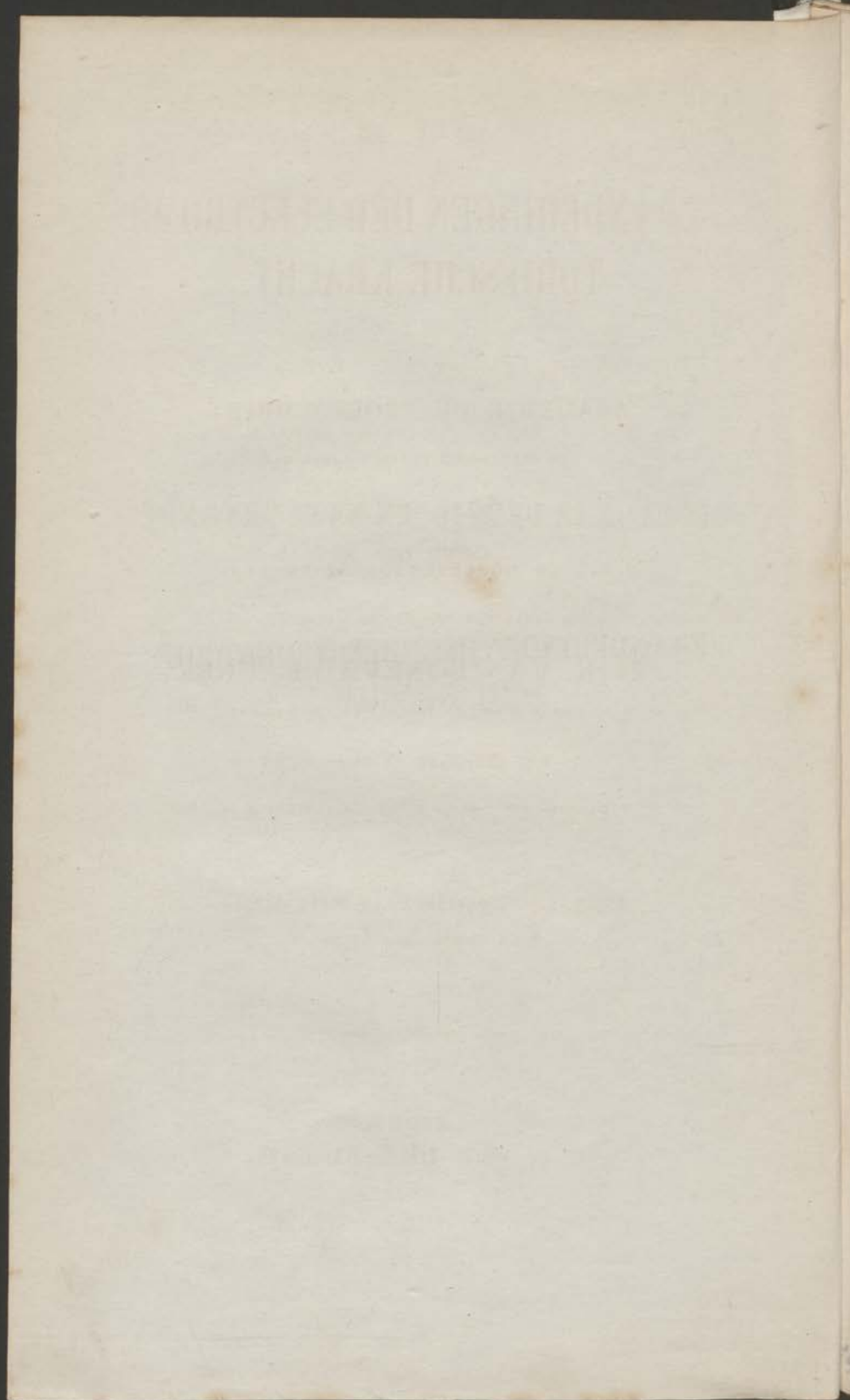


OVER DE

VERANDERINGEN DER ELECTROMOTORIE-
SCHE KRACHT.



OVER DE
**VERANDERINGEN DER ELECTROMO-
 TORIESCHE KRACHT.**

ACADEMIESCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

MR. R. VAN BONEVAL FAURE,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

OP WOENSDAG DEN 28^{sten} JUNIJ 1865, DES NAMIDDAGS TE 3 URE,

DOOR

JAN LEENDERT HOORWEG,

VAN KRIMPEN AAN DE LEK.

LEIDEN,
 S. C. VAN DOESBURGH.
 1865.



1870

VERHANDELINGEN DER VEREENIGDE
NEDERLANDSCHE ACADEMIE VAN WETENSCHAPPEN

DEEL 11

DEEL 11

DEEL 11

DEEL 11

DEEL 11



DEEL 11

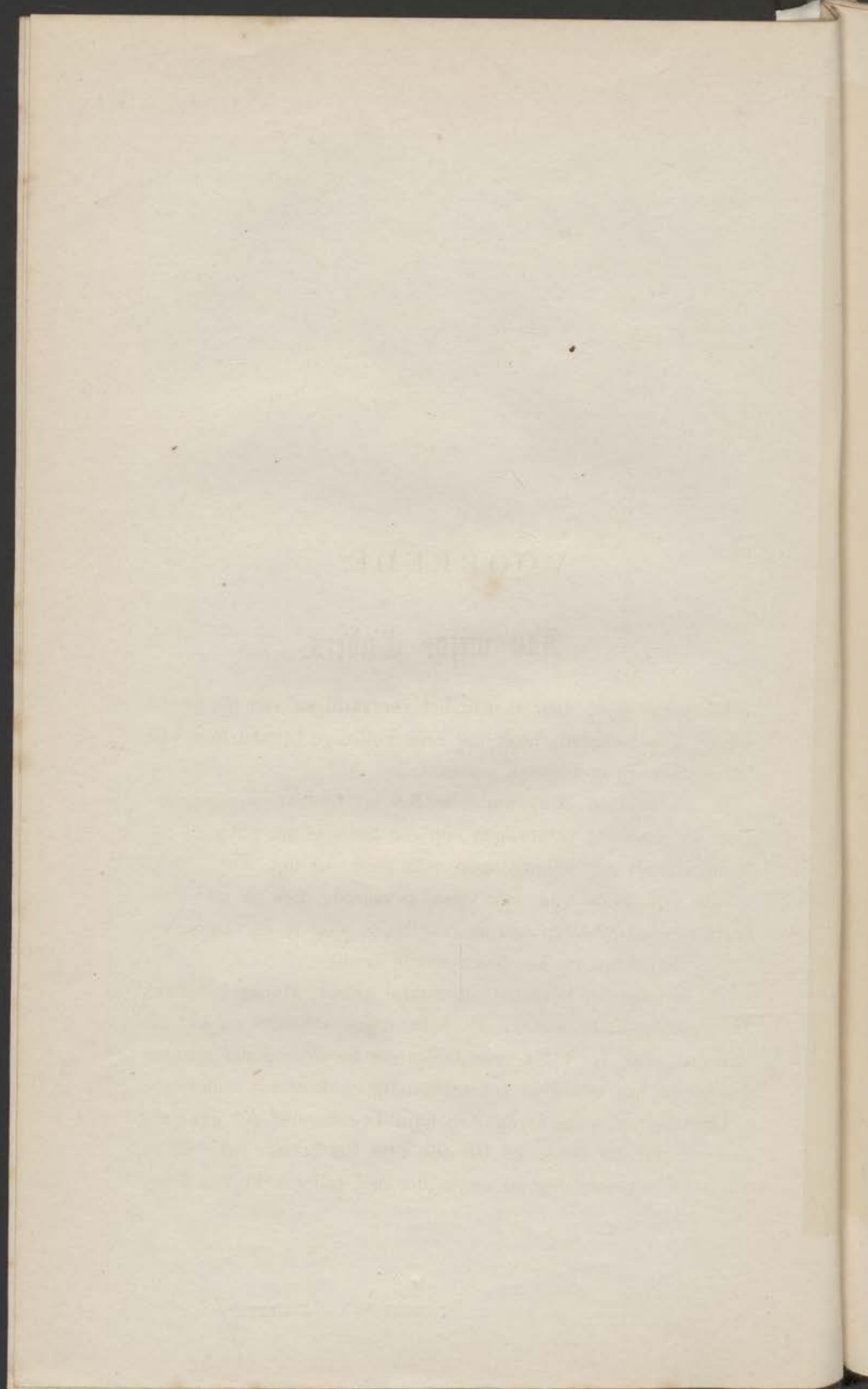
DEEL 11

DEEL 11

DEEL 11

DEEL 11

Aan mijne Ouders.



VOORREDE.

De korte tijd, dien ik aan het vervaardigen van dit proefschrift kon besteden, heeft mij eene volledige behandeling van het onderwerp onmogelijk gemaakt.

Ik zal voldaan zijn, wanneer het mij gelukt is, eenigzins meer de aandacht te vestigen, op een gedeelte der physica, dat bijna nog als een onontgonnen veld voor ons ligt.

Aan het einde van mijn taak genaderd, denk ik met weemoed aan het scheiden van de Academie, waar ik de wetenschap leerde liefhebben en het leven leerde kennen.

Tot het eerste, hebt Gij mij vooral geleid, Hooggel. RIJKE, Hooggeschatte Promotor. Gij hebt mijne schreden gericht op het pad, dat voert tot eene rationeele beoefening der natuurkunde en mij opgewekt tot zelfstandig en kritiesch onderzoek.

Ontvang mijn dank, dat Gij mijn Leermeester zijt geweest, maar vooral daarvoor, dat Gij ook mijn Beschermer hebt willen zijn, die mij voortdurend omringdet met tallooze blijken Uwer

toegenegenheid en mij nooit Uw raad onthieldt, dien ik zoo dikwijls behoefte en zoo zeer op prijs stel. Mijn streven zal zijn, om U te toonen, dat mijne dankbaarheid even groot is, als Uwe welwillendheid, die mij ze inboezemde!

Ook Gij, Hooggel. VERDAM en KAISER, hebt beide ruime aanspraak op mijne innige dankbaarheid. Ook gij hebt mij met belangstelling geleid naar den weg der wetenschap, ook Uwe raad lichtte mij dikwijls voor op mijn pad, ook van U heb ik vele bewijzen van welwillendheid ondervonden. Weest verzekerd, dat die nooit uit mijn geheugen zullen gewischt worden.

U, Hooggel. H.H. VAN DER HOEVEN, VAN DER BOON MESCH, SURINGAR en BIERENS DE HAAN, breng ik openlijk mijn dank voor de mededeeling Uwer geleerdheid en Uwer ervaring, voor de welwillendheid, die ook Gij mij niet onthield, voor de belangstelling, die ook Gij mij hebt betoond!

Gretig grijp ik hier de gelegenheid aan, om ook U, Zeer

Geleerde VAN CALKER, mijne erkentelijkheid te betuigen voor de vele kostbare hulp, die Gij niet schroomdet, mij, bij het nemen mijner proeven, te verleen. Liefde tot de wetenschap bracht u er toe, om in mijne proeven belang te stellen; gelukkig zou ik zijn, als ik mocht hopen, dat eenige vriendschap voor mij zelven U naderhand aanleiding gaf, om mij verder Uw raad te schenken en om mij te ondersteunen, waar mijne zwakke krachten te kort schoten!

Evenmin kan ik U hier vergeten, Zeer Geleerde LEVOIR, die, in Uwe vroegere betrekking, zoo dikwijls mijne werkzaamheden bestuurde en die zoo dikwijls mij ter hulpe kwam met de scheppende kracht Uwer praktiesche kennis. Moge de werkring, waarin Gij nu geplaatst zijt, U evenveel stof tot voldoening geven, als de vorige; moge zij vooral U uwe vroegere leerlingen niet doen vergeten!

En eindelijk wend ik mij tot U, mijne vrienden! Uwe vriend-

schap heeft mijn studententijd gemaakt tot een tijd van geluk en van genot, die altijd teekenen zal in mijn leven.

Ontvangt mijn dank daarvoor; ontnemt mij, bid ik u, uwe vriendschap niet, nu het lot ons scheidt, en, wanneer Gij in gedachten teruggaat naar de dagen van weleer, herdenkt dan ook een oogenblik den vriend, die U verliet, maar die U zeker niet zal vergeten!

INHOUD.

EERSTE HOOFDSTUK.

	Bladz.
Inleiding	1.

TWEEDE HOOFDSTUK.

Over de polarisatie in de elementen	21.
---	-----

DERDE HOOFDSTUK.

Over de veranderingen die de poolplaten door het contact met de vloeistoffen ondergaan	51.
--	-----

INHOUD.

VIERDE HOOFDSTUK.

	Bladz.
Invloed van warmte en licht.....	81.

VIJFDE HOOFDSTUK.

Invloed der heterogeniteit van de draden en der concentratie van de vloeistoffen	106.
Stellingen	113.

ERRATUM.

In Stelling VIII staat: afstand, lees: weg.

EERSTE HOOFDSTUK.

INLEIDING.

Het onderwerp van dit proefschrift brengt mede, dat ik vooraf in eene korte beschouwing tred, van het wezen der electromotorische kracht en van de verschillende methoden, die, ter bepaling daarvan, zijn aangewend of aanbevolen.

De naam zelve duidt aan, dat men onder electromotorische kracht verstaan moet, de oorzaak van den electrischen stroom, die in de galvanische cellen wordt opgewekt.

Over het wezen dier kracht liepen de meeningen der natuurkundigen eertijds zeer uiteen ¹⁾, en het is er nog ver van af, dat zelfs heden daaromtrent eene volkomene gelijkvormigheid van meeningen heerscht.

¹⁾ Zie GEHLERTS Physikalisches Wörterbuch.

De oorzaak hiervan is niet ver te zoeken.

De contact-theorie, zooals die door VOLTA is opgesteld, bleek later in strijd te zijn met de wet van het behoud van arbeidsvermogen, waarvan de juistheid na de onderzoekingen van JOULE, HELMHOLTZ, FAYRE EN SILBERMANN, BOSSCHA EN ANDEREN onbetwistbaar is.

De chemische theorie, door RITTER voorgesteld en later door de meest beroemde physici, zooals BECQUEREL, FARADAY EN DE LA RIVE, uitgewerkt en door talloze proefnemingen bevestigd, scheen alzoo alleen het veld behouden te hebben en de eenige ware te zijn.

Maar hoe gemakkelijk deze theorie ook het ontstaan verklaart van de stroomen in de gewone elementen, in andere gevallen bleek zij niet voldoende te zijn; hare verklaring daarvan moest ten minste aan velen gezocht en gedwongen voorkomen. Dit had ten gevolge, dat sommige natuurkundigen, zooals BUFF EN MARTENS, meenende, dat de wet van het behoud van arbeidsvermogen aan de proeven moest onderworpen zijn en niet omgekeerd; dat de ervaring de hoogste autoriteit is, zich nog vasthielden aan de oude contact-theorie en die door belangrijke proeven trachtten te verdedigen.

De wijze waarop FARADAY EN VOORAL DE LA RIVE deze proeven poogden te verklaren volgens de chemische theorie, is zinrijk en vernuftig te noemen, maar kon

niet ieder bevredigen, strekte in allen gevalle niet, om van de waarheid dezer theorie te overtuigen.

Zoo komt het, dat eenige physici de ontwikkeling van electriciteit door eenvoudig contact, voor niet geheel onmogelijk houden en de chemische theorie in eenige gevallen voor onvoldoende verklaren. Den voornaamsten grond hunner meening vinden zij in de ontwikkeling van electriciteit door de vereeniging van 1 metaal en 1 vloeistof b. v. zooals BUFF met zijn condensator vond, door platina en zuiver water, tusschen welke geen scheikundige werking bekend is.

Intusschen, aan de wet van het behoud van arbeidsvermogen moet voldaan worden en het is achteruitgang te noemen, als men een theorie vasthoudt, die daarmede stellig in tegenspraak is. Maar dit sluit niet in zich, dat scheikundige werking de eenige oorzaak zou zijn van den galvanischen stroom. Daar, waar scheikundige werking duidelijk plaats grijpt, moet zij ook als de oorzaak worden aangemerkt en wordt de electromotorische kracht de scheikundige affiniteit; maar, zoo b. v. in het geval van platina en water, geen scheikundige werking zichtbaar is, kan eene andere kracht voorhanden zijn, die als electromotor optreedt. De wet van het krachtsbehoud bewijst volstrekt niet de algemeen-geldigheid van de chemische theorie; zij zegt alleen, dat voor het gewonnen arbeidsvermogen eene gelijke hoeveelheid moet zijn verbruikt geworden.

Hoe eenvoudig dit ook uit meergenoemde wet volgt, schijnt het toch nog niet veel de aandacht getrokken te hebben, en, voor zoover ik weet, heeft men nooit nog eene andere werking dan de chemische als oorzaak der galvanische stroomen opgegeven. Eene andere werking is echter niet ondenkbaar, en zou in sommige gevallen een sleutel kunnen geven tot ontsluiting van het geheim der proeven, die voor de aanhangers van de contact-theorie een wapen zijn.

PELTIER b. v. heeft een condensator geladen, waarvan de eene plaat van goud, de andere van platina was, terwijl beide platen verbonden waren door een geïsoleerden platina-draad. DE LA RIVE schrijft dit verschijnsel toe aan de scheikundige werking der zuurstof van de lucht, die door het platina op zijne oppervlakte wordt verdicht. Daar beide metalen, goud en platina echter zeer weinig affiniteit tot de zuurstof bezitten, is de ontwikkeling van electriciteit moeilijk aan die oorzaak toe te schrijven. Maar niets verhindert ons, om juist in dat condenseerend vermogen van het platina op de zuurstof, de oorzaak der ontwikkeling van electriciteit te zoeken. Bij dat condenseeren der zuurstof wordt eene hoeveelheid arbeid verbruikt, die weder onder een anderen vorm, waarom niet in den vorm van electriciteit, moet optreden. Op deze wijze wordt, mijns inziens, veel van het wonderbaarlijke weggenomen, dat in de genoemde proef is gelegen en niet door DE LA RIVE weggenomen was.

Na de proeven van JAMIN met zijn interferentie-toestel ¹⁾ is het eenigszins waarschijnlijk geworden, dat bijna alle metalen in water en andere vloeistoffen oplossen. JAMIN heeft, in zijn toestel, verplaatsing der strepen waargenomen, bij het dompelen van platen zink, lood en ijzer in het water, dat op den weg der lichtstralen was geplaatst. Met het toestel van JAMIN, dat hier op het physisch kabinet voorhanden is, heb ik zelf eene dergelijke verplaatsing der strepen opgemerkt door platen lood en koper. Hier worden de metaaldeeltjes voortdurend door de vloeistof opgelost; hier wordt dus ook arbeid verricht en ook deze verrichte arbeid kan in den vorm van electriciteit weder optreden. Zoo zouden wij eene eenvoudige verklaring gevonden hebben van de vermelde proef van BUFF, in het oplossen van het platina in het water. Ieder zal toegeven, dat deze verklaring het in eenvoudigheid en natuurlijkheid wint van die van DE LA RIVE, die ook hier weder de werking der gecondenseerde zuurstof te hulp roept. Later hoop ik te kunnen aantonen, dat de verklaring van DE LA RIVE ook tegen de ervaring strijdt.

Intusschen, ik geef deze hypothese met alle voorbehoud, want nadere en meer volledige proeven moeten uitmaken, of de verplaatsing der strepen in het genoemde geval niet aan de verkoeling van het wa-

¹⁾ Ann. de chemie et de physique, 3 Serie T. 52 et 59.

ter door de metalen, maar wel degelijk aan de oplossing er van moet worden toegeschreven.

Het moge denkbaar zijn, dat soms andere werkingen de oorzaak zijn van de ontwikkeling van electriciteit, stellig is in verreweg de meeste gevallen, de reden in chemische werking te zoeken. De electromotorische kracht is dan identiek met de nog geheimzinnige chemische affiniteit.

Deze doet, op een of andere wijze, een galvanischen stroom ontstaan waarvan de intensiteit, volgens de wet van OHM, van haar en van den weerstand afhangt.

De galvanische stroom wordt, in den keten, in warmte omgezet, welke warmte, op hare beurt, weder over kan gaan tot anderen arbeid en zoo kan dienen tot ontleding van vloeistoffen, tot het draaien van den magneetnaald, tot het verrichten ook van anderen mechanischen arbeid. De proeven van FAVRE en SILBERMANN en die van JOULE hebben aangetoond, dat hier de wet van het behoud van arbeidsvermogen nauwkeurig bevestigd wordt en dat dus de hoeveelheid warmte, die in den geheelen keten voorhanden is, volkomen gelijk is aan die, welke de chemische werkingen in het element zoude ontwikkelen, als zij zonder galvanische verbinding hadden plaats gegrepen.

De snelheid, eindelijk, waarmede de ontleding plaats grijpt, wordt geheel bepaald door de wet van FARADAY, die zegt, dat de hoeveelheid stof, in de

Voor constante elementen wordt die kracht alleen gemeten door het aldus omschreven arbeids-aequivalent van al de scheikundige reactiën, dat men noemt het electro-dynamisch aequivalent.

Evenzoo moet ook de warmte, door de scheikundige werking ontstaan, daaraan evenredig zijn. Noemt men dus a het aantal warmte-eenheden, dat bij de eenheid van stroomsterkte, door die reactien voortgebracht wordt, dan is de hoeveelheid warmte in het geheel, gedurende de secunde ontwikkeld:

$$ia \dots \dots (2)$$

Maar volgens de in den text genoemde proeven van FAYRE en SILBERMANN, is de warmte, door de scheikundige werking ontstaan, juist gelijk die, welke in denzelfden tijd in den keten wordt ontwikkeld, dus hebben wij:

$$W = A i^2 r = ia,$$

waaruit gemakkelijk volgt

$$ir = \frac{a}{A}$$

of daar, volgens de wet van OHM, $ir = e$, de electromotorische kracht van den keten is, wordt

$$e = \frac{a}{A}$$

Daar A het warmte-aequivalent der arbeidseenheid en $\frac{1}{A}$ dus het arbeidsaegu. der warmte-eenheid voorstelt, wordt door deze formule juist het bedoelde theorema van THOMSON uitgedrukt.

Om na te gaan in welke eenheden hier de stroomsterkte is uitgedrukt, stellen wij in (1) de intensiteit en den weêrstand gelijk de eenheid, dan wordt $W = A$; hetgeen uitdrukt, dat de verwarming door de eenheid van stroomsterkte en de eenheid van weêrstand gedurende 1 sec. ontwikkeld, juist gelijk is aan het warmte-aequivalent der door ons aangenomen arbeids-eenheid van $\frac{1}{100000000}$ elponden. Uit de beschouwingen van THOMSON (Phil. Mag. Serie 4. T. II. pag. 557) volgt onmiddellijk, dat dit geval juist optreedt wanneer, zoowel intensiteit als weêrstand en zoo ook electromotorische kracht in Webersche eenheden zijn uitgedrukt. Vergelijk hiermede Dr. BOSSCHA's betoog in Pogg. Ann. Bd. 101 S. 518.

Het electro-thermisch aequivalent, waarvan de beteekenis nu van zelf duidelijk is, is voor verscheidene verbindingen door FAVRE EN SILBERMANN bepaald, zoodat men daaruit de theoretische waarde van de electromotorische kracht van verscheidene soorten van elementen kan bepalen. Voor een element van DANIELL b. v. is de electromotorische kracht gelijk het electro-dynamisch aequivalent van de ontleding van sulphas zinci, verminderd met hetzelfde aequivalent voor de ontleding van sulphas cupri. Volgens de thermische proeven van FAVRE EN SILBERMANN is dus de theoretische waarde van de electromotorische kracht van het Daniellsche element $= 0,02419 \times 423,5$ arbeids-eenheden.

De heer BOSSCHA heeft die kracht door zijne proeven ook in absolute maat bepaald en vond $0,02468 \times 423,5$ arbeids-eenheden.

Uit de vorige beschouwingen blijkt, dat de electromotorische kracht van al die elementen dezelfde moet zijn, waarin dezelfde ontledingen plaats grijpen. De onderzoekingen van Dr. BOSSCHA ¹⁾ hebben echter juist het tegendeel geleerd, maar tegelijk heeft deze natuurkundige zich beijverd, om eene verklaring van deze schijnbare tegenspraak te geven. Hij vindt deze in de polarisatie, die in alle elementen meer of min optreedt en waarvan de intensteit, onder anderen ook afhangt van den aard der poolplaten.

¹⁾ Poggend. Annalen Bd. 103. S. 502.

Deze polarisatie zullen wij later meer breedvoerig nagaan en zal een tamelijk groot deel van onze beschouwing uitmaken.

De electromotorische kracht wordt geheel bepaald door de chemische werkingen, die in het element plaats grijpen en dus zullen alle veranderingen, die den aard en de energie dier werkingen wijzigen, ook invloed moeten uitoefenen op de waarde der electromotorische kracht. Onzuiverheid der gebruikte metalen en vloeistoffen, bewegingen en veranderingen van temperatuur kunnen alzoo de electromotorische kracht van een element wijzigen. Deze kracht is b. v. theoretisch onafhankelijk van de grootte der poolplaten, maar zoo deze niet volkomen zuiver zijn, dan is het ook niet zeker, dat de bijgemengde deeltjes van vreemde stoffen homogeen daardoor verspreid zijn en is dit niet het geval, dan moet het chemisch proces en dus ook de electromotorische kracht veranderd worden door de grootte der poolplaten. Zoo de verhooging der temperatuur de affiniteit van zink b. v. tot SO_4 verandert, dan zal daardoor de warmte-ontwikkeling bij de reactie van 1 grein zink op sulphas cupri anders zijn en de electromotorische kracht van een Daniellsch element verandert met de temperatuur. Over dergelijke veranderingen der electromotorische kracht zal in het overige deel van dit proefschrift gehandeld worden.

Er blijft, voordat ik tot mijn eigenlijk onderwerp

overga, nog over om eene beschouwing te geven der verschillende methoden, die ter bepaling dier kracht zijn voorgesteld.

In zijne »Maassbestimmungen» heeft FECHNER 3 methoden ter bepaling dier kracht opgegeven. De eerste en beste berust daarop, dat men den uitwendigen weêrstand zoo groot maakt, dat de inwendige weêrstand daarbij verwaarloosd kan worden. Verbindt men nu de twee te vergelijken elementen achtereenvolgens door middel van dien grooten weêrstand met een galvanometer, dan is in de formule van OHM de noemer in beide gevallen dezelfde en de electromotorische krachten verhouden zich als de intensiteiten.

Deze methode munt uit door gemakkelijheid, maar kan niet altijd goede resultaten opleveren. Vooreerst is het zeer moeilijk na te gaan, hoe groot de weêrstand moet zijn, opdat de inwendige moge verwaarloosd worden. Dit heeft POGGENDORFF ¹⁾ ondervonden, toen hij volgens deze methode experimenteerde. Bij het invoeren van 5000 voet dunnen draad, verkreeg hij voor de verhouding van de electromotorische krachten van twee constante elementen eene geheel andere uitkomst, dan toen hij 4000 voet van denzelfden draad aangebracht had. Ten tweede wordt door het invoeren van zulke enorme weêrstanden de intensiteit tot geringe grootte gebracht; van die intensiteit hangt hier

¹⁾ POGGEND. Ann. B. 53. S. 441.

alles af en deze moet dus met groote nauwkeurigheid bepaald worden, hetgeen bijna onmogelijk is wanneer zij zoo gering is. Volgens deze methode is de verhouding bepaald van de electromotorische krachten van een Daniellsch en een Grovesch element; als die van het Daniellsch element gelijk 100 wordt gesteld vond JOULE voor die van GROVE 187, terwijl PETRUSCHEFSKY vond 178 en BUFF 178,5, welke laatste resultaten zeer goed overstemmen.

De twee andere methoden, door FECHNER voorgedragen, lijden aan zoovele gebreken, dat men deze geenszins kan ter hulpe roepen als nauwkeurigheid vereischte is. Gevoegelijk kan ik voor de beschrijving er van naar de leerboeken verwijzen ¹⁾).

Een tweede methode ter bepaling der electromotorische kracht, waarvan POGGENDORFF zegt ²⁾): »dass sie für Ketten von constanter Beschaffenheit in der That Alles leistet was man nur verlangen kann” is voorgesteld door OHM en komt hierop neder. Men vermindert eerst van het eene element de intensiteit achtereenvolgens op i_1 en i_2 door het invoeren van twee verschillende weêrstanden, r_1 en r_2 ; de electromotorische kracht van dat element wordt dan uitgedrukt door de formule

$$E = \frac{i_1 i_2 (r_2 - r_1)}{i_1 - i_2}$$

¹⁾ WIEDEMANN, Die Lehre vom Galvanismus, Th. I. S. 211.

²⁾ POGG. Annalen. Bd. 54. S. 166.

Doet men dit ook met het tweede element, dan vindt men

$$E' = \frac{i' i'' (r'' - r_1)}{i' - i''}$$

dus wordt de verhouding $\frac{E}{E'}$ alleen in de intensiteiten i, i'', i', i'' uitgedrukt. Deze methode geeft ook een middel aan de hand, om de electromotorische kracht van een element in absolute maat uit te drukken, zooals dit door Dr. BOSSCHA is geschied.

Ik kan niet volkomen instemmen met de lofrede van POGGENDORF op deze methode. Uit den vorm der bovenstaande formule blijkt nl. dat ter bereiking van groote nauwkeurigheid in de bepaling van E , de intensiteiten veel van elkander moeten verschillen. Of de eene stroomsterkte moet zeer groot zijn, of de andere zeer zwak. In het eerste geval wordt bij die groote stroomsterkte zulk eene hoeveelheid warmte ontwikkeld, dat deze invloed moet hebben op den weêrstand, zoowel als op de electromotorische kracht. Men meet dan E op een oogenblik dat hare waarde variëert door middel van grootheden die ook variëeren. De uitdrukking $(r'' - r_1)$ is dan voor beide te vergelijken elementen niet gelijk en men kan dus de betrekking $\frac{E}{E'}$ niet alleen uit de stroomsterkte opmaken. Zoo de eene stroomsterkte integendeel zeer klein wordt,

dan treedt hetzelfde gebrek op, dat FECHNER'S methode aankleeft.

Bij beide methoden hangt men geheel af van het meetwerktuig dat men gebruikt en is de kennis noodzakelijk van de wet, volgens welke de stroomintensiteiten van de afwijkingen van den magneetnaald afhangen. Deze wet is somtijds moeilijk te vinden. Van dit ongemak is de methode van WHEATSTONE, eene modificatie van die van OHM, bevrijd.

WHEATSTONE brengt door een rheostaat de naald van den galvanometer die in den keten van het eerste element gesloten is, op eene bepaalde afwijking, b. v. 50° en vermindert dan door den draad van den rheostaat met eene bepaalde grootheid, l , te verlen- gen, die afwijking tot b. v. op 40° . Nu neemt hij het andere element en doet dit ook met behulp van den rheostaat, eerst aan den magneetnaald eene afwijking van 50° geven, om dezen daarna, door verlenging van den draad, met eene te meten grootheid l' , op 40° te brengen. Men vindt dan de verhouding der electromotorische krachten door de formule

$$\frac{E}{E'} = \frac{l}{l'}$$

Deze methode heeft dus een werkelijk voordeel boven de reeds genoemden. Volkomen nauwkeurig is zij echter niet, want men moet hierbij veronderstellen, dat de weêrstanden van de bijgevoegde draden des rheostaats, evenredig zijn aan de lengten, iets,

wat alleen dan met de waarheid overeenkomt, als de draad homogeen is. Eene maat voor de nauwkeurigheid dezer methode vind ik in eenige proeven van JACOBI ¹⁾, door hem ondernomen, om de juistheid der electromotorische wet te onderzoeken. Hij bepaalt daar de electromot. kracht van ieder zijner 12 Daniellsche elementen, eerst door den naald van den multiplicator te brengen van 19° op 15°, daarna van 17° op 15°. Beide handelwijzen zouden hetzelfde resultaat moeten geven, maar dit is geenszins het geval. Uit zijne opgaven heb ik opgemaakt, dat de verhouding der electromotorische kracht van de volgende nummers zijner elementen door hem gevonden werd:

volgens de eerste wijze	volgens de tweede wijze
van $\frac{N^{\circ} 3}{N^{\circ} 4}$ op 1,008	1,011.
van $\frac{N^{\circ} 4}{N^{\circ} 5}$ op 0,994	1,079.
van $\frac{N^{\circ} 5}{N^{\circ} 6}$ op 1,007	0,911.
van $\frac{N^{\circ} 6}{N^{\circ} 7}$ op 1,010	0,998.
van $\frac{N^{\circ} 7}{N^{\circ} 8}$ op 1,131	1,006.
van $\frac{N^{\circ} 9}{N^{\circ} 10}$ op 1,007	0,994.
van $\frac{N^{\circ} 11}{N^{\circ} 12}$ op 1,009	1,039.
van $\frac{N^{\circ} 10}{N^{\circ} 12}$ op 0,989	1,022.

¹⁾ POGG. Annalen Bd. 54. S. 348 u. 349.

De verschillen zijn in sommige gevallen dus vrij groot, en verre van dit toe te schrijven aan de verandering der electrom. kracht door den weêrstand, zoo als POGGENDORFF, ben ik zoo vrij, dit te zoeken in de fouten der waarneming en der methode.

Ik moet nu de verschillende compensatie-methoden gaan beschouwen, die voorgesteld zijn door J. REGNAULD, POGGENDORFF EN BOSSCHA.

De methode van J. REGNAULD ¹⁾, meen ik met stilzwijgen te kunnen voorbijgaan, zonder aan het belang der zaak te kort te doen ²⁾.

Bij de eerste methode van POGGENDORFF ³⁾, die vooral voor inconstante elementen wordt aangeprezen, worden twee elementen de een constant, de andere inconstant, zoodanig in een keten gebracht, dat de stroomen er van elkander tegenwerken. Twee willekeurige deelen van den keten zijn met elkander door een tweeden draad vereenigd; in dien afgeleiden draad is een rheostaat geplaatst; in dat deel van den keten, waar zich de inconstante cel bevindt, wordt een gevoelige galvanometer gebracht. Door den rheostaat brengt men dezen op nul en men heeft dan, als r de weêrstand is van den afgeleiden draad, r , dien van dat deel van den keten, dat de constante nor-

¹⁾ Annales de Chemie et de physique 3 Serie. T. 44. p. 453.

²⁾ Zie WIEDEMANN, Die Lehre vom Galvanismus Th. I. S. 214.

³⁾ POGGEND. Annal. Bd. 54. S. 161.

maalzuil bevat, voor de verhouding der electromotorische kracht

$$\frac{E'}{E} = \frac{r}{r+r'}$$

Men kan ook in den afgeleiden draad, behalve den rheostaat, een tweeden galvanometer brengen en als de eerste op nul is gebracht, de intensiteit J_r op den tweeden aflezen, dan is de electromotorische kracht van het inconstante element $= r J_r$. Deze methode kenmerkt zich door eene merkwaardige bijzonderheid, nl. dat hierbij in het eene element volstrekt geen stroom ontstaat; er is hier in dat element alleen een »Tendenz zur Strom», zooals POGENDORFF het noemt, die gelijk moet zijn aan de elektrische spanning van de polen van een geopenden keten. Deze elektrische spanning dus is het, die men door deze methode bepaalt; maar aangezien KOHLRAUSCH bewezen heeft ¹⁾ dat deze spanning evenredig is aan de electromotorische kracht, zal men de verhoudingen der electromotorische krachten van verschillende elementen door middel dezer methode kunnen bepalen. Men heeft dan slechts met een constante normaalzuil de verschillende te onderzoeken elementen te verbinden, om te vinden, wanneer r' , J_r , de met r en J_r overeenkomstige waarden zijn voor het tweede inconstante element,

¹⁾ Ann. de chemie et de physique 3 Serie, T. 41. pag. 361.

$$\frac{E'}{E''} = \frac{r J_r}{r' J'_r} = \frac{r}{r'} \times \frac{r' + r_1}{r + r_1}$$

Daar hier geen stroom tot stand komt, is er geene sprake van polarisatie. Bij de andere metingen bestaat deze altijd in meerdere of mindere mate en de uitkomsten hierbij verkregen, kunnen daarom niet juist overeenstemmen met die, welke men door de compensatie-methode verkrijgt.

Deze methode eischt de kennis van de weêrstanden r en r_1 of van r en de intensiteit J_r , waarvan de bepaling aan vele fouten onderhevig is. Dr. BOSSCHA heeft deze methode aldus van dit ongemak bevrijd: nadat de eerste galvanometer op nul is gebragt, wordt in het deel van den keten, waarin zich de normaal-zuil bevindt, een bekende weêrstand a ingevoegd en dan door den weêrstand van den rheostaat met eene grootheid b te vermeerderen, de galvanometer weder tot nul teruggevoerd; men heeft dan

$$\frac{E'}{E} = \frac{b}{a + b}$$

De methode van Dr. BOSSCHA heeft in zich zelf niet veel bronnen van fouten en is het allergeachtzaamste middel om dat deel der electromotorische kracht te leeren kennen, dat geene gasontwikkeling ten gevolge heeft. Voor volkomen constante elementen zou zij juist de electromotorische kracht zelve aangeven,

In zijne dissertatie »de Galvanometro differentiali» heeft de heer BOSSCHA nog eene andere compensatie-

methode opgegeven, waarbij de stroom van het eene element niet opgegeven wordt en waarbij dus de eigenlijke electromotorische kracht gemeten wordt.

De twee te vergelijken elementen worden nu in gelijken zin in een zelfden keten gebracht, wederom een afgeleiden draad bevattende. Nu bevindt zich de rheostaat in dat deel van den keten, waar vroeger zich de galvanometer bevond en deze wordt nu zelf in den hulpdraad geplaatst in plaats van den rheostaat. Door den rheostaat wordt de galvanometer op nul gebracht; daarna wordt in dat deel van den keten, waar zich de normaalzuil bevindt, een bekende weêrstand, a , gebracht en daarna door den draad, op den rheostaat, met eene grootheid b , te verlengen, wederom gezorgd, dat in den afgeleiden draad geen stroom circuleert. Men heeft dan

$$\frac{E''}{E'} = \frac{b}{a}.$$

Met een goed ingerichten rheostaat of anderen weêrstandmeter kan b nauwkeurig bepaald worden even als a ; altijd gaat men hierbij, even als bij de methode van WHEATSTONE, van de verkeerde veronderstelling uit, dat de weêrstanden der nooit homogene draden evenredig zijn aan de lengte. Het blijkt echter, dat deze laatste methode nauwkeuriger is dan die van WHEATSTONE en dat zij dus alle andere methoden in deugdelijkheid overtreft. Waarschijnlijk komt dit daar van daan, dat hier de naald van den galvanometer

op nul wordt gebracht en dit met meerdere nauwkeurigheid kan verricht worden dan op eene bepaalde afwijking ¹⁾).

Een bewijs voor de groote nauwkeurigheid dezer methode vindt men op pag. 53 van genoemde dissertatie, waar de verhouding wordt opgegeven van de electromotorische kracht van een element van Daniell en een van Grove, volgens deze methode bepaald: terwijl nl. bij de metingen van JACOBI volgens WHEATSTONE's handelwijze, sommige uitkomsten 0,063 van het gemiddelde afwijken, is het hoogste bedrag van die afwijking bij de metingen van Dr. BOSSCHA 0,0145 zoodat de nauwkeurigheid, die Dr. BOSSCHA bereikt, nagenoeg vijfmaal grooter is dan die van JACOBI.

¹⁾ DU BOIS REYMOND, Untersuchungen. Bd. I. pag. 245.

TWEEDE HOOFDSTUK.

OVER DE POLARISATIE IN DE ELEMENTEN.

§ 1. Reeds een jaar na de ontdekking der galvanische zuil, was opgemerkt dat de intensiteit van den stroom eens elements verminderde als hij eenigen tijd had voortgeduurd en men vond toen zelfs, dat na zekeren tijd de stroom geheel ophield. Daarboven ontdekte RITTER reeds in 1803 dat een zuil, die aldus verzwakt was in werking, weder een gedeelte harer vroegere werkzaamheid verkreeg, wanneer men haar een geruimen tijd buiten werking liet.

MARIANINI bewees ¹⁾, dat de intensiteit van den stroom minder verzwakt wordt, als men in een zinkkoper element de oppervlakte van het koper grooter maakt dan die van het zink, en later bleek meer algemeen, dat de verzwakking van den stroom min-

¹⁾ SCHWEIGG. Journal. Bd. 49. S. 25.

der wordt, wanneer de negatieve poolplaat grooter oppervlakte bezit dan de positieve.

Door OHM werd aangetoond ¹⁾, dat de bedoelde verzwakking der stroomsterkte minder wordt, als de uitwendige weêrstand vermeerderd wordt, hetgeen wees op eene zekere betrekking tusschen die verzwakking en de intensiteit zelve. Intusschen waren ook vele verschijnselen waargenomen, die plaats hebben wanneer een galvanische stroom door ontleedtoestellen gaat, en hadden MARIANINI en GOLDING-BIRD reeds bewezen dat de electroden, die in een ontleedtoestel gebruikt waren, met een multiplicator verbonden, eene afwijking van den magneetnaald veroorzaakten. Eene dergelijke werking had RITTER ook opgemerkt bij de goudblaadjes van zijne »Ladungs-säule». Dezen bijzonderen toestand der electroden duidde men aan door te zeggen dat zij gepolariseerd waren door den galvanischen stroom. Sommigen, zooals RITTER, schreven deze polarisatie der electroden toe aan eene opeenhooping der electriciteit, welke nog op de platen bleef, nadat de stroom, die ze veroorzaakte, had opgehouden. Anderen, zooals MARIANINI en DE LA RIVE, zochten haar te verklaren door aan te nemen, dat de electroden eene inwendige verandering hadden ondergaan, die slechts na langen tijd weder verdween.

¹⁾ SCHWEIGG. Journal. Bd. 64. S. 138.

De scheikundige werkingen, die in het element zelf plaats grepen, waren sinds lang bekend en het was dus niet te verwonderen dat er spoedig analogie gezocht werd tusschen het element en het ontleedtoestel en dat de genoemde verzwakking van den stroom werd toegeschreven aan dezelfde polarisatie, die in de ontleedtoestellen optreedt en ook verzwakking van de stroomsterkte veroorzaakt. Deze verklaring werd dan ook reeds in 1839 gegeven door HENRICI ¹⁾. Deze komt daartoe door zijne proeven over de ontleding der vloeistoffen volgens de methode van FARADAY. Twee stukken papier, een met curcuma, een met lakmoes bevochtigd, worden op een glasplaat gelegd, waarop zich ook de te onderzoeken vloeistof bevindt. De electriciteit werd daarin geleid door platinadraden en de kleuring der stukken papier maakt de ontleding zichtbaar. Hij bemerkte, dat de producten der ontleding zich op de platinadraden neerzetten en schreef daarom de polarisatie der electroden daaraan toe. Nu werd hem ook de verzwakking van den stroom van een gewoon element duidelijk, want ook in het element hadden scheikundige ontledingen plaats; de producten daarvan zetten zich neder op de poolplaten en veroorzaakten een stroom van tegenovergestelde rigting dan de hoofdstroom. Op dezelfde wijze verklaart hij verder de tot nog toe zoo geheimzinnige

¹⁾ FOGGENDORFF, Annalen, Bd. 47. pag. 440.

»Ladungsäule» van RITTER en vindt een natuurlijke reden voor den vermelden invloed op de stroomsterkte van het openen van den keten, daarin, dat dan de ontledings-producten weder van de plaat waarop zij bevestigd waren, konden opgelost worden in de vloeistof.

De verklaring van HENRICI klonk zoo natuurlijk, dat zij weldra vrij algemeen werd aangenomen. Zij verdiende echter nadere bevestiging. Volgens haar is de oorzaak der verzwakking een stroom in tegenovergestelde richting dan de hoofdstroom; die verzwakking moet dus het gevolg zijn van vermindering der electromotorische kracht, niet van eene vermeerdering van den weêrstand. Dat het werkelijk zoo is, heeft BEETZ bewezen ¹⁾. Hij nam twee glazen vaten, het een met luchthoudend het ander met lucht vrij water gevuld. In ieder dier vaten werd een zinken en een platina plaat gebragt. Door een commutator konden deze platen spoedig achtereen op twee verschillende wijzen met elkander verbonden worden. In den eenen stand van den commutator waren de beide zinkplaten en de beide platinaplatten vereenigd; in den anderen stand was ieder der zinkplaten met een der platinaplatten in gemeenschap. Eerst stelde hij den commutator in den eersten stand. De stroomen der beide eenvoudige elementen werkten elkander tegen;

¹⁾ FOGGENDORFF, Annalen. Bd. 74. S. 384.

de een was door eene of andere reden sterker en veroorzaakte eene afwijking aan den naald van den galvanometer van 3° . Toen hij echter den commutator eerst eenigen tijd in den tweeden stand stelde, zoodat de stroomen elkander versterkten en er tamelijk sterke ontleding kon plaats hebben, en daarna weder in den eersten stand bracht, verkreeg hij eene afwijking van $13-15^{\circ}$. De stroom van het eene elementje was dus door de polarisatie verzwakt geworden en, dat hier werkelijk de electromotorische kracht veranderd was, blijkt uit den aard der proef. De weêrstanden toch zullen wel even veel veranderd zijn en dan kan deze verandering geen invloed hebben op eene afwijking van den naald, die het gevolg is van de twee elkander tegenwerkende stroomen.

De verklaring van HENRICH vindt ook eene bevestiging in de proeven van LENZ en SAMELJEW ¹⁾ en POGGENDORFF ²⁾, welke aantoonen, dat de polarisatie niet de oorspronkelijke electromotorische kracht wijzigt, zoodat de kracht waarmede, bij tegengestelde combinatie van twee ketens, de zwakkere den sterkeren wederstreeft, eenvoudig de som is zijner oorspronkelijke kracht en der polarisatie van de beide platen.

In de gewone elementen leveren de scheikundige

¹⁾ Bulletin der Petersb. Academie, Oct. 1845.

²⁾ POGGENDORFF, Annalen, Bd. 67. S. 528 sqq.

ontledingen, behalve eenige andere stoffen, die verschillend zijn naar den aard der electrolyten en poolplaten, altijd waterstof, die zich aan den negatieven poolplaat neêrzet, terwijl eerstgenoemden aan den positieven worden opgehoopt. Of beide stoffen, of een van beide, moeten dus de oorzaak zijn van de polarisatie en verschillende proeven waren er noodig om uit te maken wat hier de waarheid was.

VOLTA en BECQUEREL dachten dat de alcaliën en zuren, die bij de ontleding ontstaan, de ware oorzaak waren van de polarisatie en dat de gassen die ontwikkelen, slechts een ondergeschikte rol speelden. Tegen deze meening pleit zeer de proef, reeds in 1805 door RITTER genomen, dat nl. de gouden elektroden die hij gebruikte, konden worden afgedroogd, zonder hare werking te verliezen. Door proeven van GOLDING-BIRD en anderen is dan ook de valsheid van die bewering bewezen en is het gebleken dat juist de gassen de hoofdrol spelen en de invloed der andere stoffen onmerkbaar is.

In de gewone elementen worden wel waterstof en zuurstof beide ontwikkeld, maar de zuurstof wordt gebruikt om het positieve metaal te oxydeeren en de waterstof blijft hier alleen vrij. Deze waterstof moet in de elementen dus de oorzaak zijn der polarisatie.

Het is duidelijk, dat al die werkingen die het polariseerend gas van de oppervlakte der poolplaten verwijderen, ook de intensiteit van den polarisatie-

stroom zullen verminderen en de intensiteit van den hoofdstroom versterken. Wordt deze redenering door de ondervinding bevestigd, dan is dit een bewijs te meer voor de waarschijnlijkheid van HENRICI'S verklaring.

§ 2. Een belangrijk agens op de waterstof, die zich op de negatieve plaat ophoopt, is de zuurstof die zich daarmede tot water verbindt. De zuurstof van de lucht, die zich in de vloeistof en daarboven bevindt, moet dus volgens bovenstaande redeneering, grooten invloed op de polarisatie uitoefenen. De invloed der lucht is ook al spoedig opgemerkt en heeft tot interessante proeven aanleiding gegeven, die ik nu historisch zal behandelen.

Reeds in den tijd toen men het voor eene gevaarlijke hypothese hield dat galvanisme met electriciteit identiek was, zijn door BIOT en CUVIER ¹⁾ proeven omtrent dit onderwerp genomen. Deze waren op het vermoeden gekomen, of niet de geheele werking der Voltasche zuil aan eene reactie der lucht moest worden toegeschreven. Zij vonden wel spoedig dat er ook eene eigene kracht in de zuil huisvestte, maar merkten toch op, dat de zuurstof der lucht een grooten invloed op de stroomsterkte uitoefende;

Een U-vormig omgebogen buis met water gevuld, was aan den eenen arm voorzien van een plaat, waarop

¹⁾ Annales de chimie et de physique, 1802. T. 39. pag. 242 sqq.

nog een wijdere bak bevestigd was, die met de buis correspondeerde en ook met water was gevuld. Op die plaat werd een zuil van zinken en koperen schijven geplaatst, die van elkander afgezonderd waren door lapjes laken, met sulphas antimonii bevochtigd. Die zuil werd overdekt met een glazen klok, in den wijderen bak, op de plaat nedergezet. Op deze wijze was de zuil van de buitenlucht afgesloten en kon men aan de verandering in niveau van het water in den klok de verandering nagaan van de hoeveelheid lucht boven de zuil. De ijzeren pooldraden gingen door ijzeren, met water gevulde U-vormige buizen, die in den wand van de klok waren bevestigd, naar een klein ontleedtoestel, dat de werking van den stroom zichtbaar maakte. Na 48 uur was het water in de klok 1 duim gerezen en kon de stroom geen merkbare waterontleding meer voortbrengen; het overgeblevene gas bleek stikstof te zijn. Men bracht nu weder een weinig zuurstof in de klok en weldra had er op nieuw ontleding in den Voltameter plaats. Deze proeven bewijzen zeer duidelijk, dat de zuurstof een versterkenden invloed op de intensiteit uitoefent, maar zij geven niet aan hoe die werking plaats vindt. Evenmin de volgende, door JOULE ondernomen ¹⁾, die intusschen de resultaten van BIOT en CUVIER bevestigen; JOULE loste een weinig zuurstof op in het ver-

¹⁾ Philosophical Magazine, V. 20. pag. 100.

dunde zwavelzuur van een ijzer-zilver element en hierdoor werd de afwijking van den multiplicator van 30° op 68° gebracht. Toen hij het ijzer door gemalgeerd zink verving, verkreeg hij bij dezelfde proef eene vermeerdering van 32° voor de afwijking van de magneetnaald.

In 1845 heeft zich ADIE ¹⁾ met dit onderwerp bezig gehouden en wel op eene meer volledige wijze dan tot nog toe geschiedde. ADIE bevestigde de uitkomsten van BIOT en CUVIER, dat de keten zuurstof absorbeert. In strijd met hen, vond hij echter dat de stroom geheel ophield als de zuurstof verbruikt was. Hij bracht nl. een zink-koper element waarbij gedestilleerd water de electrolyt was, in een glazen buis, waarvan de einden werden toegesmolten. Na eenigen tijd hield de vlokachtige nederslag van zinkoxyde op, en dus meende hij dat geen stroom meer aanwezig was. Dit herhaalde hij met verschillende vloeistoffen, altijd met hetzelfde resultaat.

Om na te gaan waar de meeste zuurstof werd geabsorbeerd, nam hij kleine, met zuurstof gevulde buisjes en keerde die achtereenvolgens om over de platen van een zink-platina element. Hij vond, dat het platina altijd meer zuurstof absorbeerde dan het zink.

Naar aanleiding van zijn eerste proef, meende ADIE

¹⁾ Edinburgh Philosophical Journal, V. 38 en 40.

dat de zuurstof der lucht het water in een hooger oxyd van waterstof veranderde en dat daardoor alleen het zink in staat was de vloeistof reeds bij de gewone temperatuur te ontleden. Later ¹⁾ heeft hij echter aangetoond dat deze eerste proef valsch was en dat zelfs in de hermetisch gesloten buizen de stroom voortduurde. Een zijner buizen nl. sprong na eenigen tijd uiteen en een gedeelte van het ontwikkelde gas, dat toevallig kon worden opgevangen, bleek te zijn waterstof, terwijl in de stukken van de gesprongen buis microscopische kristallen van zinkoxyde gevonden werden. De invloed van de zuurstof werd hem duidelijker, toen hij een plaat zink en een plaat koper in gedestilleerd water met een gevoeligen galvanometer verbond en toen het water ging koken. Even voor het koken was de afwijking 70°, geruimen tijd daarna slechts 20°.

Naar aanleiding der eerste proeven, had DE LA RIVE ²⁾ de stelling opgeworpen, dat de werking der zuurstof zou bestaan in het oxydeeren van de zinkplaat, en het opwekken daardoor van een stroom, in denzelfden zin als de hoofdstroom,

Deels om deze voorstelling te bestrijden, deels ook om de eerstgenoemde proeven van ADIE, welker latere rectificatie hij niet kende, te verbeteren, ondernam

¹⁾ Phil. Mag. vol. 31. pag. 349 sqq.

²⁾ Archives des sciences phys. et nat. T. I. pag. 167.

ook BEETZ proeven omtrent den invloed der zuurstof op den galvanischen keten ¹⁾.

De schijnbaar slechte uitkomst der proeve van ADIE, met elementen in hermetisch gesloten buizen, schrijft BEETZ toe aan de groote drukking, die dan door de eerste ontwikkeling van waterstof in de buis ontstaat, en die de verdere ontwikkeling van gas belemmert. Bij zijne proeven sluit hij de lucht tamelijk goed af, zonder de drukking te vermeerderen, door in de vloeistof haarbuizen te plaatsen, die, boven het glas omgebogen, met hun ander einde in een vloeistof zijn gedompeld.

Door de proeven van ADIE is gebleken, dat de negatieve poolplaat de meeste zuurstof absorbeert en dus werd reeds toen het vermoeden opgewekt, dat de zuurstof ook daar de sterkste werking uitoefent. Om dit te beslissen, nam BEETZ de volgende proef. De poolplaten, zink en platina, werden in glazen buizen geplaatst, die van onder open, van boven luchtdicht gesloten waren. De buizen waren bevestigd in den kurk, die het vat met de electrolyt, in dit geval gedestilleerd water, afsloot. Door denzelfden kurk gingen 2 capillaire buizen, die zich van onder in de electrolyt ombogen en in de eerstgenoemde buizen der poolplaten eindigden. De haarbuizen waren op gemelde wijze boven het vat omgebogen en in een

¹⁾ POGGEND. Annalen. Bd. 74. pag. 381.

vloeistof gedompeld. Het water was door koken lucht-vrij gemaakt. De multiplicator wees na eenigen tijd eene afwijking van 4° . Nu werd eerst door het eene haarbuisje lucht gevoerd naar den zinkdraad; de afwijking van de naald werd 12° , maar keerde spoedig tot haar vorig bedrag terug. Het toevoeren van lucht tot den platina-draad, bracht daarentegen de naald op 47° , welke afwijking zij langen tijd behield. BEETZ geeft van dit verschijnsel de verklaring, die wij voorop stelden, nl. dat de werking der zuurstof alleen in het depolariseeren van de platinaplaat bestaat, omdat zij zich met de waterstof daarvan verbindt. De geringe werking, die zich vertoont bij het blazen van lucht naar den zinkdraad, wordt door hem toegeschreven aan het bewegen der vloeistof, waardoor telkens nieuwe deelen der vloeistof tegen het platina komen en daarin een gedeelte waterstof oplossen.

Aan BEETZ komt de eer toe, de onderstelling van DE LA RIVE omver geworpen te hebben, want uit zijne proeven volgt duidelijk, dat de plaats van de werking der zuurstof de negatieve poolplaat is, terwijl het bij de hypothese van DE LA RIVE de positieve zijn moest. De prioriteit van de ontdekking der bovengenoemde verklaring, kunnen wij hem echter, hoewel hij het schijnt te willen, niet toekennen, daar reeds in 1842 JOULE ¹⁾ deze verklaring gegeven

¹⁾ Phil. Magaz. Vol. 31, pag. 29.

heeft, toen hij de vermeerdering der stroomsterkte naging, welke hij verkreeg door het bewegen van de zilveren poolplaat van een ijzer-zilver element in zwavelzuur.

VORSSELMANN DE HEER ²⁾ nam wel vroeger hetzelfde verschijnsel waar, bij het bewegen van den koperen plaat van een eenvoudig zink-koper element, maar deze schrijft het verkeerdelijk daaraan toe, dat, door de beweging, het naar het koper overgevoerde zinkoxyde van het koper afgenomen en de zuiver metallieke oppervlakte er van blootgelegd werd.

Wanneer BEETZ eindelijk de proef van ADIE omtrent de verzwakking van de stroomsterkte, door sterke verwarming van het water, voor valsch verklaart, geloof ik, dat hij verder gaat dan hij mag en ook dan noodig is. Volgens hem strijdt die proef tegen zijne voorstelling, want door het koken wordt de waterstof op de negatieve plaat verminderd en zou de stroom sterker moeten worden. Hij haalt dan ook eene proef van zich zelf aan, waarbij dergelijke versterking der stroomsterkte werd waargenomen. Ik meen echter, dat beide proeven met zijne voorstelling overeen te brengen zijn en dat de laatste redenering van BEETZ eenzijdig is.

De verandering der electromotorische kracht door

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 49, S. 113.

verwarming, wordt door twee verschillende oorzaken voortgebracht. Vooreerst zal door de verwarming een gedeelte waterstof los worden van de plaat, waarop zij zich bevond en dit moet natuurlijk verzwakking der polarisatie, dus versterking der electromotorische kracht ten gevolge hebben; maar, ten anderen, zal ook een gedeelte zuurstof ontwijken, die in de vloeistof was opgelost; het depolariseerend vermogen dier zuurstof wordt niet aangewend en de stroom zal door deze oorzaak aan kracht moeten afnemen. De quantiteit waterstof, die op de negatieve poolplaat wordt gecondenseerd en ook die welke bij verwarming daarvan wordt losgelaten, hangt af van de natuur dier plaat; de hoeveelheid zuurstof, die, bij dezelfde verwarming, uit de vloeistof opstijgt, zal wel altijd dezelfde zijn: het is dus even goed mogelijk dat de electromotorische kracht verzwakt wordt, als versterkt.

Het blijkt nu ten duidelijkste, dat de zuurstof werkelijk depolariseerend werkt en de waterstof van de negatieve poolplaat afneemt, om zich daarmede tot water te verbinden. Nu laten zich ook vele verschijnselen verklaren, die hiermede in het nauwst verband staan.

Bij de laatstgenoemde proef van JOULE werd door de beweging van de zilveren plaat eene bijna dubbel zoo groote stroomsterkte verkregen als wanneer alles in rust was, omdat door die beweging telkens

nieuwe luchtdeeltjes met de waterstof van het zilver in aanraking kwamen, of ook omdat de oplosbaarheid van de waterstof in de vloeistof vermeerderd werd. Even licht is het te verklaren, waarom in een zink-koper element b.v., dat eenigen tijd gesloten is geweest, de stroomsterkte vermeerderd wordt, als men versch zuur bij het koper brengt; dit bevat meer zuurstof in oplossing dan het oude zuur en zal sterker depolariseerend werken. Het uit elkander nemen eener Volta'sche zuil heeft een versterkenden invloed op de stroomsterkte er van ¹⁾, omdat dan de zuurstof der lucht kan toetreden en zich met het gevormde waterstofgas verbinden. Dezelfde verklaring kan gegeven worden van het verschijnsel, door velen opgemerkt, dat de intensiteit van een stroom voor een oogenblik wordt versterkt, als de negatieve poolplaat uit de vloeistof wordt genomen en daarna weder er in gebracht.

Het is er echter verre van af, dat, door de vermelde proeven, de invloed der zuurstof op den galvanischen stroom zoo in alle bijzonderheden zou bekend zijn, als het belang der zaak vordert.

De meest beslissende proeven toch van JOULE, ADIE en BEEZ zijn slechts genomen met twee of drie metalen, terwijl de electrolyt bij JOULE alleen verdund zwavelzuur, bij ADIE en BEEZ alleen gedestilleerd

¹⁾ PARROT, Gilb. Annalen. Bd. 21.

water was. Eenige proeven gaven ook, zooals wij zagen, eene minder bevredigende uitkomst, terwijl JOULE nog vond dat een stroom waterstofgas, tegen het zilver van zijn ijzer-zilver element geleid, dezelfde uitwerking had als een stroom zuurstof.

VIARD heeft dus de wetenschap ecne belangrijke dienst bewezen, door deze zaak op nieuw en grondig te onderzoeken ¹⁾.

Na de uitkomsten der vroegere waarnemers bevestigd en meer algemeen gemaakt te hebben, gaat hij nauwkeurig den bijzonderen invloed der zuurstof op ieder der poolplaten na. Het toestel dat hij gebruikte, bestond uit twee buizen, die van boven open, van onder door een blaas gesloten waren en beide bevestigd in de kurk, die het vat met de electrolyt afsloot. Beide buizen waren met dezelfde vloeistof gevuld, maar daarin waren verschillende hoeveelheden zuurstof opgelost. In die buizen werden de beide metalen gestoken, die voor pooldraden dienden en de einden daarvan met een multiplicator verbonden. Om de stroomen te vermijden, die het gevolg zijn van de heterogeniteit der draden (zie later), werd een tweede vat daarbij geplaatst, dat gevuld was met dezelfde vloeistof en voorzien van twee dergelijke buizen, maar waarvan de vloeistof in beiden even veel zuurstof bevatte. Als de metaaldraden nu achtereenvolgens

¹⁾ Annales de chemie et de physique. T. 36. pag. 144 en T. 42 pag. 5.

uit het eene vat in het andere gebracht werden en hij bespeurde dan b.v. altijd eene vermindering van de afwijking bij den overgang van het tweede in het eerste vat en altijd eene vermeerdering der intensiteit bij het omgekeerde proces, dan mocht hij met recht beweren, dat de tegenwoordigheid der zuurstof invloed uitoefent, onafhankelijk van de oorspronkelijke heterogeniteit der draden. Op deze wijze heeft hij geëxperimenteerd op de volgende zamenstellingen:

metalen	electrolyten
zink-ijzer	HO; Ch, Na.
zink-koper	HO; Ch, Na.
zink-zilver	HO; SO ₄ , K; SO ₄ , Zn; Ch, Na.
zink-platina	HO.
ijzer-koper	HO; SO ₄ , K; Ch, Na.
ijzer-zilver	HO; Ch Na.
koper-zilver	HO; SO ₄ , K; SO ₄ , Mg; SO ₄ , Zn; SO ₄ , H; SO ₄ , Cu; Ch Na.
koper-platina	Ch Na.
zilver-platina	SO ₄ , K; SO ₄ , H; Ch Na.

Zijne resultaten bewijzen zeer duidelijk, dat de tegenwoordigheid der zuurstof op den negatieven draad de intensiteit versterkt. De invloed er van op den positieven was minder duidelijk en viel soms binnen de fouten der waarneming; waar hij werd opgemerkt, werkte hij altijd verzwakkend.

VIARD heeft daarna in elementen, vervaardigd uit

verschillende metalen en verschillende vloeistoffen, het absorbeerend vermogen der poolplaten voor de zuurstof der lucht nagegaan. De uitkomst dezer uitgebreide onderzoekingen leert, dat die absorbtie voor de zuurstof, van de negatieve poolplaat, toeneemt, naarmate zij minder oxydeerbaar is, en afhangt ook van den aard der electrolyt. Ook werd er een uiterst geringe absorbtie waargenomen als de keten geopend was. Bij zink-ijzer in zwavelzure kali en zink-koper in water, steeg deze daarentegen tot een vrij aanzienlijk bedrag. Er heeft ook absorbtie aan den positieven pooldraad plaats, maar deze is volkomen dezelfde, hetzij de keten gesloten is of niet. De betrekking, die er tusschen de absorbtie der beide platen bestaat, verandert geheel met den aard van den keten, daar die van den positieven draad constant is en die van den negatieven afhangt van den totalen weêrstand. Geheel tegen de vroegere proeven in, die de plaats der absorbtie uitsluitend aan de negatieve plaat toekenden, is het VIARD gelukt, door verandering des weêrstands, in zink-koper elementen, met sulphas kalicus of keukenzout tot electrolyten, nu de eene wijze van absorbtie, dan de andere de overhand te doen nemen.

VIARD heeft de meeste zijner proeven met lucht genomen, en men zou daartegen kunnen inbrengen dat de andere bestanddeelen der lucht den invloed der zuurstof kunnen gewijzigd of onherkenbaar ge-

maakt hebben. Om deze reden heeft hij door proeven aangetoond, dat de stikstof soms, maar altijd in zeer geringen graad, de werking van de zuurstof versterkt, waarschijnlijk door ammoniak te vormen met de waterstof, terwijl het koolzuur niets aan de stroomsterkte verandert, maar alleen de reeds gevormde oxyden tot koolzure zouten omzet.

De proeven van VIARD hebben in zich zelve een waarborg voor de nauwkeurigheid waarmede zij geschied zijn. Slechts een groot gebrek kleeft haar aan, nl. dat hier alleen intensiteiten gemeten zijn, zoodat veranderingen in weêrstand, die altijd kunnen optreden, nu ook op rekening der electromotorische kracht worden gebracht, omdat men stilzwijgend van de veronderstelling uitgaat, dat de polarisatie geheel alleen eene verandering in de electromotorische kracht teweeg brengt. De verzwakking der electromotorische kracht door de zuurstof, die op de positieve plaat geabsorbeerd is, wordt b. v. besloten uit eene verandering van de afwijking der magneetnaald van 1° of een gedeelte van 1° . De theorie van den electrochemischen rol der zuurstof berust dus voor sommige verbindingen op de meting van hoogstens 1° verandering der intensiteit en nu beweer ik, dat dergelijke kleine veranderingen zeer goed het gevolg kunnen zijn van onvoorziene omstandigheden, die den inwendigen weêrstand wijzigen.

De vele voorzorgen echter, die VIARD heeft genomen,

geven hem in enkele gevallen het recht te besluiten, dat de zuurstof niet alleen depolariseerend werkt, door de waterstof weg te nemen, maar ook een zelfstandig polariseeren van beide poolplaten kan veroorzaken. Volgens hem wekt de zuurstof, wegens hare affiniteit tot het electropositieve deel van de electrolyt een galvanischen stroom op, die den oorspronkelijken stroom versterkt of verzwakt, naarmate zij zich op de negatieve of wel op de positieve poolplaat bevindt. Door deze veronderstelling, laat zich alleen hare verzwakkende werking verklaren, als zij zich op de positieve poolplaat bevindt, en hare versterkende werking op den stroom, in die gevallen, waar eene ontwikkeling van waterstof twijfelachtig is. Eene dergelijke polarisatie door de zuurstof was reeds lang bekend door de proeven van SCHÖNBEIN en anderen, maar niemand vóór VIARD heeft, voor zoo verre mij bekend is, haar een dergelijke rol ook in de elementen toegekend.

In de meeste gevallen zal de zuurstof voornamelijk werken door het opheffen van de polarisatie. Er wordt dan zulk eene groote hoeveelheid waterstof ontwikkeld, dat het zelfstandig polariseeren door de zuurstof op den achtergrond raakt. Dat de laatste invloed in deze gevallen toch nog werkelijk bestaat, heeft VIARD eenvoudig aangetoond¹⁾, door de ontwikkeling

¹⁾ Annales de chimie et de physique. T. 36. pag. 154.

van waterstof te verminderen, totdat gezegde invloed de overhand bekwam; hij bracht daartoe een grooten weerstand in den keten, die de intensiteit van den stroom en dus ook de ontleding verminderde.

In elementen, waar slechts geringe vorming van waterstof optreedt, zal integendeel de polariseerende invloed der zuurstof zeer merkbaar zijn, ja, het is zelfs denkbaar, dat de aanwezigheid der zuurstof op de negatieve poolplaat, noodzakelijk is voor het ontstaan van een stroom.

Stel, dat wij in lucht vrij water twee verschillende metalen gedompeld hebben, die geen van beide een sterke affiniteit tot de zuurstof van het water bezitten. Onder de werking van het positieve metaal zullen zich de waterdeeltjes draaijen met de zuurstof naar zijne zijde, maar ik veronderstel de affiniteit daarvan tot het metaal zoo gering, dat er geene ontleding, dus ook geen stroom ontstaat. Veronderstel verder, dat men op de negatieve plaat zuurstof brengt, dan zal deze de waterdeeltjes eveneens polariseeren als het positieve metaal dat doet, en door de gezamenlijke werking van zuurstof en metaal zal kunnen geschieden, wat ieder op zich zelf niet vermocht te volbrengen: er zal ontleding en dus ook een galvanische stroom kunnen ontstaan. Of zulk een geval werkelijk voorkomt, zooals VIARD meent, zou door meer beslissende proeven moeten worden uitgemaakt.

§ 3. Ik heb uitvoerig den invloed der zuurstof op de polarisatie nagegaan, omdat bij de nasporing daarvan zich vele belangrijke bijzonderheden voordeden. Korter kan ik zijn bij de vermelding van andere oorzaken, die de polarisatie wijzigen.

Een verschijnsel, dat met de vorigen in nauw verband staat, verdient in de eerste plaats vermelding.

Wanneer men met een keten, die door de polarisatie in kracht verzwakt is, een anderen en sterkeren verbindt, zoodanig, dat beide stroomen elkander tegenwerken, dan zal door de werking van den laatsten keten, die van den eersten verhoogd worden.

De verklaring ligt voor de hand: als de eerste keten met een anderen verbonden wordt, die sterker is, dan zal hij de rol van ontleed-toestel spelen en zal daarin ontleding van de electrolyt plaats grijpen; op de negatieve poolplaat wordt dan zuurstof ontwikkeld, die zich met de daar bevindende waterstof verbindt en aldus de polarisatie opheft, terwijl daarenboven op de positieve plaat waterstof wordt gevormd, die nu juist den oorspronkelijken stroom zal versterken.

Dezelfde ontleding zal plaats grijpen in zulk een element, waar geene polarisatie aanwezig was. In dergelijk constant element wordt dan ook, op de positieve plaat waterstof, op de negatieve zuurstof ontwikkeld; de stroom wordt in dit geval dus ook door dien van een krachtiger element versterkt,

maar verliest zijne standvastigheid. Werkelijk is dit verschijnsel door POGGENDORFF opgemerkt ¹⁾, die het aldus uitdrukt: »dass, wenn zwei Voltaische Ketten von ungleicher Kraft in entgegengesetzter Richtung verknüpft werden, die schwächere von ihnen, diejenigen, deren Strom von der Anderen überwältigt wird, in dieser Verknüpfung, also während sie unterliegt, eine grössere Kraft entwickelt, als für sich, oder bei Verknüpfung mit der andern Kette im gleichem Sinne”. POGGENDORFF bepaalde volgens de Ohmsche methode eerst de electromotorische kracht van een Grovesch en van een Daniellsch element ieder afzonderlijk, en daarna die van het stelsel, door de vereeniging van beiden in tegenovergestelden zin, ontstaan. Hij vond:

De electromot. kracht van het Grovesch element	24,194
Die van het Daniellsch element	14,045
hetgeen een verschil levert van	10,149

terwijl het genoemde stelsel eene electromotorische kracht bezat van 8,556.

POGGENDORF heeft daarenboven aangetoond, dat dit verschijnsel des te sterker optreedt, als men voor zwakker element een zoodanig kiest, dat, hoewel op zich zelf een constanten stroom leverende, toch, na het tegenstellen met den anderen stroom, uit den aard der zaak, eene groote polarisatie moet verkrijgen. Toen hij,

¹⁾ POGGEND. Annalen. Bd. 55 pag. 54 sqq.

in de plaats van het Daniëlsch element van de vorige proef, een element nam van ijzer in zwavelzuur en platina in salpeterzuur, dat op zich zelf vrij constant was, toonde het stelsel eene zoo vreemde anomalie, dat hij volstrekt de electromotorische kracht niet bepalen kon.

Even als de zuurstof werken andere stoffen depolariseerend en versterken dus de electromotorische kracht van een element. Tot dat doel behoeven zij natuurlijk slechts aan de negatieve poolplaat te worden aangebracht, waartoe deze door een poreuzen wand van het andere gedeelte van het element wordt afgescheiden.

In de elementen van GROVE en BUNSEN wordt tot wegneming van de waterstof, het salpeterzuur gebruikt. Dit salpeterzuur wordt door de waterstof van een deel van zijn zuurstof beroofd, welk deel zich dan met de waterstof tot water verbindt.

In het element van DANIELL is sulphas cupri de depolariseerende vloeistof. De ontwikkelde waterstof ontleedt deze vloeistof in statu nascenti, vereenigt zich met het zwavelzuur tot zwavelzuur hydraat, en metalliesch koper zet zich op de kopere poolplaat neder. Deze en dergelijke elementen, waarin het optreden der polarisatie belet wordt met behulp van eene of andere vloeistof, dragen den naam van constante elementen.

Nog andere proeven worden uit de polarisatie door

de waterstof verklaard. Het is b.v. een algemeen bekend verschijnsel, dat de stroomsterkte van een zink-koper element versterkt wordt, wanneer men het koper met een penneveër afveegt en aldus het hydrogenium daarvan verwijdert.

Wanneer men de drukking van de lucht boven het element vermindert, zooals dat BIOT en CUVIER ¹⁾ en later HALDANE ²⁾ gedaan hebben, dan wordt voor een oogenblik de intensiteit versterkt, omdat de waterstof gemakkelijker ontwijkt, Hierbij heeft ook de zuurstof beter gelegenheid om te ontsnappen en dit zal weder ten gevolge hebben, dat spoedig de stroomsterkte belangrijk afneemt. BIOT en CUVIER hadden ook eene Volta'sche zuil van 40 paren noodig, om eene merkbare ontleding in den voltameter te verkrijgen, toen de lucht boven de zuil behoorlijk verdund was.

Eene vermeerdering der luchtdrukking heeft, zooals de LA RIVE ³⁾ bewezen heeft, temporair eene vermindering der stroomsterkte ten gevolge, omdat daardoor de waterstof belet wordt te ontwijken.

Vele proeven toonen aan, dat de intensiteit van de polarisatie van die van den hoofdstroom afhangt, De eerste is grooter, naarmate de tweede toeneemt en omgekeerd. Hieruit volgt, dat de in-

¹⁾ Annales de chimie, T. 39, 1802, p. 245.

²⁾ NICHOLS. Journal, Bd. 4, S. 341.

³⁾ Archives d'Electricité, T. III, p. 161.

tensiteit van den stroom onbepaald naderen moet tot een minimum, zonder die waarde ooit te bereiken. Op het oogenblik, toch, van het sluiten van den stroom, bestaat er nog geen polarisatie en is de intensiteit dus het sterkst. De polarisatie, die in het volgende oogenblik optreedt, heeft eene kracht, die van de intensiteit van den stroom afhangt. Stel dat de hoeveelheid, waarmede zij die intensiteit vermindert, dan $\frac{1}{10}$ is van het geheele bedrag er van, dat wij voorstellen door I. Aan het einde van dat tweede oogenblik is de intensiteit van den stroom derhalve $\frac{9}{10}$ I. Gedurende het volgend tijdstip, is er weder waterstof ontwikkeld, die eene polarisatie teweeg brengt, waarvan de invloed op de intensiteit, b. v. weder $\frac{1}{10}$ zij van de waarde daarvan op dat oogenblik. De intensiteit van den hoofdstroom wordt dan, aan het einde van het derde tijdstip, met $\frac{9}{100}$ verminderd en bedraagt dus slechts $\frac{81}{100}$ I. Zoo neemt de intensiteit trapswijze af, met telkens kleinere hoeveelheden en moet dus die verandering ondergaan, die ik beschreef.

§ 4. Uit de vele vermelde proeven blijkt ten duidelijkste, dat er eene verzwakking der electromotorische kracht bestaat, die het gevolg is van de ontwikkelde waterstof.

De verklaring, die daarvan gewoonlijk wordt gegeven, is in den loop mijner beschouwingen reeds vermeld en zal ik hier nog kort resumeeren.

De proeven over de electrolyse hebben bewezen,

dat de waterstof, door haar electro-positief karakter, in staat is een galvanischen stroom op te wekken. Deze stroom moet ook in de elementen zelve ontstaan; treedt tegelijk met den hoofdstroom op en is van tegenovergestelde richting: hij moet dus dien hoofdstroom verzwakken. Deze polarisatiestroom is een op zich zelf staande tegenstroom, die niet tot het wezen van den hoofdstroom behoort. De electromotorische kracht er van hangt af van de hoeveelheid waterstof, die zich op de poolplaat bevindt: daarom zal iedere oorzaak, die deze hoeveelheid wijzigt, ook de polarisatie veranderen.

De leer van het behoud van arbeidsvermogen heeft deze wijze van voorstellen aanmerkelijk veranderd ¹⁾.

Uit haar volgt onmiddellijk, dat een permanente en stationaire toestand der poolplaten geen winst of verlies aan levendige kracht kan veroorzaken en dus ook geen stroom kan opwekken. De polarisatiestroom bestaat derhalve niet. Maar uit de definitie, die wij in het eerste hoofdstuk van electromotorische kracht gaven, volgt onmiddellijk, dat deze kracht verminderd moet worden als er ergens in den keten mechanische arbeid te verrichten is.

Nu blijkt uit de proeven van VIARD en anderen vrij duidelijk, dat, behalve de electrolyt, in alle ketens,

¹⁾ Zie Dr. BOSSCHA's verhandeling in Pogg. Annalen Bd. 103.

ook het water wordt ontleed, waarin deze is opgelost. De stroom moet dus voortdurend de waterstof- en zuurstof-atomen van elkander scheiden, even als dit in een ontleedtoestel plaats heeft. Hierbij wordt waterstof ontwikkeld, die als gas eene hoeveelheid warmte noodig heeft, om in dien toestand te blijven. Dit verbruik van arbeid en warmte moet natuurlijk de electromotorische kracht verminderen. De polarisatie door de waterstof bestaat derhalve in het vermeerderen van den te verrichten arbeid en behoort tot het wezen der electromotorische kracht. Zij wordt gemeten door het electro-dynamiesch aequivalent der verbindingswarmte van waterstof en zuurstof, dat volgens de gebruikelijke schrijfwijze wordt voorgesteld door (H O) .

Maar nu is het door vele proeven bewezen, dat de gassen, zuurstof en waterstof, sterkere scheikundige eigenschappen vertoonen dan gewoonlijk, wanneer zij, zoo als hier, in statu nascenti optreden. Om haar uit hunne verbinding, in dezen actieven toestand over te brengen, is een grootere arbeid noodig, dan door het electro-dynamiesch aequivalent (H, O) wordt uitgedrukt. Deze arbeid zou dan tot maat moeten hebben de grootheid $(\overset{\circ}{\text{H}}, \overset{\circ}{\text{O}})$ van SCHÖNBEIN, het arbeids-aequivalent van de verbindingswarmte van waterstof en zuurstof, beide in activen toestand. De polarisatie wordt dan uitgedrukt door:

$$\begin{aligned} (\overset{\circ}{\text{H}}, \overset{\circ}{\text{O}}) &= (\text{H}, \text{O}) + \{(\overset{\circ}{\text{H}}, \overset{\circ}{\text{O}}) - (\text{H}, \text{O})\} \\ &= (\text{H}, \text{O}) + (\overset{\circ}{\text{O}} - \text{O}) + (\overset{\circ}{\text{H}} - \text{H}). \end{aligned}$$

Maar nog is die uitdrukking niet de ware voorstelling van de waarde der polarisatie, zooals reeds op te maken is uit den standvastigen vorm, waaronder zij optreedt.

Uit de proeven van HOUZEAU ¹⁾ blijkt, dat de actieve zuurstof gedurende den doorgang door de electrolyt weder tot den gewonen toestand terugkeert, en het is algemeen bekend, dat zulks ook met de waterstof geschiedt. Deze overgang moet warmte ontwikkelen, als hij in de vloeistof plaats grijpt (locale warmte) en winst in arbeid, dus vermindering der polarisatie, wanneer zij op de poolplaten gebeurt. Daarbij moet de hoeveelheid gas, die in de tijdseenheid van den actieven in den gewonen toestand overgaat, afhangen van de intensiteit van den stroom en van de grootte en den aard der poolplaten.

Natuurlijk toch, moet er des te grooter hoeveelheid gas van den eersten in den tweeden toestand overgaan, naarmate het langer in de vloeistof vertoeft. Is nu de stroom-intensiteit gering, of wordt het gas door de poolplaat sterk vastgehouden, dan zullen de ontwijkende gasbellen zeer klein zijn en daardoor sneller opstijgen, dan wanneer zij groot zijn wegens eene grootere intensiteit van den stroom of gering condenseerend vermogen der poolplaten. Zoo wordt op eene eenvoudige wijze het verband tusschen stroom-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 99 S. 165.

sterkte en polarisatie aangegeven, geheel op een anderen grond, dan dit vroeger geschiedde. Als dus a en b de breukdeelen zuurstof en waterstof voorstellen, die in de eenheid van tijd van den actieven in den gewonen toestand zijn overgegaan, dan is de ware uitdrukking voor de polarisatie:

$$(\overset{\circ}{\text{H}} \overset{\circ}{\text{O}}) - a (\overset{\circ}{\text{O}} - \text{O}) - b (\overset{\circ}{\text{H}} - \text{H});$$

$$\text{of als } \alpha = 1 - a, \beta = 1 - b$$

$$(\text{H O}) + \alpha (\overset{\circ}{\text{O}} - \text{O}) + \beta (\overset{\circ}{\text{H}} - \text{H}),$$

waarbij α en β grootheden zijn, die met de intensiteit en de grootte en den aard der poolplaten veranderen.

DERDE HOOFDSTUK.

OVER DE VERANDERINGEN, DIE DE POOLPLATEN DOOR HET CONTACT
MET DE VLOEISTOFFEN ONDERGAAN.

§ 1. Behalve door de ontwikkeling van waterstof, wordt de electromotorische kracht ook daardoor gewijzigd, dat de poolplaten, gedurende de werking van den stroom, niet denzelfden toestand behouden.

Men kan als doorgaanden regel stellen, dat alle metalen, zonder onderscheid, eenige veranderingen ondergaan door de vloeistof, waarin zij gedompeld zijn. Langzamerhand of plotseling wordt daardoor de scheikundige affiniteit, of wel de andere oorzaak der electriciteit, zoo die aanwezig mogt zijn, gewijzigd.

De aanwezigheid dier veranderingen is door vele proeven bewezen, maar het wezen daarvan ligt voor het grootste deel nog in het duister.

Ik zal voor de meeste metalen achtereenvolgens de bedoelde veranderingen nagaan.

§ 2. *IJzer*. In het midden der 18^{de} eeuw ontdekte BERGMANN ¹⁾, dat ijzer niet het vermogen heeft om het zilver neer te slaan, uit eene verzadigde oplossing van nitras argenti; dit wekte bevreemding, daar de sterkere affiniteit van ijzer tot salpeterzuur bekend was.

In 1790 vatte KEIR ²⁾ dit onderwerp weder op, vond de proef van BERGMANN bevestigd en bewees, dat ijzer niet werkt op verzadigde oplossingen van salpeterzuur zilveroxyde, maar wel op niet verzadigde, tenzij het eerst in verzadigde oplossingen geweest was. De verzadigde oplossing had dus eene zekere werking op het ijzer uitgeoefend, waardoor dit zijn vermogen om het zilver uit de oplossing neer te slaan, verloren had, waardoor dit *passief* was gemaakt.

Zeer eenvoudig toonde hij aan wat er met het ijzer gebeurd was. Hij bracht in de onverzadigde oplossing, waarin het passieve ijzer niets teweeg bracht, versch ijzer en dit sloeg het zilver neder. Bij het passieve ijzer bracht hij versch nitras argenti in onverzadigden toestand, en geen neerslag had plaats. De verandering was dus aangebracht aan het ijzer, niet aan de oplossing. Dit ijzer werd weder actief door verwarming en door afschrappen en vijlen: de

¹⁾ Dissertatio de diversa Phlogisti quantitate in metallis.

²⁾ Philos. Transactions. V. 80 pag. 374 sqq.

passiviteit moest dus toegeschreven worden aan eene huid, die zich, uit de vloeistof, op het ijzer neêrzet en welke het, zooals hij het uitdrukt, als een laag vernis bedekt.

Ook rookend salpeterzuur, nitras plumbi, hydrargyri en cupri bleken hem, de eigenschap te bezitten, om ijzer passief te maken. Onbekend met de uitkomsten van KEIR, heeft ook WETZLAR¹⁾ vele proeven genomen omtrent de genoemde eigenschap van het ijzer en altijd met hetzelfde gevolg. Daarbij deden zich zeer vele bijzonderheden op, die voor hem onverklaarbaar waren en eerst door latere onderzoekingen konden worden opgehelderd.

Later hebben zich de onderzoekingen omtrent de passiviteit van het ijzer op eene verbazende wijze vermenigvuldigd, zoodat de literatuur daarover uitgebreider is dan die over menig hoofddeel der natuurkunde²⁾.

Het aantal agentia, die de passiviteit van het ijzer kunnen veroorzaken, werd telkens vermeerderd. Niet alleen rookend salpeterzuur, ook gewoon salpeterzuur van 1,48 spec. gew. en zelfs, bij herhaald in- en uit-steken, salpeterzuur van 1,55 spec. gew. bewerken de passiviteit. Evenzoo wordt ijzer passief, wanneer

¹⁾ SCHWEIGG. Journal. Bd. 49, 50 en 51.

²⁾ Een zeer goed verslag van de merkwaardigste uitkomsten vindt men in het leerboek van WIEDEMANN: „Die Lehre vom Galvanismus, het eerste deel, pag. 515—527, waar vooral de zoo afdoende proeven van BETZ vermeld worden.

men het dompelt in geconcentreerd zwavelzuur, waarin van tijd tot tijd chloorzure of joodzure kali wordt geworpen. Ook het dubbelzure zout wijnsteenzure keroxyd-kali werkt passiverend op het ijzer.

Niet alleen tegenover nitras argenti toont het aldus veranderde ijzer zijne passiviteit, maar ook tegenover sulphas cupri. Wanneer men dus gelijke deelen salpeterzuur en sulphas cupri bijeenbrengt en daarin een ijzerdraad dompelt, dan blijft hij volkomen blank. Het ijzer is dus, in dien toestand, van scheikundige eigenschappen veranderd en in dat opzigt meer de edele metalen genaderd. Het was dus te vermoeden, dat het ijzer ook electromotorisch veranderd was en wel dat het electro-negatief was geworden. Dit bleek ook ten duidelijkste uit de proeven van FECHNER ¹⁾ en MARTENS ²⁾. De eerste toonde aan, dat een passieve ijzerdraad negatief is ten opzichte van een versche, en de tweede bewees, dat een dergelijke draad ook ten opzichte van koper, tot welke een versche positief is, zich electro-negatief betoonde.

Dat de passiviteit van het ijzer aan eene oppervlakige laag moet worden toegeschreven, volgt dadelijk uit de proeven van KEIR; de vraag, waaruit die huid bestaat, wordt beantwoord door de volgende proeven.

¹⁾ Poggend. Annalen Bd. 47. S. 15.

²⁾ Ibid. Bd. 61. S. 127.

Een ijzerdraad wordt passief, als hij als positieve electrode in een ontleedtoestel met zuurstofhoudende vloeistof gebracht wordt, nadat de negatieve electrode er in geplaatst is. Er scheidt zich dan, even als bij een edel metaal, ozone aan zijne oppervlakte af. In zuurstofvrije vloeistoffen blijft een ijzerdraad actief. Neemt men daarentegen een passieven ijzerdraad als negatieve electrode in eerstgemelde vloeistoffen, dan wordt hij weder actief door de waterstof, die zich daar afscheidt. Verwarmen, tot hij aanloopt, maakt een actieven ijzerdraad passief; gloeijen in een stroom van waterstof maakt een passieven weder actief.

Uit al deze proeven blijkt, dat de bedoelde passiviteit moet ontstaan uit een laag zuurstof, die zich sterk op het ijzer heeft gecondenseerd of wel uit een oxyde of oxydule van het ijzer, dat sterke electro-negatieve eigenschappen bezit; in allen geval, dat die huid door zuurstof moet gevormd zijn.

Deze uitspraak wordt bevestigd door talloze proeven en geeft altijd eene gemakkelijke verklaring van anderen, die op zich zelf wonderlijk klinken.

Zoo wordt b.v. een ijzerdraad passief in zeer verdund salpeterzuur, als men hem aanraakt met een nog meer electro-negatieve stof, kool, platina, goud, omdat dan een stroom ontstaat, waardoor de vloeistof wordt ontleed en zuurstof zich op de positieve pool, het ijzer, nederzet. In plaats van platina kan

men ook een passieven ijzerdraad tot dit doel aanwenden, maar om te verhoeden, dat de tegelijk gevormde waterstof dezen niet reduceert, moet hij slechts zeer langzaam bij den anderen in de vloeistof worden gedompeld. Dan kan de waterstof, even spoedig als zij gevormd wordt, het salpeterzuur ontleden en water vormen, zonder den passieven draad actief te maken.

Als men dus een gedeelte van een U-vormig gebogen ijzerdraad door het houden in een vlam passief maakt en met het andere gedeelte langzaam dompelt in een vrij verdunde oplossing van salpeterzuur, dan zal ook dat gedeelte passief worden.

Wanneer men daarentegen in salpeterzuur een passieven draad met een electro-positief metaal, b.v. koper, in aanraking brengt, dan ontstaat er een stroom van tegenovergestelde richting als te voren; op de negatieve poolplaat, het passieve ijzer, wordt waterstof afgescheiden, die het oxyde-hulsel wegneemt en den draad actief maakt.

Wij kunnen nu ook eene verklaring vinden van de zamengestelde verschijnselen, welke FECHNER opmerkte bij het dompelen van ijzer en koper in eene geconcentreerde oplossing van nitras argenti. Dadelijk bij de indompeling is het ijzer passief en ontstaat er een stroom van het koper door de vloeistof naar het ijzer, waardoor op het koper, het zuur, op het ijzer, zilver wordt afgescheiden. Het salpeterzuur lost het

koper op en geeft het eene zuiver metallieke oppervlakte. Nu wordt ¹⁾ het koper hierbij electro-negatief en vormt met de nog niet veranderde koperdeelen. een localstroom, waardoor zich zilver op het zuiver metallieke koper neerzet, dat langzamerhand aangroeit, de ruimte tusschen koper en ijzer kleiner maakt en dus den weêrstand vermindert.

Het zilver, dat op het passieve ijzer is neêrgezet, vormt met de overige deelen van het ijzer ook een lokalen stroom, waarbij zilver de positieve, ijzer de negatieve poolplaat uitmaken. Dus wordt op het zilver salpeterzuur afgescheiden, dat dit metaal oplost, en, daar intusschen de vloeistof niet meer geconcentreerd gebleven is, ontwikkelt zich waterstof op het ijzer. Het ijzer wordt dan gedeeltelijk actief en de stroomintensiteit neemt af.

Door de werking op het koper wordt de intensiteit vermeerderd, door die op het ijzer wordt zij verminderd; nu eens heeft de eene werking de overhand, dan weder de andere en zoo ontstaan afwisselingen in de stroomsterkte, pulsaties. De afscheiding van waterstof kan hierbij zelfs zoo sterk worden, dat het ijzer geheel actief wordt en de stroom wordt omgekeerd.

Zeer zwakke oplossingen van nitras argenti hebben op het ijzer juist de tegenovergestelde werking als

¹⁾ FECHNER, POGGEND. Annal. Bd. 47. p. 17.

sterke, en vermeederen de electropositieve eigenschappen van het ijzer, even als sterke oplossingen die in negatieve doen overgaan.

Terwijl een ijzerdraad, in eene sterke oplossing geplaatst en met zijn ander einde aan een ijzeren condensator verbonden, een sterken positieven uitslag der goudblaadjes gaf, deelde een andere, in een zeer zwakke oplossing gedompeld, en anders in dezelfde omstandigheden geplaatst, eene sterke negatieve lading daaraan mede, als een bewijs, dat in het laatste geval het ijzer electro-positief veranderd was. FECHNER, die het ontdekt heeft, noemt dit verschijnsel: »das verkehrte Umkehrungs-phänomen»; het is door BEETZ later bevestigd ¹⁾.

Zonder bepaald passief te worden, ondergaat het ijzer ook in alle andere electrolyten eene electromotorische verandering.

De methode, volgens welke deze veranderingen worden nagegaan, niet alleen van ijzer, maar ook van alle andere metalen, is het eerst door OERSTEDT ²⁾ voorgeslagen. Zij bestaat daarin, dat men twee stukken van hetzelfde metaal ongelijktijdig in eene zekere vloeistof dompelt. Zoo nu die vloeistof werkelijk verandering brengt in de electromotorische eigenschappen van het metaal, dan zal bij de indompeling van den

¹⁾ POGGEND. Ann. Bd. 63. S. 423.

²⁾ SCHWEIGG. Journ. Bd. 33. S. 163.

laatsten draad, die nog niet veranderd is, een galvanischen stroom ontstaan, waarvan de richting den aard der verandering van den eerst ingebrachten draad doet kennen. Naar deze methode zijn vele proeven genomen, vooral door YELIN ¹⁾, FECHNER ²⁾ en SCHRÖDER ³⁾.

De resultaten daarvan loopen echter zoodanig uiteen, dat volstrekt geene uitspraak omtrent den aard der veranderingen kan gemaakt worden. Terwijl DAVY ⁴⁾ in verdunde zuren en alkaliën den eerst ingedompelden metaaldraad negatief vindt ten opzichte van den later ingebrachten, verkreeg FECHNER met dezelfde electrolyten en metalen het tegenovergesteld resultaat; terwijl YELIN platina, zilver, tin en lood in keukenzout positief veranderd vond ⁵⁾, en koper negatief, vond FECHNER de eerstgenoemden negatief en koper positief veranderd; MARIANINI ⁶⁾ geeft op dat de eerst ingebrachte draad in ammoniak positief is, zoo hij van tin, negatief, zoo hij van koper is vervaardigd en YELIN vindt wederom het tegenovergestelde resultaat. Dergelijke tegenstrijdigheden zijn ook bij zink en tin

¹⁾ GILBERT, *Annalen*. Bd. 73, 1823. S. 365.

²⁾ POGG. *Ann.* Bd. 47. S. 1 en *Lehrbuch etc.* S. 466.

³⁾ *Ibid.* Bd. 54. S. 57.

⁴⁾ *Philos. Transact.* 1826. T. 3. pag. 393.

⁵⁾ Door deze uitdrukking wil ik alleen te kennen geven dat de stroom van den eerst ingebrachten door de vloeistof naar den later ingedompelden draad loopt.

⁶⁾ *Annales de chim. et de phys.* 1830. T. 45. pag. 121.

in geconcentreerde kali en bij platina in geconcentreerd zwavelzuur en zoutzuur opgemerkt.

Ik schrijf deze slechte resultaten in de eerste plaats toe aan het verzuimen van de noodige voorzorgen, slechts enkele malen aan de zamengesteldheid der werkingen, zooals SCHRÖDER, en zeer zelden aan de onreinheid der gebruikte stoffen, zooals WIEDEMANN. De beste resultaten verkreeg nog SCHRÖDER met zijn multiplicator met 4500 windingen, maar zijne proeven omvatten niet zoovele stoffen, als die van YELIN en anderen.

Voor zoover de tijd mij dit toeliet, heb ik getracht eenige orde in deze verwarring te brengen, vooral, om door nieuwe proeven, voor de twijfelachtige gevallen, te beslissen, aan welke kant, naar mijn inzien, de waarheid lag. Ik maakte daartoe gebruik van den spiegel-galvanometer, waarover later zal gesproken worden, en die het bespieden van de alleringste stroomen toestond. Spoedig bemerkte ik, dat het verschil in grootte der metaaloppervlakten, en de heterogeniteit der draden, een belangrijken invloed uitoefenden. Om deze te elimineeren, voorzag ik de te gebruiken draden tot eene bepaalde diepte met een laag schellak, zoodat zelfs bij zeer sterke beweging der draden, geene versche oppervlakte met de vloeistof kon in aanraking komen; daarenboven werden, na iedere proef, de draden met elkander verwisseld en alleen die stroomen in aanmerking genomen, die in beide gevallen dezelfde richting had-

den. Verkreeg ik b.v. in zeker geval eerst eene oostelijke, dan eene westelijke afwijking en na verwisseling der draden, ceteris paribus, alleen een oostelijke, dan nam ik de heterogeniteit der draden als de oorzaak aan van den stroom, die in het eerste geval eene westelijke afwijking gaf en zich in het tweede geval tot den eigenlijken stroom addeerde. Bij iedere andere proef werden de draden nauwkeurig gereinigd. Op deze wijze experimenteerende, verkreeg ik slechts in enkele gevallen twijfelachtige uitkomsten.

Na deze uitweiding keer ik tot het eigenlijk onderwerp terug. Reeds YELIN vond, dat ijzer verandering ondergaat in verscheidene vloeistoffen. STURGEON ¹⁾ vond toevallig een vrij sterken stroom bij het ongelijktijdig indompelen van ijzerdraden in zoutzuur; later hebben ook anderen de veranderingen van ijzer in verschillende vloeistoffen nagegaan. De uitkomsten van al deze proeven zijn vervat in de volgende tabel:

De eerst ingedompelde is in :

	Zwavel- zuur.	Salpeter- zuur.	Zoutzuur.	Phosphor- zuur.	Azijsuur.	Wijnsteen- zuur.	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Salmiak.	Aluin.	Keuken- zout.	Zwavelka- lium.	Nitras argenti.	Water.
Yelin.	+ ver- dund.	— idem.	+ idem.	+	+	+	—	+	—	+	+	+			
Davy.	—	—	—												
Marianini.	+														
Sturgeon.			+				ver- dund.	idem.	idem.						
Fechner.	+	+	+				+	+	+			+	+	±	
Schröder.															—

¹⁾ Recent experimental researches. pag. 46—49.

Men ziet, dat deze proeven zeer goed overeenstemmen zouden, als de reeks van DAVY kon worden weggelaten. Ik geloof, dit des te geruster te mogen doen, omdat ik nog in geen enkel geval de uitkomsten van DAVY heb bevestigd gevonden.

Het ijzer gedraagt zich in de vermelde vloeistoffen dus bijna altijd zoodanig, dat de eerst ingebrachte draad positief is, ten opzichte van den tweeden.

Waarom YELIN, die met geconcentreerde vloeistoffen werkte, bij salpeterzuur het omgekeerde vond dan FECHNER met verdunde oplossingen, zal uit het vorige wel duidelijk zijn geworden. Het dubbele teeken, dat FECHNER vond bij nitras argenti, wordt ook gemakkelijk uit de passiviteit van het ijzer verklaard.

Het electro-positief karakter van ijzer in zwavelzuur schrijf ik (zie de proeven over het bismuth) aan ontwikkeling van waterstof op den eerst ingedompelden draad toe.

§ 3. *Bismuth*. In 1837 deelde de heer ANDREWS eenige proeven mede aan het gezelschap van Britsche natuuronderzoekers te Liverpool, waaruit bleek, dat ook bismuth dergelijke veranderingen ondergaat, als men bij het ijzer had opgemerkt. ANDREWS heeft n.l. gevonden, dat bismuth, in geconcentreerd salpeterzuur, met platina in galvaniesch contact gebracht, ook passief wordt, zoodat het daarna door salpeterzuur van 1,4 spec. gew. niet merkbaar wordt aan-

getast. In hetzelfde jaar deelde SCHÖNBEIN ¹⁾ proeven omtrent dat onderwerp mede en voor zoover ik weet, zijn deze de laatste, die over de passiviteit van bismuth zijn genomen. Toch kan men niet beweren, dat door SCHÖNBEIN alle bijzonderheden zoo volledig zijn onderzocht, dat geene nadere proeven meer zouden noodig zijn. Integendeel, het meeste is nog onopgehelderd gebleven, en het eenige wat de proeven van SCHÖNBEIN ons leeren, is, dat de passiviteit van bismuth specifiek verschillend is van die van ijzer. Om dit aan te toonen, voert SCHÖNBEIN aan, dat de scheikundige werking van ijzer geheel en al ophoudt en die van bismuth niet. Een stuk ijzer in salpeterzuur door middel van een koperdraad met een galvanometer verbonden, geeft slechts een stroom tot op het oogenblik dat het ijzer passief wordt; bij bismuth heeft men een voortdurenden stroom. Ook wordt in het salpeterzuur des te meer nitras bismuthi gevonden, naarmate het metaal er langer in geweest is. Daarenboven, en dit is wel zijn voornaamste grond, ijzer, als positieve electrode in een ontleedtoestel geplaatst, laat even als een edel metaal de zuurstof langs zijne oppervlakte ontwijken, terwijl bismuth, in een dergelijk geval, wordt geoxydeerd, zooals ieder ander metaal zijner klasse.

De passiviteit van het bismuth schijnt derhalve

¹⁾ FOGGEND. Annalen. Bd. 43. pag. 1.

aan eene andere oorzaak, dan aan eene laag oxyde te moeten toegeschreven worden. Nu heeft SCHÖNBEIN gevonden, dat ook rookend salpeterzuur en salpeterig-zuur tijdelijk het bismuth passief maken. Het is dus mogelijk, dat de bedoelde eigenschap verklaard moet worden door het aanwezig zijn van een laag salpeterig-zuur, dat, uit genoemde vloeistoffen, voor een gedeelte, bij voltaiesch contact met platina, voortdurend daarop ontwikkeld wordt. Dat een passieve draad in salpeterzuur van 1,4 spec. gew. weder spoedig actief wordt, zou dan daaruit kunnen voortvloeijen, dat die laag langzamerhand in de vloeistof wordt opgelost.

Het passieve bismuth is electromotorisch niet veel veranderd; terwijl passief ijzer negatief is ten opzichte van zilver, blijft passief bismuth nog positief met betrekking tot koper. Dat het echter electro-negatief geworden is, blijkt uit YELIN's proef door ongelijk indompelen in salpeterzuur, waarbij de eerst ingebrachte draad negatief was ten opzichte van de tweede.

Dit metaal verandert ook electromotorisch in andere vloeistoffen, nl. in zoutzuur, phosphorzuur, zwavelzuur, wijnsteenzuur, azijnzuur, kali, natron, ammoniak, salmiak, aluin en chloornatrium. YELIN en HENRICI vonden, beide, eene positieve verandering er van in zwavelzuur. Dit verschijnsel mag, wegens de proeven van HENRICI ¹⁾, niet aan ontwikkeling van

¹⁾ POGGEND, Ann., B. 79. S. 578.

waterstof toegeschreven worden, zooals bij ijzer en koper. HENRICI plaatste in een vat, dat door een poreuzen wand in twee deelen verdeeld en met zwavelzuur gevuld was, twee platina-draden, die met elkander door middel van den draad van den galvanometer vereenigd waren. Als hij nu in een der deelen van het vat stukjes koper bracht, dan ontwikkelde zich waterstof op een der draden en dit veroorzaakte een stroom van tamelijke sterkte. Bij het gebruik van stukjes bismuth werd volstrekt geen stroom waargenomen, als eene aanwijzing, dat er geen merkbare waterstof-ontwikkeling had plaats gegrepen.

§ 4. *Koper.* Aan het slot zijner verhandeling over het door hem geconstrueerde constante element, vermeldt GROVE ¹⁾ een verschijnsel, dat hij waarnam, toen hij koper en platina als electroden gebruikte ter ontleding van een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur. Er gebeurde niets bijzonders, toen het platina de positieve electrode was, maar toen hij het koper daarvoor in plaats stelde, werd weldra de stroom tot nul gereduceerd, terwijl het koper blank bleef, maar niet, zooals een edel metaal en passief ijzer dit doen, zuurstof aan zijne oppervlakte ontwikkelde. Later ontdekte hij, dat hetzelfde verschijnsel in zwavelzuur alleen ook optreedt, wanneer slechts de stroom sterker

¹⁾ Phil. Magaz. [3], Bd. 15. p. 292.

wordt. Hij verklaart het te recht daaruit, dat het koper een laag oxyde of oxydule op zijne oppervlakte verkrijgt, waardoor het passief wordt. Het verschil met ijzer ligt alleen daarin, dat die laag bij ijzer een goede geleider voor den stroom is, terwijl die bij koper slecht geleidt en de stroom doet ophouden. BUFF ¹⁾ vond, dat zelfs in zeer verdund zwavelzuur het koper, als positieve electrode, door eene dunne laag bedekt wordt, die dan echter niet dik genoeg is om den stroom geheel te doen ophouden. Het aldus gebruikte koper was zelfs electro-negatief geworden ten opzichte van platina.

Dit metaal is ook door velen naar de methode van het ongelijktijdig indompelen onderzocht. Het resultaat daarvan is in de volgende tabel nedergelegd:

	Zwavel- zuur.	Salpeter- zuur.	Zoutzuur.	Phosphor- zuur.	Azijnzuur.	Wijnsteen- zuur.	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Salmiak.	Aluin.	Keuken- zout.	Zwavel- kalium.	Water.	Kool- kalk.
Yelin.	— verd.	—	—	—	—	+	— verd.	+	+	+	+	—			
Davy.	—	idem.	idem.				—	—	—						
Marianini.	—	—	—						—						
Henrici.	+	+	+						niet verd.						
Becquerel.	—	idem.							—						
Walcker.	—	—													
Munk.	—	—													
Fechner.	ver- d.	idem.	idem.												
Schröder.	+	+	+				+	+	+			+	+		
Hoorweg.	+	—	—				+	+	+			—	—	—	—

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharmacie. Bd. 102. S. 265.

Mijne proeven zijn genomen met geconcentreerde kali en ammoniak, even als die van YELIN en BECQUEREL, waartegen zij strijden. Bij keukenzout verschillen mijne uitkomsten evenzeer van die van FECHNER, met wien ik overigens goed overeenstem. Ik heb daarom beide proeven veelmalen herhaald en altijd met denzelfden uitslag, zoodat ik de genoemde uitkomst van YELIN, BECQUEREL en FECHNER moet verwerpen. Het dubbele teeken van SCHRÖDER voor zwavelzuur, moet ik toeschrijven aan heterogeniteit der draden, die hij, evenmin als anderen, heeft geëlimineerd. Juist bij keukenzout is een der weinige gevallen opgetreden dat ik den aard van de oppervlakkige laag heb kunnen ontdekken, die den stroom levert. Het was hier waarschijnlijk, dat die laag uit chloorkoper zou bestaan, daar het bekend is, dat koper met chloorkoper wordt bedekt, als het lang in pekels heeft gestaan. In die veronderstelling werden beide draden goed schoongemaakt, de een daarop, voor een zeer korten tijd, in den damp van zoutzuur gehouden en toen gelijktijdig met den anderen in het glas met keukenzout gedompeld. De uitslag van den naald bewees dat werkelijk een sterken stroom ontstaan was, in de verwachte richting.

Voor koper in verdund zwavelzuur is de aard van de laag, zooals bij de behandeling van bismuth gebleken is, door HENRICI bepaald. Ik heb mij daarenboven overtuigd, dat hier geen koperoxyd als electro-

motor optreedt, zooals ook verwacht kon worden, want als de eene draad door verhitting met koper-oxyd bedekt en de andere schoon gemaakt was, dan ontstond een stroom in tegenovergestelde richting als bij ongelijktijdig indompelen van twee blanke koperdraden. Bij deze proef nam ik zeer vele pulsaties waar, waarvan ik de oorzaak niet kon opsporen.

§ 5. *Nikkel, Kobalt.* In eene verhandeling over de passiviteit van ijzer, deelt BEETS ¹⁾ mede, dat ook nikkel, door verwarming tot aanloopen, negatief wordt, deze eigenschap in zuren echter spoedig verliest. maar door verwarming weder terug bekomt. NICKLES heeft beide metalen later naauwkeurig onderzocht ²⁾ en bevonden dat beide passief worden, ofschoon in mindere mate dan ijzer. Zij verkrijgen deze eigenschap door indompeling in salpeterzuur, zoowel rookend als gewoon, en door verwarming tot zij aanloopen. Door hun electro-negatief karakter kunnen zij dan een actieven ijzerdraad tot den passieven toestand overbrengen, hetgeen door bismuth nooit geschiedt.

Men kan deze actieve en passieve metalen naar hunne electromotorische kracht, in verschillende vloeistoffen, volgens NICKLES aldus rangschikken :

¹⁾ Pogg. Annalen. Bd. 63. S. 423.

²⁾ NICKLES. Comptes rendues. T. 37. p. 284.

	Actief.	Passief.
In rookend salpeterzuur	+ Co., Ni. —	+ Co., Ni.
In salpeterzuur hydraat		
spec. gew. 1,34	+ Co., Ni. —	Co., Ni.
In zwavelzuur hydraat. .	Co., Ni. —	Ni., Co.
Met 9 vol. water.	Ni., Co.	Co., Ni.
In kaliloog	Ni., Co.	Ni., Co.

Volgens YELIN wordt ook nikkel electromotorisch veranderd in al de vloeistoffen met welke hij geëxperimenteerd heeft (zie de tabel boven). Overigens zijn geene proeven daarover bekend, evenmin als omtrent kobalt.

§ 6. *Tin*. Voor een korten tijd, wordt ook dit metaal in salpeterzuur van 1,5 spec. gew. niet aangegrepen ¹⁾. In de lucht gehouden, gaat het echter weder spoedig tot den actieven toestand over. Beter komt de passiviteit te voorschijn, wanneer men het in salpeterzuur met platina in aanraking brengt. Het tin is dan ook electro-negatief met betrekking tot een actieven draad. Even als ijzer en koper is het aan vele proeven, door ongelijktijdig indompelen in verschillende vloeistoffen, onderworpen, die alle vereenigd zijn in de volgende tabel.

¹⁾ WIEDEMANN, Die Lehre vom Galvanismus. Bd. I. S. 528.

De eerst ingedompelde draad is

	Zwavel- zuur.	Salpeter- zuur.	Zoutzuur.	Phosphor- zuur.	Azijnzuur.	Wijnsteen- zuur.	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Salmiak.	Aluin.	Keuken- zout.	Zwavel- kalium.	Water.
Yelin.	—	—	+	+	+	+	+	+	—	+	+	+		
	ver- dund.	idem.	idem.											
Davy.	—	—	—				—						—	
Marianini.	+	—												
Fechner.	+	+	+						+				+	
Schröder.	—	+					+	—						—
Hoorweg.	—	+					+	—	—					—

De overeenstemming laat hier wat te wenschen over. De tegenstrijdigheid bij salpeterzuur laat zich door den verschillende graden van concentratie verklaren met betrekking tot de passiviteit. De verhouding van tin in verdund zwavelzuur en in kali is vrij duister, wegens het optreden van twee stroomen waar tusschen ik niet beslissen kon, welke den normale moest voorstellen. Bij keukenzout vond ik even als voor koper, de oorzaak van den stroom in een laag chloortin, dat zich op den eerst ingedompelden draad had neêrgezet.

§ 7. *Aluminium*. Dit metaal wordt, naar de onderzoekingen van BUFF¹⁾, passief in salpeterzuur van iedere mogelijke concentratie, vooral door het in dat zuur met platina aan te raken. Ook verkrijgt het die eigenschap, door als positieve electrode in een ontleedtoestel gebruikt te worden. In zwavelzuur en alkaliën

¹⁾ Annalen der chemie u. pharmacie. Bd. 102 S. 265.

blijft het daarentegen actief. Men kan dus een keten maken van aluminium, kali en salpeterzuur, hetgeen een vrij constanten stroom levert. De hoeveelheid silicium echter, die altijd in dit metaal voorkomt, maakt de toepassing van zulk een keten soms ongeschikt.

Proeven omtrent ongelijktijdig indompelen zijn voor dit metaal niet genomen.

§ 8. *Zink en lood.* Omtrent lood vermeld BUFF ter loops, dat het passief kan worden, zonder echter bijzonderheden of bewijzen mede te deelen. De passiviteit van zink is door MUNK ontdekt, toen hij proeven nam met een zink-koper element in gewone basiesche koolzure kali¹⁾. Hij bemerkte, dat, na eenigen tijd, de stroom verdween en eindelijk omkeerde. Dit kon niet het gevolg zijn van polarisatie, want verwarming van het zink, dus van de positieve poolplaat, herstelde de oorspronkelijke stroomsterkte. Hij bevond dat het zink deze passiviteit dagen lang kon bewaren, maar die oogenblikkelijk verloor in verdund zwavelzuur of door vijlen.

In andere vloeistoffen ondergaan zink en lood dergelijke veranderingen als andere metalen. De proeven, daaromtrent genomen, zijn vermeld in de volgende tabellen, waarbij weder het teeken van den eerst ingedompelden draad is aangegeven:

¹⁾ FOGGENDORFF, Annalen. Bd. 47. S. 448.

Z I N K.

	Zwavel- zuur.	Salpeter- zuur.	Zoutzuur.	Phosphor- zuur.	Azijnzuur.	Wijnsteen- zuur.	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Salmiak.	Albin.	Keuken- zout.	Zwavel- kalium.	Water.	Koolz. kalk.	Sulph. zinc.
Yelin.	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Wetzlar.	—															
	ver- dund.	idem.	idem.													
Davy.	—	—	—													
Marianini.	+						—									
Oerstedt.	+	+														
Fechner.	+	+	+									±				
Munk.																
Schröder.	±													—	—	
Hoorweg.	+						+							—		+

L O O D.

Yelin.	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+				
Wetzlar.	—															
Davy.													—			
	ver- dund.															
Marianini.	+															
Henrici.													—			
		ver- dund.	idem.													
Fechner.	+	+	+									—				
Schröder.	±													—		
Hoorweg.	±											—		—		

De overeenstemming der proeven is voor beide metalen goed te noemen. Alweder zijn het de uitkomsten van DAVY, welke van die van anderen afwijken. Voor zwavelkalium echter is zijne uitkomst geverifiëerd door die van HENRICI. Het dubbel teeken, dat FECHNER voor zinkdraden in keukenzout vindt, durf ik aan heterogeniteit der draden toeschrijven; ik houd het voor zeer waarschijnlijk, dat ook hier, zooals bij alle andere metalen, de eerst ingedompelde draad negatief wordt. Het dubbel teeken van zink en lood in verdund zwavelzuur weet ik niet te verklaren. Wellicht

zouden hier twee lagen kunnen gevormd worden, eerst een van waterstof, dan een van zink- en lood-oxyde.

§ 9. *Zilver, goud, palladium.* Wij zijn nu genaderd tot de edele metalen. De werking der vloeistoffen wordt, wegens de geringe scheikundige werking, duisterder en de proeven worden schaarscher.

De twee eerste metalen zijn door YELIN nog met al zijne vloeistoffen onderzocht. Hij bevond dat door al die vloeistoffen, behalve door salpeterzuur, deze metalen zoodanig veranderd werden, dat de eerst ingedompelde positief was ten opzichte van den later ingebrachten draad. Deze proeven zijn door geene andere geverifiëerd. Voor keukenzout vonden FECHNER en ik het tegenovergestelde resultaat. DAVY en FECHNER hebben zilver nog in zwavelkalium onderzocht en wederom strijden zij tegen elkander; ik aarzel niet, met FECHNER aan te nemen, dat zilver in zwavelkalium negatief veranderd wordt. Beide metalen zijn door SCHRÖDER in water onderzocht en in beide gevallen was de eerst ingebrachte draad negatief ten opzichte van den tweeden. Voor zilver heb ik deze uitkomst bewaarheid gevonden.

Omtrent palladium bestaat slechts ééne proef en wel van DAVY met zwavelkalium. Ook hier zijn dus nog vele onderzoekingen noodig.

§ 10. *Platina.* Dit metaal heeft talrijke proeven uitgelokt, waarschijnlijk omdat geene scheikundige

werking van verschillende vloeistoffen daarop bekend was en het geheimzinnige aantrok, dat men in de zoogenaamde katalytische werking van dit metaal vond. En stellig zijn deze proeven van groot belang want, meer nog dan die omtrent de gasbatterij, moeten zij, bij geregeld onderzoek, licht verspreiden over die duistere »action de presence” der chemisten.

Er zijn verschillende hypothesen gesteld, omtrent de veranderingen der electromotorische werking van platina door de vloeistoffen waarin het gedompeld is.

WALCKER ¹⁾ meende de verklaring daarin te vinden, dat het metaal, door de vloeistof op zijne oppervlakte te verdichten, den graad van concentratie der vloeistof in zijne nabijheid veranderde. Hij had nl. gevonden, dat verschillende concentratiën van dezelfde vloeistof, bij galvaniesch contact door middel van platina-lepeltjes, een stroom voortbrachten. Het is mogelijk, dat de verklaring van WALCKER in enkele gevallen de ware is; algemeen is zij niet, want niet altijd, wanneer, volgens zijne proeven, de stroom van de meest geconcentreerde vloeistof door den sluitdraad naar de verdunde vloeit, gaat, zooals dan gebeuren moest, ook de stroom van den eerst ingebrachten platinadraad naar den later ingedompelden.

¹⁾ POGGENDORFF, Annalen, Bd. 4. S. 301.

FECHNER zoekt het electromotorisch vermogen van platina te verklaren uit scheikundige werking, maar, hoe gemakkelijk deze hypothese ook alle verschijnselen uitlegt, zij heeft volstrekt geen bewijs voor zich.

DE LA RIVE ¹⁾ eindelijk, vindt de verklaring in de werking van de zuurstof der lucht, die, zooals hij heeft aangetoond, altijd op de oppervlakte van het platina is gecondenseerd. Deze zuurstof wordt van de eerst ingestokene plaat door de vloeistof opgelost en men heeft dan, bij het indompelen van de tweede plaat, twee stukken platina tegen elkander over, waarvan de eerste zuurstofvrij, de andere nog daarmede bedekt is. Er moet dus een stroom optreden van de eerst ingebrachte plaat door de vloeistof naar de laatste.

Gaarne wil ik toegeven, dat de hypothese van DE LA RIVE ook voor eenige gevallen doorgaat, maar, dat zij altijd de juiste voorstelling van de werking is, moet ik bestrijden.

Volgens deze hypothese, toch, zou in alle vloeistoffen de eerst ingebrachte draad positief moeten zijn ten opzichte van den tweeden en dat dit niet het geval is, blijkt uit het verslag der proeven omtrent platina, in de volgende tabel vervat.

¹⁾ Archives d'Electr. T. I. pag. 214.

De eerst ingedompele is in:

	Zwavel- zuur.	Salpeter- zuur.	Zoutzuur.	Phosphor- zuur.	Azijsuur.	Wijnsteen- zuur.	Kali.	Natron.	Ammoniak.	Salmiak.	Keuken- zout.	Zwavel- kalium.	Water.	Koper- vitriool.
Yeli.	+	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+			
Fechner.	—	—					—	+			+			
Hoorweg.	—		—								—		—	+
	ver- dund.													
Henrici.	+								+			+		+
Becquerel.	+													
Marianini.		—												
Beetz.	+													
Schröder.													—	

Men ziet dat in geconcentreerd zwavelzuur, zoutzuur, salpeterzuur, keukenzout, water en waarschijnlijk ook in kali, juist een stroom van tegenovergestelde richting optreedt, dan de laatstgenoemde theorie aangeeft.

Behalve de in de tabel vermelde proeven, zijn er nog eenige op zich zelf staande van HENRICI en FECHNER. HENRICI vond den eerst ingedompelden draad positief in ijzervitriool, koper- en ijzer-chlorid, jodkalium en nitras hydrargyrosus. FECHNER vond hetzelfde voor nitras argenti en waterachtig zwaveligzuur.

§. 4. Door het voorgaande is genoegzaam bewezen; hoe algemeen de regel is, dien ik voorop stelde, dat de metalen en de vloeistoffen electromotorisch veranderd worden. Met de kennis van dien regel toegerust, kunnen wij gemakkelijk eene verklaring vinden van het verschijnsel, het eerst door BECQUEREL ontdekt, dat men een stroom verkrijgt, wanneer men

van twee gelijksoortige metaaldraden, die in een vloeistof staan, de een voor een korten tijd er uit neemt en daarna weder er in dompelt.

Beide metaaldraden toch, hebben door de vloeistof eene electromotorische verandering ondergaan, beide evenveel en daarom bestaat er geen stroom. Maar zoo nu een der draden er uit wordt genomen, dan zal of de een of de ander veranderd worden, de eerste door den invloed der lucht of door ontwikkeling b.v. van het gas dat hij gecondenseerd had, de andere door nog sterker door de vloeistof aangedaan te worden, in het geval dat hij nog niet zijn maximum van verandering had ondergaan. In elk geval zal er een verschil in electromotorisch karakter ontstaan tusschen de beide draden en er zal een stroom worden opgewekt. De richting daarvan zal dezelfde zijn als die bij ongelijktijdig indompelen van hetzelfde metaal in dezelfde vloeistof wordt opgemerkt, waarbij dan de aan de lucht gehouden draad overeenkomt met den laatst ingedompelden.

Deze verklaring van het bedoelde verschijnsel wordt volkomen gerechtvaardigd, door de vergelijking van de tabel van WIEDEMANN ¹⁾ voor de richting der stroommen, zoo als die in het bedoelde geval zijn waargenomen, met de tabellen in de vorige paragrafen ge-

¹⁾ Die Lehre von Galvanismus. Th. I. p. 537.

geven voor de stroomen, door ongelijktijdig indompelen ontstaan.

Geheel uit denzelfden grond wordt verklaard het ontstaan van stroomen, door de beweging van een der twee gelijksoortige metaaldraden, die in dezelfde vloeistof geplaatst zijn.

Van den bewogen draad wordt dan voor een gedeelte de laag opgelost, die er door de vloeistof op gebracht was, en die draad moet zich dus electromotorisch gedragen, als de laatst ingedompelde van twee gelijksoortige, versch gereinigde draden.

Het ontstaan van stroomen door het bewerken van gelijksoortige electroden is het eerst door STURGEON ¹⁾ opgemerkt. Later hebben zich vele natuurkundigen, zooals FARADAY, DUBOIS-REYMOND en POGGENDORFF hiermede bezig gehouden. De meeste proeven heeft E. BECQUEREL ²⁾ daaromtrent genomen. In het vat met de electrolyt was een poreuze cylinder geplaatst, met dezelfde vloeistof gevuld; hierin was de eene draad gedompeld, terwijl de andere door middel van een electromagnetisch rotatie-apparaat in het vat werd rondgevoerd. Zijne uitkomsten, zoowel als die der reeds genoemde physici, bevestigen de gegevene verklaring, door de vergelijking er van met de tabellen der vorige paragrafen.

¹⁾ Recent experimental Researches. 1830. p. 46.

²⁾ Annales de Chimie et de physique [3] T. 44. p. 401.

Natuurlijk moet hetzelfde gevolg bereikt worden of men de eene draad in de vloeistof beweegt, of dat men de vloeistof rondom dien draad in beweging brengt. Werkelijk heeft ADIE ¹⁾ stroomen waargenomen, die op deze wijze ontstonden, nl. door eene van twee gelijksoortige platen in eene stille beek of in den grond en de andere, daarmede galvaniesch verbonden, in stroomend water te plaatsen.

De veranderingen, die de metalen ondergaan, door de vloeistoffen waarin zij gedompeld zijn, moeten invloed uitoefenen op de electromotorische kracht van de ketens waarin zij gebruikt worden.

In vele gevallen keert zich daardoor de richting van den stroom om, nl. wanneer een der metalen eene sterkere of eene tegenovergestelde verandering ondergaat dan de andere.

Die gevallen zijn door vele physici met nauwkeurigheid onderzocht, maar, aangezien daaruit geen verdere gevolgtrekkingen zijn af te leiden, zal ik mij niet ophouden met eene bloote opnoeming er van ²⁾.

Somtijds keert zich de stroom meermalen om. Zoo vond OERSTEDT, dat lood in rookend salpeterzuur zich tegenover bismuth eerst positief, dan negatief en

¹⁾ Phil. Magaz. T. 31, pag. 355.

²⁾ Te meer kon ik dit nalaten, daar eene vrij volledige opgave daarvan voorkomt in het meergenoemde handboek van WIEDEMANN, Die Lehre vom Galvanismus Th. I. p. 538—544.

daarna blijvend positief gedraagt. FECHNER ¹⁾ heeft zelfs bij zink en tin in geconcentreerd nitras argenti de stroomrichting vijf keeren zien veranderen.

Hier moet men dus aannemen, dat vooreerst de veranderingen der verschillende metalen verschillend zijn en dat, daarenboven, ieder der beide veranderingen op eene onregelmatige wijze toe- of afneemt.

¹⁾ POGG. Annalen, Bd. 47. pag. 3.

VIERDE HOOFDSTUK.

INVLOED VAN WARMTE EN LICHT.

Wanneer door de warmte de affiniteit der lichamen onderling veranderd wordt, dan zal daardoor het arbeids-aequivalent van de chemische reactie gewijzigd worden, die in de galvanische cel de electriciteit ontwikkelt; de electromotorische kracht moet dan afhankelijk zijn van de temperatuur.

Zoo eene andere werking de oorzaak der electriciteit is, zal de warmte ook invloed uitoefenen op de electromotorische kracht, in geval zij de energie dier werking wijzigt.

Bij zijne proeven over de stroomen, die ontstaan door het ongelijktijdig indompelen van twee gelijksoortige metaaldraden in dezelfde vloeistof, ontdekte WALCKER ¹⁾, dat van twee platinaplaatjes, die in water

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 4, S. 301.

geplaatst waren, altijd diegene positief was, die het warmst was. NOBILI ¹⁾ bevestigde deze uitkomst.

In 1840 deelde FARADAY ²⁾ eene vrij groote reeks van dergelijke waarnemingen mede. Een U-vormige buis werd met de vloeistof gevuld, een der armen er van verwarmd en daarna in beide armen twee gelijksoortige metaaldraden gedompeld, die aan de einden van den galvanometerdraad waren bevestigd. De vele voorzorgen, die hij nam, geven aan zijne proeven recht op vertrouwen. Hij experimenteerde, behalve met platina, ook met goud, zilver, ijzer, koper, zink, tin, lood en kadmium in verdunde en geconcentreerde oplossingen van kali, zwavelzuur, salpeterzuur, zoutzuur en zwavelkalium. Zijne verklaring van het optreden der stroomen is de zoo even vermelde, nl. dat door de verwarming de affiniteit der verschillende stoffen onderling gewijzigd wordt. Hij verzet zich sterk tegen de meening, die later algemeen is verspreid, dat de bedoelde stroomen niets anders zouden zijn dan thermo-stroomen, tusschen het metaal en de vloeistof opgewekt.

De uitkomst zijner proeven is later in allerlei tijdschriften en leerboeken opgenomen. Ik zal daarvoor dus alleen naar die verwijzen ³⁾. Merkwaardig is het,

¹⁾ SCHWEIGG, Journ. Bd. 53, S. 273.

²⁾ Phil. Transact. 1840, Pt. I.

³⁾ WIEDEMANN, Die Lehre vom Galvanismus Th. I, S. 598.

dat, op eene enkele uitzondering na, de richting van den stroom dezelfde is, alsof beide draden dezelfde temperatuur bezaten en de draad, die in plaats van den warmen is getreden, het eerst ingedompeld was geworden.

Met platina zijn op dezelfde wijze nog proeven genomen door SCHRÖDER ¹⁾, HENRICI ²⁾ en GROVE ³⁾, en ook deze geven de richting aan, die ik heb omschreven. In zeer enkele gevallen strijden HENRICI's uitkomsten met die van FARADAY, voor welke zij dan, bij gebrek der noodige voorzorgen, moeten onderdoen.

Nog voordat de proeven van FARADAY bekend waren, heeft PÉCLET, op eene geheel andere wijze, den invloed der warmte op de electromotorische kracht onderzocht ⁴⁾. Deze bracht in een zinken schaalje eerst koud en daarna kookend zwavelzuur en ging met een gewone goudblad-electroscoop na, of in die twee gevallen de spanning der ontwikkelde electriciteit verschillend was. Hij bespeurde niet het minste verschil, maar dit bewijst alleen dat zijn instrument te ongevoelig was, om dergelijke kleine veranderingen aan te wijzen.

Volkomen hetzelfde bewijzen de proeven van PETRUSCHEFSKY ⁵⁾, waardoor hij wil aantoonen, dat de

¹⁾ Pogg. Annalen, Bd. 54, S. 57.

²⁾ Pogg. Annalen, Bd. 79, S. 171 u. 473.

³⁾ Phil. Mag. (4) T. 13. pg. 1.

⁴⁾ Ann. de Chim. et de physique (3). T. 3. pg. 233.

⁵⁾ Bulletins de St. Petersburg, T. 15, pg. 336.

electromotorische kracht van een Daniellsch element constant blijft, wanneer de temperatuur 63° R. verandert. Daar ik nl. bij mijne proeven soms groote bezwaren ontmoet heb, omdat constante elementen mij bleken nog tot de vrome wenschen te behooren, wijst genoemde proef alleen op een onvoldoenden graad van gevoeligheid bij het meet-instrument van PETRUSCHEFSKY. Daarenboven lijdten zijne opgaven nog aan dit groote gebrek, dat er geene vermelding bij gevonden wordt van de wijze, waarop hij tot dit resultaat geraakt is.

Op niet veel grooter naam van nauwkeurigheid mogen de proeven van POGGENDORFF roem dragen, ofschoon de methode zeer aan te prijzen is ¹⁾. Deze vereenigde twee galvanische elementen zoodanig tot een keten, dat de stroomen elkander tegenwerkten. Als hij dan beide elementen volkomen van denzelfden aard en dezelfde grootte nam, was de naald van den in den keten gesloten multiplicator in rust. Nu werd een van de beide elementen tot de kookhitte der vloeistof verhit en nog altijd bleef de naald op het nulpunt gericht, hetgeen POGGENDORFF aanziet voor een bewijs, dat de warmte geen invloed op de electromotorische kracht uitoefent. Vooreerst bewijst de rustige toestand van de magneetnaald nimmer

¹⁾ POGG. Ann. Bd. 50, S. 261.

meer, dan dat er geene zoodanige kracht voorhanden is, die intensiteit genoeg bezit, om haar in beweging te brengen. Daarenboven kan men aantoonen, dat, indien POGGENDORFF's galvanometer zoo gevoelig was, als hij beweert, juist de rustige stand van den naald datgene bewijst, wat hij, op grond daarvan, ontkent. POGGENDORFF toch nam twee elementen van koper en geamalgameerd zink in keukenzout of verdund zwavelzuur. Nu heeft men in het vorige hoofdstuk kunnen zien, dat, bij ongelijktijdig dompelen van zinken en koperen draden in vermelde vloeistoffen, er stroomen ontstaan, die voor beide metalen dezelfde richting hebben. Daar POGGENDORFF zijne platen niet met vernis heeft bedekt, zal, bij het verwarmen van het eene element tot de kookhitte der vloeistof, het niveau daarvan wel aanmerkelijk gestegen zijn; daardoor moeten nieuwe deelen zink en koper er mede in aanraking komen en de stroomen optreden, die door het ongelijktijdig indompelen veroorzaakt worden. Die stroomen zijn, bij beide metalen, niet van dezelfde intensiteit, zullen elkander dus niet opheffen. Is dan de naald van een zeer gevoeligen galvanometer in rust, dan moet ook een andere stroom zijn opgewekt, die daaraan gelijk is, maar tegenovergestelde richting heeft. Deze stroom kan geen andere geweest zijn, dan die door invloed der warmte ontstaat.

Het blijkt dus, dat de heer LINDIG de wetenschap groo-
ter diensten heeft bewezen, door zich de moeite te

getroosten, deze zaak meer volledig en nauwkeurig te onderzoeken.

In de Pogg. Annalen, Bd. 125, komt eene verhandeling van dezen natuurkundigen voor, die in vele opzichten uitmuntend mag genoemd worden.

In het bezit gesteld van een buitengewoon gevoeligen spiegel-galvanometer van WIEDEMANN, met 12000 windingen, was hij in de gelegenheid, om zeer geringe hoeveelheden electriciteit te onderzoeken, en uitmuntend heeft hij van deze gelegenheid gebruik gemaakt, om voor eenige metalen en verschillende electrolyten den bedoelden invloed der warmte na te gaan. Naderhand heeft hij eenige zijner uitkomsten nog bevestigd door proeven met een electrometer van DELLMANN.

LINDIG heeft zijne onderzoekingen aangevangen met de vergelijking van de electromotorische krachten van twee Daniëlsche elementen, waarvan het een op constante temperatuur gehouden en het andere verwarmd werd. Dit geschiedde naar de laatste compensatiemethode van Dr. BOSSCHA. (Zie Hoofdstuk I).

Van de vele proeven, die hij op deze wijze nam, zal ik slechts eenige vermelden, die duidelijk genoeg aantoonen, dat de electromotorische kracht van een Daniëlsch element met de temperatuursverhooging *stijgt*.

Hij vond voor de verhouding van de electromotorische krachten der beide elementen, als het eene op de constante temperatuur van 19°7 C werd gehouden,

bij 19,7°	temperatuur van het tweede element,	$e = 100$
» 35,5	» » » » »	$= 102,8$
» 28,5	» » » » »	$= 101,3$
» 25,0	» » » » »	$= 100,3.$

De verschillen zijn klein, maar als men in aanmerking neemt, dat de opgegevene getallen de gemiddelde zijn uit vele waarnemingen, dan kunnen zij vrij zeker de bedoelde verandering aantoonen, vooral in verband met vele andere, die LINDIG opgeeft. Gelukkig viel hier de verandering door de warmte, in tegenovergestelde zin uit, dan de polarisatie en kon dus dadelijk worden besloten, dat deze hier niet in het spel was.

Bij een element van DANIELL hebben er twee verschillende reactiën plaats en door deze eerste proef kon dus niet worden opgemaakt, aan welke werking de stijging der electromotorische kracht moest worden toegeschreven. Om dit te beslissen heeft LINDIG de veranderingen zelve nagegaan, die ieder dier scheikundige reactiën door temperatuursverhooging ondergaat.

Hij vulde twee glazen vaten, die ieder in een luchtbad geplaatst waren, met sulphas cupri en vereenigde beide door middel van een hevel, met dezelfde vloeistof gevuld. Twee gevoelige thermometers gaven de temperatuur in beide vaten aan; in ieder vat werd een koperen draad geplaatst, die door middel van den galvanometer met elkander verbonden waren. Bij gelijke temperatuur en homogeniteit der draden was de

electrische spanning tusschen koper en sulphas cupri, aan beide zijden, dezelfde en kon geen stroom ontstaan. Werd bij de verwarming die electrische spanning anders, dan was het evenwicht verbroken, hetgeen zich openbaren moest in de afwijking van den magneetnaald.

Uit de richting van den stroom kon dan verder worden opgemaakt, in welken zin die spanning gewijzigd werd, daar uit de proeven van KOHLRAUSCH met den condensator bekend is, dat hier het koper met negatieve en de sulphas cupri met positieve electriciteit geladen wordt. De proeven toonden duidelijk aan, dat de stroom met toenemende kracht van het kouden vat, door den hevel, naar het warmen ging, dat dus de warme draad zich negatief ten opzichte van den kouden gedroeg, en dat de electrische spanning tusschen koper en sulphas cupri met de temperatuur afneemt ¹⁾.

Ten einde deze geheel nieuwe uitkomst te verifiëren, heb ik ook eene reeks proeven ondernomen, om den invloed der warmte op de electromotorische kracht van koper in koper-vitriool te bepalen. De inrichting van LINDIG's proeven scheen mij zeer geschikt en doelmatig toe, wat de hoofdzaak aangaat. Ik nam dus ook twee glazen met sulphas cupri gevuld en door een hevel vereenigd, terwijl ieder glas in een luchtbad werd gesloten. Even als hij, zocht ik twee ko-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 47, S. 15.

perdraden te verkrijgen, die zoo homogeen mogelijk waren en wachtte ook geruimen tijd met proefnemen, opdat de stroom, door heterogeniteit ontstaan, verdwijnen zou. Maar, wetende hoeveel invloed dáárdoor kon uitgeoefend worden, dat, bij het stijgen van het niveau in het verwarmde glas, telkens versche deelen koper met de vloeistof in aanraking komen, durfde ik niet, zooals hij, eenvoudig de koperdraden in de vloeistof plaatsen, maar voorzag deze vooraf tot eene bepaalde diepte met vernis, terwijl de draad nog voor het grootste gedeelte in een caütchuc buisje werd gesloten. Zoo vermocht het stijgen van het niveau volstrekt geen invloed uit te oefenen.

Even als LINDIG, gebruikte ik ook, ter vergelijking van de electromotorische kracht van het stelsel, de methode van FECHNER. Misschien zal men het, na het lezen mijner inleiding, vreemd vinden, dat ik juist deze methode uitkoos, dus ben ik verplicht de redenen aan te geven, die mij daartoe leidden. Bij de methode van FECHNER heeft men door twee enkele metingen de verhouding der electromotorische kracht van twee elementen; zij is de eenige methode, die zeer weinig tijd tot de bepaling dier verhouding eischt en is dus zeer geschikt voor het onderhavige geval, waar men de verhouding bepalen moet van de van oogenblik tot oogenblik toenemende veranderingen der electromotorische kracht van hetzelfde element. Ten tweede had ik slechts veranderingen der electromotorische kracht te meten,

die absoluut vrij klein zijn en de weerstand behoefde dus niet zoo bijzonder groot te zijn, om veranderingen in den inwendigen weêrstand te mogen verwaarloozen.

De weêrstand, dien ik aanwendde, was behalve den grooten weêrstand van den galvanometer, die van den dunnen draad van een klein Rumkorffsch inductie-werktuig. Ik overtuigde mij, vooraf, dat een weêrstand van 20 el dunnen draad, volstrekt geen invloed op de afwijking van de naald had en dat dus alle veranderingen des inwendigen weêrstands, kleiner dan den genoemden, konden verwaarloosd worden.

Door mijn hooggeschatten promotor was ik in het gebruik gesteld van een meet-apparaat, dat voor de bepaling van geringe intensiteiten allergegeschikt is.

Dit werktuig is de spiegel-galvanometer van WEBER, door Prof. RIJKE beschreven in Pogg. Ann. Bd. 102, S. 483, waarvan de in millimeters verdeelde schaal, met den kijker, op $2^m,879$ van de spiegel verwijderd was, zoodat eene verplaatsing van 100 millimeters met eene angulaire verplaatsing van $0^{\circ}59'$ overeen kwam. De kijker veroorloofde $\frac{1}{5}$ millim. met tamelijk goede nauwkeurigheid af te lezen. Om intusschen dezen galvanometer met dien van 12000 windingen, welken LINDIG gebruikte, in gevoeligheid te doen overeenstemmen, heb ik, op raad van Prof. RIJKE, de door POGGENDORFF voorgeslagen methode gevolgd en op een afstand van $0^m,753$ een grooten magneet, in het azimuth van de magneetnaald en nagenoeg in hetzelfde horizontale

vlak daarmede, zoodanig aangebracht, dat deze de werking van het aardsche magnetismus gedeeltelijk ophief¹⁾. Nu bezat het instrument eene verwonderlijke gevoeligheid. De hulpmagneet kon ongelukkig niet op een geïsoleerd voetstuk geplaatst worden, zoodat hij licht aan het trillen werd gebracht en het nulpunt zich soms eenige millimeters verplaatste. Daar de naald een vrij langen tijd noodig had om tot een bepaalden stand van rust te komen, werd altijd alleen de afwijking rechts waargenomen en daarenboven de plaats van het nulpunt vóór en na de proef bepaald. Wanneer de beide laatste standen eenige millimeters verschilden, dan werd uit de tijden, waarop de drie aflezingen geschied waren, opgemaakt, welk deel der afwijking voor het eerste en welk deel voor het tweede nulpunt gold. Voorloopige proeven hebben mij de goede uitkomst hiervan leeren kennen.

De angulaire waarden, α , der afwijkingen, werden bepaald door de gewone formule

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d}{a} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{8} \frac{d^2}{a^2} \right) \text{ enz.}$$

waarin a de afstand van de schaal tot den spiegel en d de afgelezene verplaatsing in millimeters voorstelt. Daar de tweede term van die formule voor $d = 100^{\text{mm}}$ slechts eene waarde van 0,0000052 ver-

¹⁾ Door de methode der oscillaties, heb ik gevonden dat deze magneet op de naald eene werking uitoefende gelijk 0,36 van die van het aardsche magnetismus.

krijgt en de grootste verplaatsing, die ik waarnam, die van 100^{mm} niet te boven ging, kon ik de tweede en hoogere termen verwaarloozen en stellen

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d}{2a}$$

Voor eene angulaire verplaatsing van 0° 59' van de magneetnaald, kon ik ook geheel en al verwaarloozen, de verandering in richting, die de werking van den hulpmagneet, bij de verplaatsing van de naald, ondergaat, en kon ik dus, binnen de fouten der waarneming nauwkeurig, stellen

$$J = (A - P) \operatorname{tg} \alpha$$

als A en P de intensiteiten van de werking der aarde en van den hulpmagneet uitdrukken. De intensiteiten, en ook de electromotorische krachten waren dus rechtstreeks evenredig aan de waargenomene verplaatsingen van het beeld der verdeelde schaal ¹⁾.

¹⁾ Voor het geval, dat de afwijkingen te groot zijn, om te kunnen stellen,

$$J = (A - P) \operatorname{tg} \alpha,$$

kan men zich geschikt bedienen van het volgende stel formules. Veronderstel den hulpmagneet in het azimuth van de naald, juist in hetzelfde horizontale vlak. Ieder deeltje er van oefent eene afstotende kracht uit, op de naar hem toegekeerde pool van de naald. De gezamenlijke werking van alle deeltjes kan men voorstellen door eene enkele kracht, naar een onbekend punt van den magneet gericht.

Noem den afstand van dat punt tot het middelpunt van de naald, a , dien van de pool van de naald tot hetzelfde middelpunt, l , dan vindt men gemakkelijk, dat, wanneer de intensiteit van het aardse magnetismus = A en de werking van den hulpmagneet op de in rust zijnde naald = P wordt gesteld,

Op deze wijze experimenteerende, verkreeg ik de volgende uitkomsten:

t_k	t_w	Δt	Δe	L	Q
18,23	78,3	60,07	100,0	1,66
18,5	77	58,5	95,5	95,5	1,63
18,8	74,75	55,95	89,63	85,61	1,62
18,8	72,6	53,8	85,4	1,59
18,9	69,4	50,5	82,23	1,63

voor eene bepaalde angulaire verplaatsing, α , van de naald, de intensiteit uitgedrukt wordt door de formule

$$J = \operatorname{tg} \alpha \left\{ A - P \frac{a(a-1)^2}{(a^2+1^2-2a \cos \alpha)^{\frac{3}{2}}} \right\}$$

Wanneer men nu stelt

$$\frac{2\sqrt{a-1}}{a-1} = k; \frac{a}{a-1} \times \frac{P}{A} = c; k \cdot \sin \frac{1}{2} \alpha = \operatorname{tg} \psi \quad \dots \quad (1)$$

dan wordt

$$J = A \operatorname{tg} \alpha (1 - c \cdot \cos^3 \psi)$$

of verder stellende

$$c \operatorname{tg} \alpha \cos^3 \psi = \operatorname{tg} \varphi \quad \dots \quad (2)$$

$$J = A \frac{\sin(\alpha - \varphi)}{\cos \alpha \cdot \cos \varphi} \quad \dots \quad (3)$$

De constanten k en c kunnen gemakkelijk bepaald worden, door met een eentant element en altijd met denzelfden weerstand, de waarden van α te bepalen, vooreerst bij den bedoelden stand van den hulpmagneet, ten tweede, wanneer deze 180° is omgedraaid, ten derde, wanneer hij geheel verwijderd is. Zijn die waarden α_1 , α_2 , α_3 , dan heeft men

$$J = A \frac{\sin(\alpha_1 - \varphi_1)}{\cos \alpha_1 \cos \varphi_1} = A \frac{\sin(\alpha_2 + \varphi_2)}{\cos \alpha_2 \cos \varphi_2} = A \operatorname{tg} \alpha_3 \quad \dots \quad (4)$$

daar, bij behoud van dezelfde hulpgrootheden k , c , ψ en φ , de intensiteit voor den tweeden stand van den magneet wordt

$$J = A \frac{\sin(\alpha_2 + \varphi_2)}{\cos \alpha_2 \cos \varphi_2}$$

c kan bepaald worden door combinatie van het eerste en derde lid van verg. (4) en dan k door het eerste en tweede lid daarvan.

t_k	t_w	Δt	Δe	L	Q
18,9	67	48,1	73,65!	1,53
19,	64,4	45,4	73,50	1,61
19,05	62,8	43,75	64,35	65,9	1,48
19,1	59,53	40,43	59,55	60,88	1,47
19,1	57,4	38,3	53,73	54,33	1,40
19,1	54,2	35,1	52,30	48,48	1,38
19,1	53	34,9	48,20	
19,1	52,25	33,15	45,90	1,38
19,1	49,4	30,3	41,11	63,4	1,36
19,05	47,5	28,45	39,02	1,37
				36,22	
18,9	44,2	25,3	30,13	1,19
18,8	42,8	24	28,60	1,19
18,7	39,4	20,7	23,60	25,52	1,14
18,7	37,7	19	23,50	1,23
				20,59	
18,7	34,25	15,55	18,79	1,20
18,7	32,5	13,8	14,45	23,87	1,05
19,5	29,45	9,95	7,56	0,76
18,5	27,25	8,75	5,82	10,7	0,665
19,8	24,50	4,70	3,065	0,652
19,75	23,45	3,7	1,992	0,54

Onder de rubrieken t_k en t_w zijn de temperaturen van de beide draden opgegeven, waarvan de verschillen onder de rubriek Δt vermeld zijn. De 5^{de} kolom bevat de electromotorische krachten, als die bij 60°,07 temperatuurverschil door 100 wordt voorgesteld, terwijl onder de rubriek L, de overeenkomstige resultaten van LINDIG zijn opgegeven, tot dezelfde eenheid teruggebracht.

Zijne uitkomsten onder No. 14 en 21 blijken bepaald

verkeerd te zijn. De overige bevestigen op eene voldoende wijze mijne resultaten, behalve N^o. 23, die ik ook uit de regelmatige wijze, waarop daar mijne cijfers afnemen, meen te kunnen verwerpen. N^o. 11 van mijne waarnemingen schijnt ook verkeerd te zijn, zooals eene vergelijking met de uitkomst van LINDIG en de mijne onder N^o. 12, bewijst.

Ten einde de wet op te sporen, volgens welke wellicht de veranderingen der electromotorische kracht van de temperatuursveranderingen afhangen, zijn eindelijk in de kolom Q, de waarden opgegeven van

het quotient $\frac{\Delta e}{\Delta t}$. Hierbij heb ik voor N^o. 11 het

gemiddelde genomen van LINDIGS opgave en mijne N^o. 12. Overigens zijn al mijne opgaven behouden.

Men ziet, dat op enkele uitzonderingen na, die aan fouten der waarneming kunnen worden toegeschreven, deze waarden regelmatig afnemen. Dit bewijst, dat de electromotorische kracht niet evenredig met de temperatuur afneemt, want in dat geval zou natuurlijk de waarde van Q altijd dezelfde moeten blijven.

Op dezelfde wijze heb ik ook proeven genomen met geamalgameerd zink in verdund zwavelzuur ($\frac{1}{120}$). De uitkomst er van wordt hier medegedeeld in een tabel, waarbij de gelijkkluidende kolommen dezelfde grootheden bevatten:

i	t_k	t_w	Δt	Δe
22,8	19,5	46,8	27,3	23,29
28,75	19,9	52,1	32,2	29,37
32,4	20,5	57,4	36,9	33,10
48	20,98	62,9	41,92	49,03
51,25	21,5	66,5	45	52,35
52,5	21,75	67,5	45,75	53,63
53,5	21,99	67,8	45,81	54,65
50,75	22,2	67,5	45,3	51,84
50,25	22,45	66,9	44,45	51,33
45	22,5	65,5	43	45,96
39,1	22,75	62,8	40,05	39,94
32	22,8	62,2	39,4	32,69

In de kolom i, zijn de afgelezene afwijkingen opgegeven.

De getallen, onder kolom Δe , zijn de electromotorische krachten van het stelsel, in dezelfde eenheid als die van het stelsel koper-koper vitriool uitgedrukt.

Men ziet ook hier duidelijk een stroom van toenevende kracht van den kouden draad door den hevel naar den warmen gaan, en, om dezelfde reden als vroeger, maken wij daaruit op, dat ook de spanning tusschen geamalgameerd zink en verdund zwavelzuur met de temperatuursverhooging *afneemt*.

Bij verg. van N^o. 5 en 12 bemerkt men, dat bij het toenemen van de temperatuur niet dezelfde wet gevolgd is voor de verandering der electromotorische kracht, als bij het dalen. Er moet met het zink bij de sterke verwarming eene verandering hebben plaats gegrepen, want, bij verder voortzetten der proeven, bleef de afwijking varieeren tusschen 30—40^{mm}. Zelfs toen beide draden dezelfde temperatuur van 20° ver-

kregen hadden, bestond die afwijking nog, hoewel, in het begin van de proefnemingen, bij gelijke temperatuur geen spoor van stroom te bemerken was. Stellig is het amalgama door de verwarming van den zinkdraad losgemaakt en is aldus de oppervlakte er van electromotoriesch veranderd.

Dit zal ook wel de oorzaak zijn, waarom de laatste proeven aan LINDIG geheel mislukten, zoodat hij tot het valsche besluit kwam, dat geamalgameerd zink in zwavelzuur bij alle temperaturen dezelfde electromotorische kracht bezat. Voor het gelukken dezer proeven is ook eene verdubbeling van voorzorgen noodzakelijk, opdat geene stroomen door ongelijktijdig indompelen of door heterogeniteit der draden ontstaan.

Gelukkiger was LINDIG bij zijne proeven met zink in sulphas zinci. Hier kon een dergelijke invloed als bij het geamalgameerd zink niet optreden en polarisatie vertoont zich in het geheel niet.

Ten einde grootere uitslagen te verkrijgen, heeft LINDIG voor dit geval de veranderingen der electromotorische kracht bepaald, door middel van de methode van OHM. Ik meen, dat het beter geweest ware, zoo hij zich ook hier van de methode van FECHNER had bediend, omdat deze de kleine veranderingen in electromotorische kracht nauwkeurig genoeg doet kennen; terwijl dan de uitkomsten, voor dit geval, vergelijkbaar waren geweest met die van de vorige proeven.

Ook hier vond hij eene *afneming* der electriche spanning met de verhooging van temperatuur, kenbaar aan een stroom van toenemende kracht in den vroeger opgegeven zin. Eenige zijner uitkomsten deel ik hier mede:

t_k	t_w	Δt	Δe	Q
15	10,5	- 4,5	- 27	
15	23	+ 8	+ 49	5,9
15	32	17	103	6
18	53	35	224	6,36
16	53	37	236	6,21
18	69	51	322	6,44
16,7	72	55,3	351	6,30
18	83	65	420	6,56
17	85	68	442	6,41

De kolommen met hetzelfde opschrift hebben dezelfde beteekenis als te voren; in de kolom Q zijn weder de waarden van het quotient $\frac{\Delta e}{\Delta t}$ opgegeven.

Men ziet, dat ten naasten bij de veranderingen Δe met die van de temperatuur evenredig zijn; misschien dat de afwijkingen van dezen regel alleen daaraan toe te schrijven zijn, dat LINDIG zijne electroden niet met caütchuc-buisjes omgeven heeft. Geheel op dezelfde wijze heeft hij ook geëxperimenteerd met gemaalgameerd zink in chloorzink, maar hier traden alweder dezelfde onregelmatige verschijnselen op, met welke hij in een dergelijk geval te kampen had gehad. Het is onmogelijk, om uit zijne opgaven iets

anders af te leiden, dan dat ook hier de electriche spanning met de verwarming *afneemt*.

LINDIG heeft verder een vernuftig ingericht toestel uitgedacht, waarmede hij zijne uitkomsten wilde verifieeren en de absolute waarde der gevondene veranderingen kon bepaald worden. Dit toestel is een gewijzigde vorm van het element van DANIELL, waarbij alle deelen geheel van elkander zijn afgezonderd, zoodat men den invloed kan nagaan, dien eene verandering in een der deelen uitoefent. Het apparaat, voor welks verdere beschrijving ik naar LINDIGS verhandeling verwijs, kan, wegens de vernuftige inrichting, vele belangrijke proeven uitlokken, daar het nog op vele andere wijzen kan gebruikt worden dan LINDIG dit gedaan heeft.

Naar FECHNER's methode heeft hij de electromotorische kracht van dit element bepaald, zoo beide electrolyten dezelfde temperatuur hadden en zoo een van beide verwarmd was. Zoo vond hij, dat als het koperitriool 80° verhit was, die kracht met 8 percent was toegenomen en dat zij 6% afnam, wanneer het zinkvitriool evenveel verhit werd. Ik houd deze resultaten voor vrij onzeker, daar hij, met den condensator dezelfde proeven overdoende, geheel andere verkreeg.

Bij gebrek aan het laatste toestel, heb ik getracht door de tweede compensatie-methode van Dr. BOSSCHA, onmiddellijk de absolute waarde der verandering in

electromotorische kracht, die ik als eenheid heb aangenomen, te bepalen. Deze poging is mij echter geheel mislukt, want, bij een temperatuursverschil van 60° van de beide koperen electroden, was de electromotorische kracht van het stelsel veel te gering met betrekking tot die van de normaalzuil, het Daniellsch element, dan dat de verhouding dier krachten slechts eenigzins benaderend kon bepaald worden. Ik heb toen eene thermo-zuil als normaalzuil aangenomen, maar, om deze constant te houden, moesten, aan weërszijden daarvan, kubi met kokend water op verschillende afstanden worden geplaatst. Dit vrijdelde geheel mijn plan, daar, bij eene dergelijke inrichting, de electromotorische kracht van de thermo-zuil niet in absolute maat gegeven is en daarenboven de proeven, ter bepaling van de verhouding der electromotorische krachten van de thermo-zuil en het element van DANIELL, zeer onvolledig en onnauwkeurig zijn. Het eenige, wat ik op deze wijze door talrijke proeven heb kunnen opmaken, is, dat de bedoelde eenheid, waarin al de andere veranderingen in electromotorische kracht, die ik waarnam, zijn uitgedrukt, absoluut zeer klein is, waarschijnlijk kleiner dan LINDIG opgeeft.

Wanneer wij de resultaten van LINDIG en mij, kortelijk zamenvatten, dan blijkt, dat de electricische spanning tusschen koper en kopervitriool, tusschen zink en sulphas zinci en ook tusschen geamalgameerd

zink in zwavelzuur en chloorzink, met verhooging der temperatuur minder wordt, dat dit bij koper en kopervitriool volgens zekere wet geschiedt en dat bij zink in sulphas zinci, die veranderingen zelfs evenredig zijn aan de aangroeiingen der temperatuur, terwijl bij de twee laatste gevallen geene regelmaat in de veranderingen is te bespeuren.

De stroomen kunnen, in die gevallen, aan niets anders hun oorsprong ontleenen, dan aan de verandering der affiniteit van de verschillende lichamen onderling. Laten wij van dat oogpunt de zaak nauwkeuriger onderzoeken.

Stellen wij daartoe het electro-dynamiesch equivalent van de ontleding van sulphas cupri bij een willekeurige temperatuur, t , voor door $(SO_4, Cu)_t$ en nemen wij dezelfde annotatie aan voor de andere equivalenten. LINDIG heeft met zijn gewijzigd element van DANIELL het volgende waargenomen: dat, wanneer het koper van de temperatuur der omgeving, t_k , tot eene hoogere, t_w , verwarmd werd, de electromotorische kracht verhoogd werd, dus

$$(SO_4, Cu)_{t_w} < (SO_4, Cu)_{t_k}; \dots \dots \dots (1)$$

als alleen het zink verwarmd werd, had er geen verandering der electromot. kracht plaats, dus

$$(SO_4, Zn)_{t_w} = (SO_4, Zn)_{t_k}; \dots \dots \dots (2)$$

verving hij echter het zwavelzuur door sulphas zinci, dan had verwarming van het zink vermindering der electromotorische kracht ten gevolge, dus

$$(SO_5, 2Zn)_{t_w} < (SO_5, 2Zn)_{t_k} \dots (3)$$

daar, in dat geval, de electromotorische kracht wordt voorgesteld door

$$(SO_5, 2Zn - SO_4, Cu).$$

In ons stelsel van koper en sulphas cupri, is de electromotorische kracht, wanneer wij ook door t_w en t_k de temperaturen der beide vaten voorstellen:

$$\begin{aligned} E &= \{ (SO_5, 2Cu)_{t_k} - (SO_4, Cu)_{t_k} \} - \\ &\quad - \{ (SO_5, 2Cu)_{t_w} - (SO_4, Cu)_{t_w} \} \\ \text{of} &= \{ (SO_5, 2Cu)_{t_k} - (SO_5, 2Cu)_{t_w} \} - \\ &\quad - \{ (SO_4, Cu)_{t_k} - (SO_4, Cu)_{t_w} \} \end{aligned}$$

Het laatste lid dezer verg. is, volgens (1), positief, het eerste moet het dus ook zijn, en

$$(SO_5, 2Cu)_{t_w} < (SO_5, 2Cu)_{t_k} \dots (4)$$

In ons stelsel van geamalgameerd zink in zwavelzuur, is de electromotorische kracht, zooals op dezelfde wijze wordt aangetoond:

$$\begin{aligned} E' &= \{ (SO_4, Zn)_{t_k} - (SO_4, Zn)_{t_w} \} - \\ &\quad - \{ (SO_4, H)_{t_k} - (SO_4, H)_{t_w} \} \end{aligned}$$

Uit verg. (2) volgt dan oogenblikkelijk, dat

$$(SO_4, H)_{t_w} > (SO_4, H)_{t_k} \dots (5)$$

Voor het geval, dat zink zich in sulphas zinci bevindt, wordt de electromotorische kracht van den stroom:

$$\begin{aligned} E'' &= \{ (SO_5, 2Zn)_{t_k} - (SO_5, 2Zn)_{t_w} \} - \\ &\quad - \{ (SO_4, Zn)_{t_k} - (SO_4, Zn)_{t_w} \} \end{aligned}$$

van welke vergelijking de beide elementen reeds beschouwd zijn.

Het resultaat dezer beschouwingen leert, dat de waarde der electro-dynamische aequivalenten (SO_4, Cu), ($\text{SO}_5, 2 \text{Zn}$), ($\text{SO}_5, 2 \text{Cu}$) met de temperatuur afnemen, dat die van (SO_4, H) met de temperatuur toeneemt en die van (SO_4, Zn) niet verandert. De electromotorische kracht van een Daniellsch element stijgt dus, bij verwarming van het geheele element, alleen door de vermindering, die dan het aequivalent (SO_4, Cu) ondervindt.

§ 3. Nu het bekend is, dat de warmte de electromotorische kracht van de galvanische cel wijzigt, is het niet te verwonderen, dat ook de lichtstralen daarop invloed uitoefenen.

E. BECQUEREL ¹⁾ heeft ook aangetoond, dat werkelijk galvanische stroomen optreden, wanneer van twee gelijksoortige metalen, in dezelfde vloeistof geplaatst, slechts één door het zonnelicht wordt bestraald.

Een vat was door een dunnen poreuzen wand in twee deelen verdeeld; beide deelen werden met dezelfde vloeistof gevuld en in ieder stak eene plaat van hetzelfde metaal, die te voren goed gereinigd was. Een der deelen was met een plank bedekt en het andere aan de werking van het zonnelicht blootgesteld. Op deze wijze vond hij, dat van twee pla-

¹⁾ Comptes rendues. T. 9. pag. 561.

ten goud en platina de verlichte plaat negatief is ten opzichte van de andere, wanneer zij in verdunde zuren, alcaliën en zoutoplossingen gedompeld zijn. Hetzelfde vond hij voor koper in zeer verdund salpeterzuur; met zilver in verdund zwavelzuur had echter de stroom eene tegenovergestelde richting.

Men zou kunnen meenen, dat dit verschijnsel zijn oorzaak vindt in de verwarming, die de eene plaat door het zonnelicht ondergaat, maar gemakkelijk is aan te toonen, dat dit geenszins het geval is. Toen BECQUEREL op den weg van de zonnestralen een glas bracht, dat bijna alle warmtestralen doorliet, maar de lichtstralen tegenhield, had er volstrekt geen ontwikkeling van electriciteit plaats. Daarenboven heeft hij de afzonderlijke werking van ieder der deelen van het zonnenspectrum onderzocht en bevonden, dat de roode lichtstralen geen merkbaren stroom doen ontstaan, terwijl de violette stralen het sterkst electromotoriesch werkten. Het zijn dus vooral de scheikundige stralen, die hier den hoofdrol spelen.

Dergelijke verschijnselen heeft GROVE opgemerkt¹⁾, toen hij het zonnelicht liet vallen op één van twee platina-platen, die in verdund zwavelzuur geplaatst waren. Ook hij bevond, dat de scheikundige stralen het meest in het spel zijn, daar blauw sterker stroo-

¹⁾ Phil. Mag. (4) T. 16. pag. 426.

men doet ontstaan dan geel. Hij schrijft dit toe aan de opheffing van de polarisatie der door het licht beschenene plaat, maar, aangezien geene polarisatie van platina in zwavelzuur bekend is, schrijf ik het liever toe aan eene verandering der geheimzinnige werking van platina op water. Dit wordt daardoor bevestigd, dat hij geen stroom waarnam, toen beide platen evenzeer aan het zonnelicht werden blootgesteld.

VIJFDE HOOFDSTUK.

INVLOED DER HETEROGENITEIT VAN DE DRADEN EN DER CONCENTRATIE VAN DE VLOEISTOFFEN.

§ 1. Volgens onze definitie, moet de electromotorische kracht onafhankelijk zijn van de grootte der oppervlakte van de poolplaten.

Deze wet gaat echter alleen in zooverre door, als men te doen heeft met chemiesch volkomen zuivere metalen, die homogeen zijn. Zij geldt dus alleen voor gevallen, die in de werkelijkheid niet voorkomen.

Wanneer de metalen, die men aanwendt, vreemde stofdeeltjes bevatten, dan is het bijna onmogelijk, dat deze over eene plaat van groote oppervlakte volkomen op dezelfde wijze verdeeld zijn, als over eene van kleine oppervlakte. De eene electrode is dan electromotoriesch verschillend van de andere en de grootte der oppervlakten zal wel degelijk invloed moeten uitoefenen op de electromotorische kracht.

Bij de behandeling der andere invloeden, heb ik reeds dikwijls gelegenheid gehad, om op den invloed van de grootte der oppervlakten te wijzen. Bij vele proeven was hij zelfs een bron van fouten, die veel onderzoekers op het dwaalspoor heeft gebracht. Ik herinner slechts aan de proeven, die genomen zijn omtrent het ongelijktijdig indompelen van twee gelijksoortige metalen in dezelfde vloeistof.

De eerste, die het verschijnsel opmerkte, waarover wij nu handelen, is YELIN geweest ¹⁾. Deze vond dat zelfs, wanneer twee gelijksoortige metaaldraden in een vloeistof gelijktijdig werden ingedompeld, er een stroom opgewekt werd, die eene andere richting ontving, bij verwisseling der draden. Dit kon geen anderen reden hebben, dan de heterogeniteit der draden. Eenigen tijd later maakte OHM zijne wet bekend, drukte op de onafhankelijkheid tusschen de electromotorische kracht en de grootte der poolplaten, en de proef van YELIN werd voor valsch en onmogelijk verklaard.

Later moeten er van tijd tot tijd natuurkundigen geweest zijn, die bij hunne proeven den bedoelden invloed ondervonden hebben, want FARADAY ²⁾ spreekt daarover als van eene bekende zaak. Hij geeft ook het middel op, dat ik, bij de proeven over ongelijktijdig

¹⁾ GILBERT, Ann. Bd. 13. 1823.

²⁾ Phil. Transactions. 1840. Pt. I.

indompelen, heb aangewend, om dien invloed te elimineeren, nl. het verwisselen van de draden onderling.

In het tweede hoofdstuk van dit proefschrift, heb ik gelegenheid gehad, om melding te maken van den kunstgreep, dien VIARD aanwendde, om zijne resultaten van dien invloed te bevrijden,

Ook LINDIG had bij zijne proeven te kampen met de stroomen, die in zijn toestel door ongelijkheid der electroden werden opgewekt. Bij mijne overeenkomstige proeven met geamalgameerd zink in zwavelzuur, heb ik, op de volgende wijze, de draden zooveel mogelijk hetzelfde electromotoriesch vermogen gegeven: De beide draden werden vooraf in een vat gebracht, dat daarop met een gedeelte van dezelfde vloeistof werd gevuld. De einden er van werden met den draad van den galvanometer verbonden, en er ontstond eene sterke afwijking van de naald, die na eenige uren nog niet verdwenen was. Nu werd van een der draden het caütchuc-buisje verschoven, waarmede hij voorzien was, en de uitwerking daarvan kon worden opgemerkt. Door voortdurende proefnemingen, werd eindelijk de plaats van het buisje gevonden, waarbij geen stroom door de windingen van den galvanometer circuleerde.

§ 2. Zelfs wanneer twee gelijksoortige metalen dezelfde oppervlakte bezitten, ook bij scheikundig zuiveren toestand, schijnen zij nog niet hetzelfde electromotoriesch vermogen te bezitten.

Ja, het blijkt, dat iedere verandering in den moleculairen toestand van het lichaam, eene verandering van dat vermogen ten gevolge heeft. Op eene andere wijze, toch, zijn moeilijk de proeven van DU BOIS-REYMOND te verklaren, omtrent het ontstaan van stroomen door drukking van een der twee gelijksoortige metalen, die in dezelfde vloeistof gedompeld waren.

DU BOIS-REYMOND ¹⁾ wikkelde twee gelijksoortige metaalplaten, op eenigen afstand van elkander, in hetzelfde stuk vloeipapier, dat met eene vloeistof bevochtigd was. Om den bekenden reden, waren beide platen tot op een klein gedeelte met schellak bekleed; de einden er van waren met zijn multiplicator van 24160 windingen verbonden. Wanneer nu de eene plaat door gewichten of schroeven werd zamengeperst, dan ontstond een duidelijke stroom, waarvan de richting van den aard der vloeistof en der platen afhangt. Zoo vond hij, dat, ten opzichte van de onbelaste plaat,

De gedrukte electrode is:

	Bronwater.	Verzadigde oplossing van kenkenzout.	Verzadigde oplossing van kopervitriool.	Verzadigde oplossing van zinkvitriool.	Verdund zwavelzuur.	Verdunde kali.	Ammoniak.
Platina.....	0	+			+	-	±
Koper.....	+	-	+		-	+	-
Zink.....	-	-			-	+	-

¹⁾ Monatsberichte der Berliner Academie. 1854.

De hierbij opgewekte stroom wordt langzamerhand verzwakt door polarisatie.

§ 3. Ook de concentratie der electrolyten zal invloed uitoefenen op de electromotorische kracht, wanneer de electrolyt bij verschillende graden van concentratie andere scheikundige eigenschappen bezit of wanneer in die verschillende gevallen de reactiën op eene andere wijze plaats grijpen.

Bij zijne proeven over den galvanischen keten van twee vloeistoffen en twee metalen, die elkander niet aanraken, heeft POGGENDORFF ¹⁾ den invloed van de concentratie der vloeistoffen duidelijk opgemerkt. De vloeistoffen waren ieder in een afzonderlijk vat; in ieder daarvan stak een der metalen, die door middel van den draad van den galvanometer met elkander verbonden waren.

Toen hij nu experimenteerde met zoutzuur en jodkalium tot electrolyten en zink en platina als metalen, zag hij, dat met geconcentreerd zoutzuur, de stroom van het platina naar het zink ging, terwijl de richting eene omgekeerde was, wanneer het zoutzuur sterk verdund was.

Nog op eene andere wijze maakte hij den bedoelden invloed duidelijk. Het platina, dat in het jodkalium geplaatst was, werd vervangen, door een zinkplaat, zoo na mogelijk, van dezelfde grootte en

¹⁾ POGGEND. Annalen. Bd. 49. S. 58.

denzelfden aard als de andere. De beide vloeistoffen werden door hetzelfde verdunde zwavelzuur vervangen. Nu waren de electriche spanningen aan beide zijden dezelfde en de naald van den galvanometer was in rust. Een enkele druppel zuur, bij het eene vat gedaan, had echter eene duidelijke afwijking van de naald ten gevolge.

Later heeft SVANBERG proeven daaromtrent genomen ¹⁾. Deze bepaalde, naar de methode van WHEATSTONE, de electromotorische kracht van een element van DANIELL, bij verschillende concentraties van het zwavelzuur en van het zinkvitriool, dat daarvoor naderhand in plaats was gesteld. Hij bevond, dat met de toenemende concentratie van het zwavelzuur ook de electromotorische kracht toenam en dat hetzelfde gebeurde wanneer het zinkvitriool hoe langer hoe meer verdund werd.

De invloed der concentratie is aldus voldoende aangetoond, en daar, bij de voortdurende scheikundige werking, die in ieder element plaats heeft, de graad van concentratie elk oogenblik veranderen moet, wordt hierdoor op eene eenvoudige wijze bewezen, dat een constant element even als het perpetuum mobile, tot de physische onmogelijkheden behoort.

¹⁾ POGGEND. Annalen. Bd. 73. S. 290.

The first part of the book is devoted to a general
 introduction to the subject of the history of
 the human mind. The author discusses the
 various theories of the origin of language and
 the development of thought. He also
 considers the influence of environment and
 education on the growth of the intellect.
 The second part of the book is devoted to a
 detailed study of the history of the human
 mind from the earliest times to the present.
 The author traces the development of
 language and thought from the primitive
 stages of human life to the modern
 scientific method. He also discusses the
 influence of various cultures and
 religions on the development of the
 human mind. The book is written in a
 clear and concise style and is suitable
 for students of psychology and
 philosophy.

STELLINGEN.

I.

Ten onrechte zegt REGNAULT: »theoretische Betrachtungen entfernen sich in ihren auf ein ander folgenden Annahmen so sehr von der Wirklichkeit, dass kein erfahrener Beobachter heut zu Tage sich mehr bei ihnen aufhalt.»

(POGG. Ann. Bd. 122. S. 266).

II.

De proeven van JOULE ter bepaling van het mechanisch arbeids-aequivalent der warmte, hadden eene nadere bevestiging noodig en hebben deze ruimschoots verkregen door die van TRESCA en LABOULAIJE.

III.

De theoretische bepaling van de specifieke warmte van den waterdamp bij constant volume, zooals die door ZEUNER geschied is, heeft geene wetenschappelijke waarde.

IV.

De bezwaren, die PAPE inbrengt, tegen de methode van REGNAULT, ter bepaling van de specifieke warmte, zijn ongegrond.

V.

Evenzoo de tegenwerpingen van DUPRÉ tegen de grondstelling van CLAUSIUS, dat, zonder compensatie, geene warmte uit een ligchaam van lagere temperatuur kan overgaan naar een van hoogere temperatuur.

VI.

De theorie van MARTIN, omtrent het wezen der electriciteit, is valsch

VII.

De wijze, waarop FRESNEL de waarden der integralen

$$\int \cos \frac{1}{2} v^2 \, dv \text{ en } \int \sin \frac{1}{2} v^2 \, dv.$$

tusschen bepaalde grenzen, gevonden heeft, moet in geschiktheid onderdoen voor de gewone wijze, door middel van de formule van SIMPSON en anderen.

VIII.

De definitie, dat de rechte lijn de kortste afstand is tusschen twee punten, verdient algemeen te worden aangenomen.

IX.

Te recht heeft de wetgever de studie der mathesis verplichtend gemaakt voor hen, die zich tot die van de rechten of van de theologie voorbereiden.

X.

ENCKE en HANSEN hebben door hunne verhandelingen over de elliptische loopbanen der planeten, noch de methode van GAUSS, noch zijne ontwikkeling daarvan, verbeterd.

XI.

De theorie van KIRCHHOFF, omtrent het wezen der zonnevlekken, is valsch.

XII.

Ten onrechte wordt door BIRNBAUM (Grundzüge der astronomischen geographie) het gezag van eenige bewijzen voor de rondheid der aarde geloochend.

XIII.

Het bestaan van twee vaste lichamen, die volko-

men dezelfde scheikundige eigenschappen bezitten, is twijfelachtig.

XIV.

De eigenlijke type van den phosphorus is de zwarte.

XV.

Generatio spontanea bestaat niet.

XVI.

De celplanten, die in gistende vochten gevonden worden, zijn niet het gevolg, maar de oorzaak der gisting.

XVII.

Minder juist zegt Dr. A. VAN OVEN (Ons middelbaar onderwijs, pag. 8): »Het is de inspanning (*der leerlingen*) zelve, die (*hen*) ontwikkelt, niet de stof, welke tot die inspanning aanleiding gaf.

