit der electroden na het eindigen van het experiment, was steeds zeer gering, hoogstens 1 à 2 m. m. afwijking gevende en dit nog in tegengestelde rigting als de stroom

door verwarming. Bij drie met zorg volbragte proeven bleek het gewigt der draden te zijn:

van den *niet* verwarmden draad,

vóór de proef . .	7.5791 gr.	7.8300 gr.	7.8210 gr.
na de proef . . .	7.57895 "	7.82295 "	7.8200 "
verschil	— 0.00015 gr.	— 0.00005 gr.	— 0.0010 gr.

van den verwarmden draad,

vóór de proef . .	7.8440 gr.	6.5652 gr.	7.5471 gr.
na de proef . . .	7.8443 "	7.5671 "	7.54605 "
verschil	+ 0.0003 gr.	+ 0.0019 gr.	— 0.00105 gr.

Hieruit ziet men, dat de *niet* verwarmde draad bij elke proef iets aan gewigt heeft verloren, de verwarmde daarentegen in de beide eerste gevallen eenigzins daaraan is toegenomen, echter in het derde evenzeer is verminderd. Maar meestal bedraagt de gewigtsverandering zoo weinig, dat zij valt binnen de grenzen der fouten bij de weging begaan; buitendien is de vermeerdering in gewigt, die de verwarmde draad schijnt te toonen, *in strijd* met de rigting van den stroom, welke hier van de koude naar de warme oplossing vloeide, en dus juist een aangroeiing van het gewigt van den *niet* verwarmden draad zou doen verwachten. Het eenige dus wat hieruit besloten kon worden, is, dat de balans hier niets beslist.

Ik heb toen beproefd of door scheikundige reagentia meer licht omtrent de zaak te verkrijgen was. Daartoe heb ik, nadat alles wederom op de gewone temperatuur was teruggekomen, de vloeistof in elk bekerglas afzonderlijk onderzocht, om te zien of er vrij salpeterzuur was afgescheiden,

en hetgeen des te eerder kon worden nagegaan, daar de vloeistof in den aanvang volkomen neutraal was. Ik gebruikte daartoe de bekende indigo-reactie; ten einde haar echter te kunnen toepassen, werd de oplossing zorgvuldig in een kleine glazen kolf overgehaald, bij een temperatuur, die steeds beneden 80° C werd gehouden; uit de onderzoekingen van STAS is bekend, dat alsdan alleen dampen overgaan en geen spoor van het zout, dat in de oplossing is. In de gedistilleerde vloeistof kon ik dus veilig op salpeterzuur reageren, zoo dit aanwezig was, en het was dan niet meer afkomstig van een ontleding van het zilverzout door het gebezigde reagens. Vooraf overtuigde ik mij echter nog, met behulp der zoo gevoelige chloornatrium-reactie, dat in de gedistilleerde vloeistof niet door een of andere toevallige oorzaak, eenig nitras argenti was mede gegaan. En na deze voorzorg mogt ik dus wel besluiten, dat het vrije zuur, zoo het aangetoond werd in de oplossing, tijdens de proefneming gevormd was. Zoo bleek het dan ten duidelijkste, dat in de verwarmde oplossing salpeterzuur was afgescheiden, terwijl in de koud gebleven vloeistof daarvan geen spoor te vinden was. Het salpeterzuur zilver moest dus ontleed zijn, en hiermede stemde overeen de merkwaardige omstandigheid, *dat in het warme bekerglas tevens zich kennelijk metallisch zilver had afgescheiden*, als graauwachtig donker neerslag op den bodem van het glas en op de electrode, waaraan het tevens zeer fraai in dendritischen vorm was afgezet; bovendien dreven uiterst fijne lamina zilver aan de oppervlakte. Juist de beide eerstgenoemde toestanden, waarin hetzelfde zich voordeed, en die overeen kwamen met den vorm, waarin dit metaal door een electrolytisch proces wordt afgescheiden ¹⁾, gaf mij ook hier in het

¹⁾ WIEDEMANN: Die Lehre vom Galvanismus. Bd. I. p. 328.

eerst aanleiding tot het vermoeden, dat hetzelfde langs galvanischen weg was gevormd, hoewel dit dan geheel in strijd met de rigting van den stroom zou geweest zijn, die een dergelijke afzetting in het *niet* verwarmde bekeerglas vereischte. En zelfs als men aannam, dat hier door den stroom alleen het water ontleed was (dat, gelijk de uitgebreide onderzoekingen van HITTORF en anderen hebben geleerd, bij de electrolyse eener zoutoplossing alléén door secundaire werking geschied) en dat door de vrijkomende waterstof het zilver uit zijn verbinding werd gereduceerd, dan zou nog daarmede geen rekenschap gegeven kunnen worden van de afzetting van het zilver, juist aan de warme electrode.

Deze resultaten, hoewel zij duidelijk geconstateerd waren, streden alzoo tegen alles, wat tot dusver dienaangaande bekend was; ik kwam daardoor op het denkbeeld om te onderzoeken, wat er gebeurde als een neutrale salpeterzuurzilver oplossing met een zilverdraad op zich zelf verwarmd werd tot b. v. 60° à 70° C, en nu vond ik, hoe vreemd dit ook moge schijnen, evenzeer dendritisch zilver afgescheiden, dus zonder dat hier eenig galvanisch contact had plaats gehad ¹⁾.

Evenwel was reeds vroeger waargenomen, dat een metaal-draad, welke in een zoutoplossing dompelt, die niet overal even sterk geconcentreerd is, tot een galvanischen stroom aanleiding geeft, die het metaal uit de verbinding reduceert. BUCHOLZ ²⁾ heeft reeds in 1808 dienaangaande feiten mede-

¹⁾ Ik heb het hier opgemerkte feit later ook bevestigd gevonden in een verhandeling van HITTORF: „Electrolyse einer Lösung zweier salze“, (Pogg. Ann. Bd. 103 pag. 41). Aldaar wordt gezegd, naar aanleiding van een proef, waarbij een salpeterzuurzilver oplossing met een zilverdraad werd ingedampt en gesmolten, „das war jedoch fehlerhaft da das Silber in erhöhter Temperatur die Salpetersäure seines Salzes zersetzt“

²⁾ Zie hierover § 3 van dit hoofdstuk.

gedeeld, waarbij werkelijk een dergelijke metaalafzetting plaats greep. En zoo bestond nu ook hier de mogelijkheid, dat door de verwarming in het bekeerglas zich in de vloeistof lagen vormden, van verschillende densiteit, en langs den zoeven beschreven weg de zilver-reductie tot stand bragten.

Om mij ook omtrent dit punt zekerheid te verschaffen, heb ik de proef herhaald, door de oplossing in een kolfje tot 60° à 70° te verwarmen, en daarbij in voortdurende beweging te houden; na geruimen tijd was ook nu nog een afzetting van zilver waar te nemen. De zilverdraad, die voor de proef woog 7.76375 gram, had daarna een gewigt van 7.76540 gr. en was dus met ruim 1.5 m. g. toegenomen. Van waar het nu komt, dat de volkomen neutrale zilver oplossing, waarin geen basische verbindingen gevormd worden, evenwel, in aanraking zijnde met een zilverdraad, bij een betrekkelijk geringe temperatuursverhooging toch ontleed wordt, is een vraag die den scheikundige ter beantwoording mag worden overgelaten. Hier is het voldoende te hebben aangetoond, dat de reductie van zilver, die bij het te voren beschreven onderzoek in het verwarmde bekeerglas werd aangetroffen alléén het gevolg is van een locale werking, en dat noch balans, noch scheikundig reagens, hoe gevoelig ook, hier beslissen kunnen, of werkelijk de waargenomen stroom door chemische werking is ontstaan. Want men moet wel in 't oog houden, zooals reeds vroeger is opgemerkt, dat een plaatselijke werking, hetzij van zuiver scheikundigen, hetzij van electricchen aard, nimmer tot een stroom aanleiding kan geven, die in de keten circuleert, en zich aan den galvanometer kenbaar maakt. En het blijkt dus, dat het verder nasporen dezer zaak ons op een terrein heeft gevoerd, waar de physische verschijnselen zoo innig met de chemische verbonden zijn, waar de scheikundige affiniteit zoozeer de werkingen schijnt te weeg te

brengeu, welke wij gewoon zijn aan galvanische stroomen toe te schrijven, dat op het tegenwoordig standpunt der wetenschap niet is uit te maken, welke dezer krachten daarbij de hoofdrol vervult.

Ik heb nog bij eenige andere zouten, waar de stroom betrekkelijk veel sterker was, dan bij het salpeterzuurzilber, beproefd scheikundige werking met de balans aan te toonen, maar ik heb in geen enkel geval afdoende resultaten verkregen.

Zoo was bij zwavelzuurkoper het gewigt der draden vóór de proef 1.59552 gr. en 1.0225 gr. De stroom bleef bij een temperatuursverschil van ongeveer 50° gedurende zes achtereenvolgende uren gesloten, waarbij de galvanometer-naald 170 m. m. bleef afwijken; daarna was het gewigt der electroden respectivelijk 1.59835 gr. en 1.0222 gr. (de eerste was in de warme oplossing gedompeld). Dus voor den draad in het verwarmde vocht was er thans eén vermeerdering in gewigt van ongeveer 3 m. g., en daar de rigting van den stroom was van de koude naar de warme oplossing, kon dezelve misschien wel daarvan de oorzaak zijn. Maar de draad, die in de *niet* verwarmde vloeistof had gestaan, had slechts 0.3 m. g. verloren, een vermindering, waarmede de aangroeiing van het gewigt der verwarmde electrode niet overeenstemt. Deze was bovendien met een blaauwachtig glinsterende laag bedekt; dit moest echter ook aan locale werking worden toegeschreven; want het bleek, dat dezelfde koperdraad afzonderlijk in een koper-vitriool oplossing gedurende eenigen tijd verhit, daarna hetzelfde voorkomen had; bedenkt men nu hier bij, dat zij vóór deze proef woog 1.0222 gr. en na dezelve 1.0249 gr., zoodat er een vermeerdering van 3 m. g. had plaats gehad, zonder dat er een galvanische stroom in 't spel was, dan blijft de zaak ook hier weder onbeslist.

Ditzelfde was het geval met zwavelzuur zink en geamal-

gameerde zink electroden. De stroom, welke bij een temperatuursverschil van ongeveer 50° zes achtereenvolgende uren doorging, gaf op den galvanometer een uitwijking van 188 m. m. Vóór de proef wogen de geamalgameerde draden 14.6213 gr. en 17.0099 gr. en daarna 14.6170 gr. en 17.00755 gr.; de eerste, die in de *niet* verwarmde oplossing was geweest, blijkt dus 4.3 m. g. verloren te hebben; de tweede, die in het warme vat gedompeld was, had een vermeerdering van 2.4 m. g. ondergaan. En daar de stroom zoodanig gerigt was, dat hij een dergelijke aangroeiing toe kon laten (hij liep van de koude naar de warme oplossing), was een electrolytisch proces, op de wijze zooals vroeger beschreven is (zie bladz. 62) hier niet onaannemelijk. Ongeukkig blijft de proef onzeker in dit opzigt omdat de zinkdraden geamalgameerd waren, en, zooals bekend is, verlaat het kwik in geringe hoeveelheden zeer ligt den draad; deze omstandigheid kon dus even goed hier wel de oorzaak zijn van de waargenomen vermindering. Hoe weinig men dit resultaat overigens mag vertrouwen, blijkt uit een gelijksoortige proef met salpeterzuurkadmium en geamalgameerde kadmiumdraden genomen. Zij wogen in den aanvang 32.4543 gr. en 34.27175 gr., en na de proefneming (die ook hier zes uren duurde) was het gewigt van den eersten, die aan temperatuursverhooving was blootgesteld, 32.4420 gr. en van den tweede, die op de gewone temperatuur bleef, 34.2723 gr. In weerwil dus, dat de stroom van de koude naar de verwarmde oplossing vloeiende, was de verwarmde elektrode met 12 m. g. in gewigt verminderd; ook dit moest toegeschreven worden aan het loslaten van het amalgama, daar de draad, daarna in verdund zwavelzuur gedompeld, tot een gasontwikkeling aanleiding gaf, en dus gedeeltelijk ontbloot was.

Opmerkelijk was hetgeen zich voordeed bij een proef met zwavelzuurkadmium en geamalgameerde kadmium electro-

den, waarbij, na de proef, op den verwarmden draad zeer kennelijk metalliek kadmium was afgezet. Dit was echter van geheel toevalligen aard, en moet door een of andere locale werking te weeg gebragt zijn, want nog bij herhaling, noch bij een ander kadmiumzout, heb ik zulks weder waargenomen. Bovendien heb ik een geamalgameerden kadmiumdraad op zich zelf, in een oplossing van zwavelzuur kadmium, gedurende drie uren aan een temperatuur van $\pm 75^\circ$ blootgesteld; de draad, die te voren woog 34.2095 gr., had nu een gewigt van 34.2039 gr. alzoo had hij verloren 5.6 m. g.; hetgeen wederom hoogst waarschijnlijk aan het verlies van amalgama te wijten is. Met een zwavelzuur kadmium oplossing en niet geamalgameerde draden vond ik, dat deze, die te voren wogen 32.4918 gr. en 32.04645 gr. na de verwarming, wat de eerste betreft, (die in het warme vocht dompelde), met 0.7 m. g. vermeerderd, en de tweede (die op de gewone temperatuur bleef) ook met 2 m. g. vermeerderd was; toch ging de stroom van de koude naar de verwarmde oplossing.

Al deze tegenstrijdige resultaten bewijzen genoegzaam, dat de balans niets zekers leert, omtrent de scheikundige werking, die den stroom te weeg zou brengen. Nu moge men, zich op een theoretisch standpunt plaatsende, door haar het ontstaan dezer stroomen trachten te verklaren, en hierbij aannemen, dat bij temperatuursverhooging er door de geheele oplossing heen, in beide vaten ontledingen en verbindingen plaats hebben, zooals dit op bladz. 62 reeds bij het salpeterzuurzilver beschreven is; het moge waar zijn, dat uithoofde die ontledingen of verbindingen in het verhitte vat minder warmte opslorpen en vrij doen worden dan in het koude, die theorie de rigting van den stroom, in overeenstemming met de ervaring, aanwijst; nogthans moet men hierbij bedenken, dat het tot standkomen van

dergelijke achtereenvolgende ontledingen en verbindingen vooraf een bepaalde onderlinge rangschikking der zoutmoleculen vereischen, waarvoor hier niet de minste aanleidende oorzaak bestaat ¹⁾, daargelaten nog de rol, die hierbij tevens aan de warmte wordt toegekend, om reeds bij betrekkelijke lage temperatuur ontledingen tot stand te brengen in oplossingen, die de scheikunde toch als zeer standvastig heeft doen kennen. Maar behalve dat, geven de zilverzouten, (en bij het kwik het cyankwik) een stroom juist in tegenovergestelde rigting; — ik laat de alternerende stroomen, die de meeste cyankaliumzouten vertoonen (en ook het salpeterzuur loodoxyde) buiten rekening, omdat het zeer wel mogelijk is, dat storende invloeden daarbij in 't spel zijn, voornamelijk locale werkingen wederom, van scheikundigen aard, die bij de cyankaliumzouten b. v. kunnen voortspruiten uit de aanwezigheid van vrij cyankalium, waarvan deze dubbelzouten, zooals bekend is, hoogst moeilijk geheel te zuiveren zijn. Hiervoor schijnt mij te pleiten de groote moeite, die ik had om de electroden in die gevallen in homogenen toestand te verkrijgen [Tab. VII, XV]. Experimenteel heb ik mij van de werking der oplossing op de electrode overtuigd bij het salpeterzuur loodoxyde, waarmede ik een opzettelijke proef heb genomen door den gereinigden draad op zich zelf in een geconcentreerde zuivere oplossing van dit zout te dompelen, en eenigszins daarvan de temperatuur te verhoogen. De draad werd daarbij geheel overdekt met een basisch zout, ten minste geloof ik daarvoor het graauwachtig witten neerslag te moeten houden, dat op den draad zich afzette; het loodsuboxyde toch vormt zich

¹⁾ De vermelde theorie komt overeen met die van GROTHUSS aangaande de electrolyse van een zout in 't algemeen; maar dáár kan men den galvanischen stroom, die doorgevoerd wordt, beschouwen als de moleculen eerst de vereischte ligging te geven, terwijl hier juist de galvanische stroom het gevolg daarvan moet zijn.

niet, wanneer lood zich in een zoutoplossing bevindt. Intusschen is het opvallend, dat de stroom zich bij herhaling omkeerde. [Zie Tab. XXIV en XXV.]

Behalve dat men een verklaring dezer stroomen op chemisch gebied kan zoeken, zou men dezelve ook als thermostroomen tusschen de vloeistof en het daarmede in aanraking zijnde metaal kunnen beschouwen, en de warmte zou zich dan slechts onmiddelijk in electriciteit kunnen omzetten, even als dit bij de aanraking van metalen het geval is. Van dit gevoelen was WILD, die, zooals ik reeds vroeger heb gemeld, bij zijn onderzoek aangaande thermostroomen tusschen electrolyten onderling, ook deze zaak in een paar gevallen heeft aangevoerd; namelijk voor zwavelzuur koper en zwavelzuur zink, hoewel slechts met betrekking tot de rigting van den stroom ¹⁾. Zijn toestel komt, wat het beginsel aangaat, overeen met het hier gebezigde; het bestond hoofdzakelijk uit twee glazen buizen, die verticaal in den bodem van een houten bak (die inwendig vernist was) bevestigd waren; aan hun benedeneinden werden zij afgesloten met koperen of zinken dekstukken, naar gelang men koper of zinkzouten onderzocht; zij waren met een galvanometer verbonden. Deze beide benedeneinden waren verder geplaatst in bekerglazen, waarvan het eene, bij deze proeven, met warm water werd gevuld; het andere behield voortdurend zijn temperatuur. Bij kopervitriool werd nu dezelfde rigting van den stroom waargenomen, als hier gevonden is; evenzoo bij zinkvitriool; deze laatste proef is in zooverre merkwaardig, omdat hier de stroom door afkoeling van een gedeelte der oplossing werd te weeg gebragt; ik zal haar daarom uitvoeriger mededeelen.

De geheele toestel werd met de oplossing van sulphas zinci gevuld, en er was een aanvankelijke stroom door he-

¹⁾ Zie pag. 21, § 3. Hoofdstuk I.

terogeniteit aanwezig, die een afwijking op den multiplicator gaf van $+ 9^{\circ}$. Nu werd de vloeistof in de eene buis afgekoeld door in het glas sneeuw te brengen, waardoor aldaar de temperatuur tot $- 2^{\circ}$ C. daalde; in de andere buis bedroeg zij nog $+ 12^{\circ}$ C. (die der omgeving). Daarbij nam de afwijking van de galvanometernaald toe tot 72° . Er werd nu ook in het andere glas sneeuw gedaan; daardoor ging de naald langzamerhand terug en toen de beide electroden gelijke temperatuur hadden, stond zij weder op $+ 9^{\circ}$. Nu werd weder in het eerste glas warm water geschonken, terwijl men het tweede zijn temperatuur liet behouden; daarop week de naald naar de tegenovergestelde zijde uit, en stond bij ongeveer 50° temperatuurverschil op 84° . Volgens een zeer ruwe meting schatte WILD de electromotorische kracht van het stelsel op ten minste $\frac{1}{20}$ van een element van Daniëll, en tien dergelijke thermoelementen zouden bij 100° temperatuurverschil ongeveer daarmede in werking gelijk staan.

Genoemde natuurkundige zegt van deze proef, dat zij bij hem den laatsten twijfel heeft weggenomen; ook mij komt het voor, dat zij wel eenigszins pleit voor den thermoelectrischen oorsprong dezer stroomen, maar zij sluit de verklaring volgens de vroeger gegeven chemische theorie niet uit. Om de zaak in dit opzicht te beslissen moet een krachtiger argument kunnen worden aangevoerd, en de physica wijst daartoe de proef van PELTIER aan, waarvan het beginsel en het verband tot deze onderzoekingen reeds vroeger besproken is [bladz. 14]. Ik had geen gelegenheid dezelve hier toe te passen; buitendien is het de vraag of de temperatuursveranderingen, die wellicht op de plaatsen van aanraking der zoutoplossing en het metaal zouden waar te nemen zijn, indien men het experiment me genoegzaam gevoelige instrumenten nam,

wel uitsluitend als gevolg der proef van PELTIER mogen worden beschouwd. Want men heeft hier met geheel andere omstandigheden te doen als bij vaste lichamen; er moet nu een vrij sterke galvanische stroom door een zoutoplossing worden gevoerd, welke tot electrolytische verschijnsels aan de electroden aanleiding kan geven, die storend kunnen werken op de temperatuur aldaar. Trouwens, zooals reeds vroeger gezegd is, hebben noch DU BOIS REYMOND, noch WILD ¹⁾ deze proef zien gelukken, en zij schijnt dus hier ook tot geen resultaten te zullen leiden.

Ten einde een overzicht te geven van het tot dusver volbrachte onderzoek, zal ik, voor zoover betreft de rigting van den stroom, de verkregen uitkomsten in de volgende tabel zamenvatten, terwijl ik op de plaat een graphische voorstelling heb gemaakt van het verloop der stroomsterkte met de toenemende temperaturen bij enkele zoutoplossingen. Ik heb hiertoe voornamelijk de salpeterzuur- en de cyan kaliumverbindingen gekozen, daar deze eenige bijzonderheden hadden opgeleverd, zooals omkeering van de stroomrigting, enz. De lijnen, die zich boven de horizontale abscissen-as bevinden, hebben betrekking op stroomen, die van de koude naar de verwarmde oplossing vloeijen (*in het toestel*); daar beneden zijn voorgesteld diegenen, welke een omgekeerde rigting hebben. De abscissen duiden aan de intensiteit van den stroom en de daarmede corresponderende ordinaten de overeenkomstige temperatuursverschillen. De cijfers, bij elke lijn geplaatst, wijzen de tabel aan, waartoe zij behoort; in de teekening komt 1° temperatuurverschil met drie millimeters en een afwijking van 4 m. m. van den galvanometer met één millimeter overeen.

¹⁾ Zie Hoofdstuk II, § 2.

METAAL.	ZOUTOPLOSSING.	RIGTING VAN DEN STROOM.	AANMERKINGEN.
Koper	Zwavelzuur koper	K → W	
	Salpeterzuur "	K → W	
	Azijnzuur "	K → W	
	Cyankopercyan.	K → W; W → K	De stroom keerde zich om bij 21° temperatuurverschil.
Zink	Zwavelzuur zink	K → W	
	Salpeterzuur "	K → W	Het zink was zoowel geamalgameerd als niet.
	Azijnzuur "	K → W	
	Chloorzink	K → W	
	Cyanzinkcyan.	K → W; W → K	De stroom keerde zich om bij een temperatuurverschil van 20°.
Kadmium . .	Zwavelzuur kadm.	K → W	
	Salpeterzuur "	K → W	
	Chloorkadmium	K → W	
	Broomkadmium	K → W	De draden waren bij de proeven zoowel geamalgameerd als niet.
Lood	Salpeterzuur lood	W → K; K → W	
	Azijnzuur "	K → W	De stroom keerde zich om bij 21° en later nog eens bij 55° temperatuurverschil.
Zilver	Salpeterzuur zilver	W → K	
	Azijnzuur "	W → K	
	Zwavelzuur "	W → K	
	Cyanzilvercyan.	K → W; W → K	
	Salp. zilv. in cyan.	K → W	De stroom keerde zich om bij 53° temperatuurverschil.
Kwikzilver .	Cyankwik	W → K	
	Cyankwikcyan.	K → W	
Platina . . .	Chloorplatina	K → W	

Ik zal hier ten slotte de resultaten mededeelen van eenige proeven, die ik genomen heb, met zeer verdunde zuren en metalen onder verwarming, daarbij denzelfden weg volgende als bij het onderzoek der zoutoplossingen. Voornamelijk had ik mij daarbij voorgesteld de zaak uit een scheikundig oogpunt na te gaan.

In de eerste plaats heb ik gebezigd gedistilleerd water met eenige druppels zwavelzuur, en gebruikte als electroden geamalgameerd zink, ook hier was zorgvuldig op de homogeniteit der draden acht gegeven; de uitkomsten waren de volgende:

T_k	T_w	ΔT	ΔE	RIGTING VAN DEN STROOM.
17.2	22.1	4.9	3	K → W
17.3	27.9	10.6	7	»
17.4	33.6	16.2	11	»
17.5	38.1	20.6	13	»
17.6	42.8	25.2	18	»
17.9	54.1	36.2	26.5	»
18.0	60.6	42.6	30	»
18.3	64.4	46.1	32.5	»
18.5	68.6	50.1	37	»

Nadat de stroom eenige uren gesloten was geweest, werden de vloeistoffen in beide bekeerglazen afzonderlijk geheel ingedampt op een waterbad, en daarna het residu weder in gedistilleerd water opgelost. Het bleek toen reeds, dat daarvan veel meer aanwezig was in het te voren verwarmde vocht, dan in het andere; want in het eerste was de achterblijvende massa in concentrische lagen op den bodem van het afdampschaltje afgezet; in het tweede daar-

entegen waren slechts sporen van iets dergelijks merkbaar. Bij beiden bleek dezelve te bestaan uit zwavelzuurzink, zooals bewezen werd uit de reactie met zwavelammonium. Vermoedelijk zal de grootere hoeveelheid in het verwarmde bekersglas moeten toegeschreven worden aan locale werking van het verwarmde zuur op de electrode. Nog duidelijker trad zij op den voorgrond bij een overeenkomstige proef met gedistilleerd water en eenig salpeterzuur (20 druppels) en koperdraden. — De waarnemingen zijn in de volgende tabel opgegeven:

T_k	T_w	ΔT	ΔE	RIGTING VAN DEN STROOM.
17.1	22.1	5.0	<i>Sporen</i>	W → K
17.2	27.5	10.3	2	»
17.2	34.0	16.8	4	»
17.3	38.5	21.2	5	»
17.3	44.5	27.2	8.5	»
17.3	51.0	33.7	5.5	»
17.3	54.5	37.2	2	»
17.7	60.5	42.8	2	K → W
17.7	62.5	44.8	16	»
17.7	64.5	46.8	36	»
17.9	67.5	49.6	38	»
17.9	69.3	51.4	19	»
18.4	74.3	55.9	13	»

Nadat gedurende twee achtereenvolgende uren de stroom gesloten was geweest, werden beide vloeistoffen wederom scheikundig onderzocht, elk afzonderlijk. Ik beproefde na eenige indamping de reactie met ammoniak, welke koper aanwees; evenwel was zij in beide vochten niet even sterk en voornamelijk werd de te voren verwarmde vloeistof groen,

het andere blaauw gekleurd. Er moet dus ook hier gedurende het doorgaan van den stroom een koperzout zijn gevormd. Het omkeeren van den stroom kan, òf worden toegeschreven aan de verandering der oppervlakte van de verwarmde electrode tengevolge van plaatselijke scheikundige werking, òf men zou welligt kunnen aannemen, dat er in den aanvang een thermostroom aanwezig was, die bij hogere temperatuur wordt overwonnen door den stroom, die ten gevolge van scheikundige werking ontstaat. Dat er in deze gevallen een thermo-stroom kan aanwezig zijn, schijnt mij ook toe te blijken uit de omstandigheden, die zich bij het volgende experiment voordeden, dat genomen werd met gedistilleerd water en eenige weinige druppels salpeterzuur, met zilverdraden als electroden:

T_k	T_w	ΔT	ΔE	RIGTING VAN DEN STROOM.
18.8	34.0	15.2	<i>Sporen</i>	
18.8	39.5	20.7	2	W → K
18.8	44.5	25.7	3.5	»
18.9	50.0	31.1	6	»
18.9	60.5	41.6	12	»
19.0	66.0	47.0	15	»
19.0	69.5	50.5	17	»

De stroom door heterogeniteit der draden, na afloop der proef, was 4 m. m. in tegenovergestelde rigting als de voorgaande door verwarming, welke gedurende drie uren gesloten was gehouden.

De beide oplossingen werden daarna afzonderlijk geheel ingedampt; de overblijvende vloeistof met ammoniak en een weinig gedistilleerd water behandeld, en toen de reactie

met zoutzuur toegepast. Maar in geen van beide vochten was er eenig spoor van chloorzilver waar te nemen. Zou men dus hier moeten besluiten, dat er geen scheikundige werking had plaats gehad en de waargenomen stroom een thermostroom was? Bekend is toch de zoo uiterst gevoelige reactie, waarover de scheikunde beschikken kan, om het zilver in verbinding aan te wijzen, zoodat men wel verwachten mogt, als scheikundige werking de oorzaak van den stroom is, iets daarvan te kunnen opsporen, nadat hetzelfde gedurende *drie* uren aan de inwerking van het verhitte vocht was blootgesteld, al moge dan ook de affiniteit van het zeer verdunde salpeterzuur tot hetzelfde veel minder zijn dan tot het koper.

Maar van den anderen kant moet men tevens bedenken, hoe uiterst zwakke stroomen door den spiegelgalvanometer nog worden waargenomen, zoodat reeds een combinatie, bestaande uit een zink- en koperdraad, in gedistilleerd water, voldoende is om een stroom te leveren, die een veel sterker afwijking geeft dan het zilver bij verwarming; en het is dus zeer wel mogelijk, dat de gevoeligheid der chemische reactie achter moet staan, om zoo te zeggen, bij de gevoeligheid van het meetinstrument.

§ 3. ONDERZOEK OMTRENT DEN INVLOED DER CONCENTRATIE OP DE ELECTROMOTORISCHE KRACHT BIJ DE AANRAKING VAN METALEN EN ZOUTOPLOSSINGEN.

Bij mijn onderzoek omtrent den invloed der warmte, heb ik, hoewel het daarmede in geen onmiddelijk verband stond, ook bepaald den invloed, die de concentratie uitoefent op de electromotorische kracht bij de aanraking van

metalen en zoutoplossingen. De gelegenheid ontbrak mij echter, door de meerdere uitbreiding, die ik aan het voorgaande gedeelte gegeven heb, ook hier dieper in de zaak door te dringen, zoodat ik mij slechts heb bepaald tot het onderzoeken van de rigting van den stroom bij de vroeger door mij gebezigde zouten.

Reeds bij de eerste nasporingen omtrent het galvanisme, heeft dit punt de aandacht der natuurkundigen tot zich getrokken. Behalve enkele geïsoleerde feiten ¹⁾ is door FARADAY ²⁾ het eerst een systematisch onderzoek geleverd tegelijk met zijn arbeid omtrent den invloed der warmte, die vroeger besproken is. Ook in dit opzigt heeft hij in 't bijzonder geëxperimenteerd met metalen in zuren gedompeld. De methode van onderzoek bestond eenvoudig in het bezigen van een U-vormig omgebogen buis, van welke de beide armen respectivelijk met het geconcentreerde en het verdunde zuur werden gevuld. In beiden dompelden draden van hetzelfde metaal als electroden, waarbij de vroeger vermelde voorzorgen werden in acht genomen. Steeds bezigde men bepaaldelijk verdunde zuren en nimmer water alléén, om de stroomen te voorkomen, die ten gevolge van de verbinding van het zuur met het water konden ontstaan, waarop door BECQUEREL ³⁾ de aandacht is gevestigd. Een overzicht der verkregen resultaten geeft WIEDEMANN in zijn „Lehre vom Galvanismus” Bd. I, p. 78; ik zal dus hier slechts mededeelen, wat in verband tot mijn onderzoekingen staat.

Hij vond dat bij koper, zilver, lood, kadmium en zink in salpeterzuur de stroom, in het element, van het minder

¹⁾ WALKER, Pogg. Ann. Bd. IV. S. 321.

²⁾ FARADAY, Exp. Res. Ser. XXVII. § 1975 et seq.

³⁾ BECQUEREL, Traité d'Electricité, II, p. 81.

geconcentreerde naar het sterkere ging; bij zilver had dikwijls een omkeering in de stroomrigting plaats. Met zwavelzuur vond hij bij het koper dezelfde rigting van den stroom als de zoo even vermelde, maar bij zilver, kadmium en zink, verkreeg hij geen resultaten; lood gaf een stroom die van de sterker naar de minder sterk geconcentreerde liep. Met zoutzuur nam hij met zilver, koper, lood, kadmium en zink, stroomen waar, die gerigt waren van het geconcentreerde naar het verdunde zuur, alleen bij platina was de werking nul of ten minste zeer zwak. Het verdunde salpeterzuur bestond uit één deel zuur op twee deelen water, de beide andere zuren waren in den eenen arm verdund door het bijvoegen van eenig water. Veel minder uitvoerig is hetgeen bekend geworden is omtrent dit-zelfde onderwerp bij zoutoplossingen. Daartoe behooren in de eerste plaats eenige merkwaardige feiten, reeds in 1808 door BUCHOLZ geconstateerd ¹⁾. Bij een oplossing, hetzij van salpeterzuur koper of zilver, hetzij van chloorzink of azijnzuur lood, werd water gevoegd, zoodanig dat het zich niet terstond met de oplossing vermengde. Er werd daarna respectivelijk een koper-, zilver-, zink- of looddraad in gebragt, die verticaal door het water tot in de zoutoplossing ging. Daardoor ontstond nu een stroom, welke van het gedeelte van den draad, dat zich in het water bevond, door hetzelfde en de oplossing naar het gedeelte van den in haar gedompelden draad vloeide, en waardoor op deze het metaal uit de vloeistof werd afgezet. Deze proef gelukte ook, wanneer slechts het bovenste gedeelte der oplossing minder geconcentreerd was dan beneden. Tot deze categorie van stroomen kan men ook die rekenen, welke waargenomen zijn bij het oplossen van

¹⁾ Gehlens Journal d. Chemie u. Physik. Bd. V p. 127.

zouten in water. — BECQUEREL heeft dienaangaande reeds in 1823 onderzoekingen bekend gemaakt ¹⁾ omtrent wier geldigheid echter bij latere natuurkundigen twijfel is ontstaan ²⁾. Ook WULLNER heeft in 1859 deze stroomen onderzocht en verkreeg daarbij tot resultaat, dat bij zure zouten de stroom van het minder naar het sterker geconcentreerde vocht loopt, bij de neutrale en basische zouten daarentegen in omgekeerde rigting. Bij zijn methode werd de zoutoplossing met het water in aanraking gesteld door middel van membranes; dit was bij mij niet het geval.

Ik heb voor deze proeven hetzelfde toestel aangewend als bij de verwarming; namelijk de beide bekeerglazen met den hevel; daarbij steeds gebruikende de electroden van het metaal, welks zout gebezigd werd. Zoo bijv. bij kopersvitriool werden twee koperdraden eerst op homogeniteit onderzocht door deze in de bekeerglazen te plaatsen, als beide nog met een even sterk geconcentreerde oplossing gevuld waren. Zoodra deze verkregen was, werd de gemeenschap tusschen beide vloeistoffen verbroken en in het eene vat met behulp eener pipette, waarvan het uiteinde langzaam door de vloeistof werd bewogen, water ingevoerd. Daarna werden beide glazen weder verbonden, en er bestond nu geen reden voor de aanwezigheid van een stroom door ongelijktijdige indompeling; men kon dus de afwijking van de naald beschouwen als te weeg gebracht door den stroom,

¹⁾ BECQUEREL, Annales de chim. et de physique, T. XXIV. 1823. — Aldaar zegt hij: „Les sels neutres en se dissolvant donnent en général des effets peu marqués, qui indiquent cependant que la solution la plus saturée joue le rôle d'acide par rapport à celle qui ne l'est pas. Mais pour peu qu'ils soient acides ou alcalins leurs effets rentrent dans ceux qui ont lieu dans la dissolution des acides et des alcalis dans l'eau.“

²⁾ WILD, o. a. in zijn meer genoemde verhandeling in Pogg. Ann. Bd. 103. S. 371.

die ten gevolge van verschil in concentratie tot stand kwam. Intusschen werd elke waarneming herhaald en telkens de stroom geruimen tijd gesloten gehouden.

Ik zal nu mijn verkregen uitkomsten mededeelen, waaromtrent ik in 't algemeen bemerk, dat de daarbij gevoegde uitslagen van de magneetnaald in vele gevallen bewijzen, dat deze stroomen in vergelijking met die door verwarming teweeg gebragt, toch vrij merkbaar zijn. Bij enkelen daarentegen waren zelfs met uitsluiting van den weerstand van den inductieklos, (hetgeen ik aangewezen heb door de letters z. i.) slechts sporen eener afwijking waar te nemen.

De stroom gaat van de minder naar de sterker geconcentreerde oplossing bij:

{	Salpeterzuur koper	[10 m. m.]
{	Zwavelzuur	" [91 m. m.]
{	Azijnzuur	" [sporen. z. i.]
{	Zwavelzuur zink	[17 m. m., verdunning $\frac{1}{3}$]
{	Azijnzuur	" [12 m. m., verdunning $\frac{1}{3}$]
{	Chloorzink	[53 m. m., verdunning $\frac{1}{4}$]
{	Salpeterzuur lood	[22 m. m., verdunning $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{5}$]
{	Azijnzuur	" [sporen]
{	Zwavelzuur kadmium	[28 m. m.]
{	Salpeterzuur	" [100 m. m.]
{	Chloorkadmium	[17 m. m.]
{	Broomkadmium	[37 m. m.]
{	Salpeterzuur zilver	[14 m. m., verdunning $\frac{1}{6}$ à $\frac{1}{10}$]
{	Azijnzuur	"
{	Zwavelzuur	" [1 m. m., z. i.]
{	Cyankwik	[2 à 3 m. m., z. i.]
{	Chloorplatina	[3 m. m., verdunning $\frac{1}{4}$]

De stroom gaat van de sterker naar de minder sterk geconcentreerde oplossing bij:

{	Cyankoper cyankalium	[80 m. m., verdunning $\frac{1}{5}$]
	Cyanzink cyankalium	[80 m. m., verdunning $\frac{1}{4}$]
	Cyaanzilver cyankalium	[28 m. m., verdunning $\frac{1}{4}$]
	Salp. zilver in cyankal.	[70 m. m., verdunning $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$]
	Cyaankwik cyankalium	[35 m. m., verdunning $\frac{1}{2}$]

Het blijkt uit deze resultaten, dat bij de enkelvoudige zouten de stroom gerigt is van de verdunde naar de geconcentreerde oplossing, daarentegen bij de cyankalium zouten juist in tegenovergestelden zin. Moeijelijk is de oorzaak hiervan op te geven, even als in 't algemeen, van het ontstaan der stroomen op deze wijze. Want de verklaring, dat de electromotorische krachten, welke bij de aanraking van de zoutoplossing met de electroden aan beide zijden aanwezig zijn, zich niet meer wederkeerig in evenwigt houden, als ter wederzijde de concentratie der oplossing verschillend is, kan slechts een omschrijving van hetgeen waargenomen is, worden genoemd.

Minder waarschijnlijk komt het mij ook voor, dat hier in een galvanischen stroom wordt omgezet arbeidsvermogen, dat geleverd wordt door de diffusie der zoutmoleculen van het sterker geconcentreerde naar het verdunde gedeelte, want dan zou de rigting van den stroom dezelfde moeten zijn bij al de zouten. Ook moet ik in dit opzigt hierbij voegen, dat ik bij velen der gebezigde zouten platinadraden, die vooraf zorgvuldig op homogeniteit waren onderzocht, als electroden heb gebruikt, maar alsdan heb ik nimmer een spoor van afwijking op den galvanometer kunnen bespeuren, zelfs niet in die gevallen, waarin, zooals bij de oplossing van het salpeterzuurzilver in cyankalium, de concentratiestroom zeer

sterk was; en dan nog werd de weerstand der inductieklos weggelaten.

BECQUEREL heeft zijn analoge proeven juist met platina-electroden genomen, hetgeen dus strijdig is met hetgeen ik bevonden heb; maar hij zegt ook dat de waargenomen uitwerkselen zeer gering zijn; welligt vloeiden zij dus bij hem slechts uit heterogeniteit der draden voort. FARADAY heeft bij zijn overeenkomstige onderzoekingen, (die ik straks vermeld heb) de stroomen, door verschil in concentratie ontstaan, beschouwd als een gevolg der gewijzigde scheikundige werking aan beide plaatsen van aanraking tusschen het metaal en het zuur; hij kon dit met des te meer reden doen, dewijl zij reeds te voren aanwezig was ¹).

Hier evenwel, bij mijn proeven, ofschoon de verhouding der platinaelectroden schijnt te bewijzen, dat de draad, welke in de zoutoplossing dompelt, een bepaalde rol daarbij vervult, kan ik moeilijk er toe besluiten, een dergelijke scheikundige werking aan te nemen, en wel omdat de scheikunde haar tusschen een metaal en de corresponderende zoutoplossing, zonder temperatuursverhooging, tot dusver niet heeft aangetoond. — Veeleer is men dus genoodzaakt ook hier zich slechts te bepalen tot het constateren van feiten, die in zulk innig verband staan tot de eigenschappen der scheikundige verbindingen, dat hun verklaring aan de uitbreiding van onze kennis op dit gebied moet voorbehouden blijven.

. ¹) Opmerkelijk is het dat de zoogenaamde edele metalen als palladium, goud, platina zoowel in zoutzuur als in een oplossing van kaliloog, bij verschil in concentratie geen stroom veroorzaakten; dit ondersteund het gevoelen van FARADAY.

STELLINGEN.

I.

Teregt zegt BUFFON: "Rassemblons des faits pour nous donner des idées."

II.

Onjuist is de definitie gegeven door WÜLLNER [Lehrb. der Exp. Phys. Bd. I. p. 4]: "Ein physikalisches Gesetz ist eine mathematische Beziehung zwischen veränderlichen Grössen."

III.

Ook minder juist de uitspraak van ST. CLAIRE DEVILLE:

"Il faut admettre les théories sans y croire. Les progrès de la science consistent à les détruire ou au moins à les modifier chaque jour."

IV.

De temperatuur van het kookpunt van sommige metalen door DEVILLE en TROOST bepaald, verdient meer vertrouwen, dan die, welke BECQUEREL daarvoor gevonden heeft.

V.

De specifieke warmte der lichamen gemeten in hun vasten of vloeibaren toestand, moet niet bij de bepaling hunner atoomgewigten in aanmerking komen; alleen die, welke bepaald is in den gasvormigen toestand.

VI.

Ten onregte schrijft GROVE het warm worden van week ijzer, als men hetzelfde magnetisch maakt en omgekeerd, toe aan de onderlinge wrijving der moleculen van het ijzer.

VII.

Het is niet bewezen dat bij de electrolyse van zoutoplossingen, het water onmiddelijk door den galvanischen stroom wordt ontleed.

VIII.

GRAHAM heeft geen voldoende reden om aan te nemen, dat een caoutchouc membrane de gassen slechts doorlaat ten gevolge van een endosmotisch proces.

IX.

De proeven door BUNSEN genomen, ten einde de geldigheid der wet van de snelheid van diffusie der gassen te

onderzoeken, kunnen omtrent haar juistheid geen uitspraak doen.

X.

Het electrisch licht in vuurtorens kan op het tegenwoordig standpunt der wetenschap de gebruikelijke methode van kustverlichting niet onvoorwaardelijk vervangen.

XI.

De theorie van FAYE aangaande de constitutie der zon bewijst slechts, dat het nog ontijdig is, om daarover uitspraak te doen.

XII.

De methode door ARAGO voorgesteld om de veranderingen in het voorkomen der nevelvlekken aan te toonen, kan tot geen resultaten hebben geleid, welke vertrouwen verdienen.

XIII.

De hypothese van LAPLACE betrekkelijk de vorming van het wereldstelsel heeft door de jongste onderzoekingen, met behulp der spectraal-analyse volbragt nieuwe waarde verkregen.

XIV.

De theorie door DUMAS van de kunstmatige bereiding der soda gegeven (methode van LEBLANC), is gevallen.

XV.

De scheikunde geeft nog geen reagens aan, om met voldoende zekerheid, de aanwezigheid van ozone in den dampkring aan te wijzen.

XVI.

Diamant, zooals zij in de natuur wordt aangetroffen, is meer dan waarschijnlijk niet gekristalliseerd uit koolstof in den gesmolten toestand.

XVII.

De vorming van petroleum in den aardbodem uit anorganische stoffen is niet onwaarschijnlijk.

XVIII.

Het standpunt dat de bestrijders der *generatio spontanea* hebben ingenomen, wordt zeer juist geschetst door LAUGEL, (La Vie) met de woorden:

„L'oeuvre de ceux qui la combattent est purement négative. „Partout où naissent des êtres nouveaux on me fait voir des „germes antérieurs, mais cette observation ne démontre pas „l'impossibilité absolue de la génération spontanée. L'homme „ne peut faire la synthèse de sa vie; il n'en résulte pas que „la vie ne soit pas une synthèse.”

XIX.

Het water wordt in de planten waarschijnlijk als zoodanig ontleed.

XX.

De keuze, die de planten schijnen te doen bij het opnemen van anorganische stoffen uit den bodem, kan door de ons bekende natuurkrachten verklaard worden.

XXI.

De stikstof wordt door de planten ook uit den atmosfeer getrokken.

XXII.

„Ontwikkeling van den geest, het hoogste doel van de beoefening der wiskunde” is een uitspraak, waarmede ik mij niet kan vereenigen.

XXIII.

De zinspreuk: „*Mathesis scientiarum genitrix*” bevat een onwaarheid.

XXIV.

De verplichting om een Academisch proefschrift te schrijven behoort ook bij een nieuwe regeling van het hooger onderwijs, in 't bijzonder voor hen, die den doctoralen graad in de wis- en natuurkunde wenschen te verkrijgen, behouden te blijven.

VI

XX

The first of the three subjects to which I refer is the
question of the relative value of the various
methods of instruction which have been proposed.

XXI

The second of the three subjects to which I refer is the
question of the relative value of the various
methods of instruction which have been proposed.

XXII

The third of the three subjects to which I refer is the
question of the relative value of the various
methods of instruction which have been proposed.

XXIII

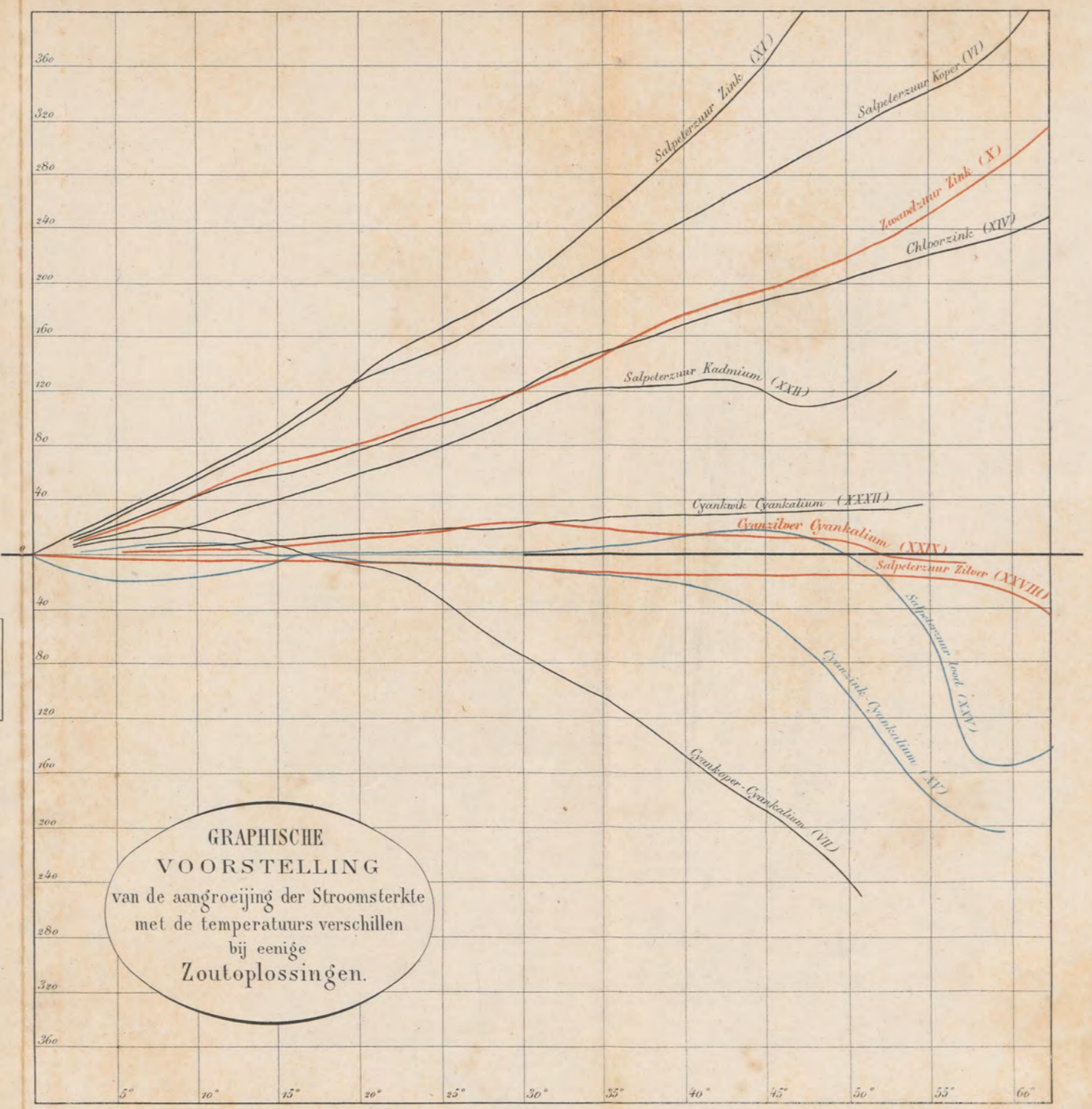
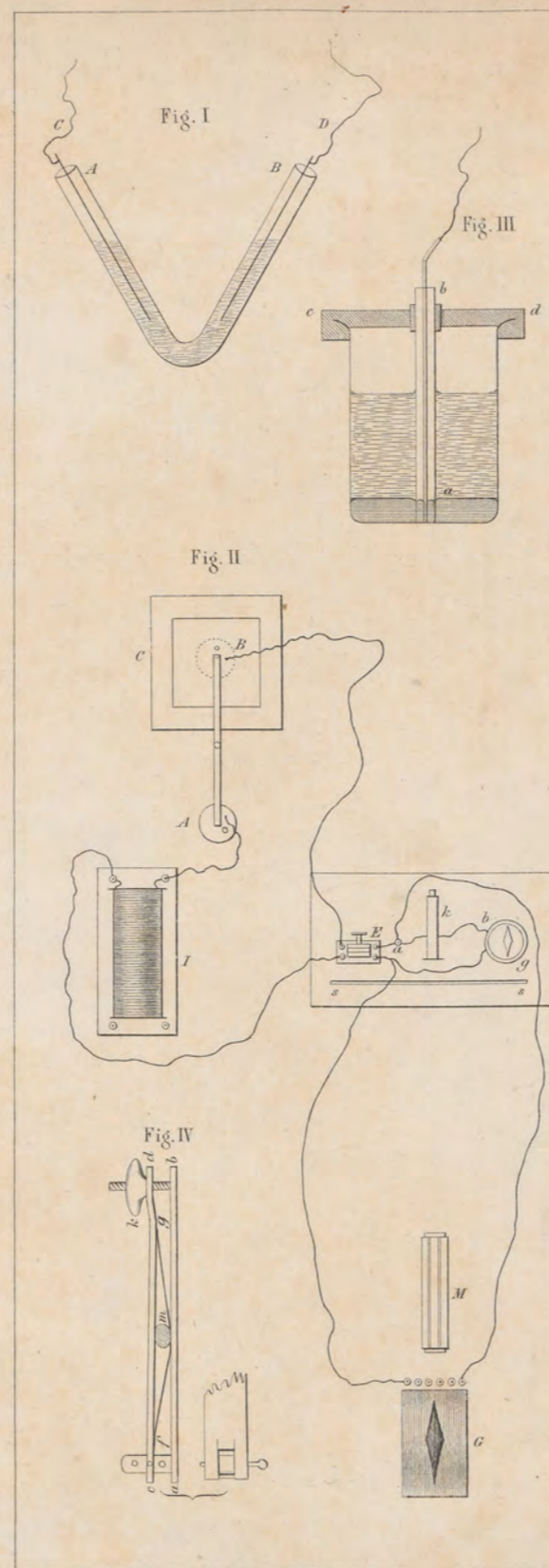
The fourth of the three subjects to which I refer is the
question of the relative value of the various
methods of instruction which have been proposed.

XXIV

The fifth of the three subjects to which I refer is the
question of the relative value of the various
methods of instruction which have been proposed.

XXV

The sixth of the three subjects to which I refer is the
question of the relative value of the various
methods of instruction which have been proposed.



GRAPHISCHE
VOORSTELLING
van de aangroeiing der Stroomsterkte
met de temperatuurs verschillen
bij eenige
Zoutoplossingen.

