

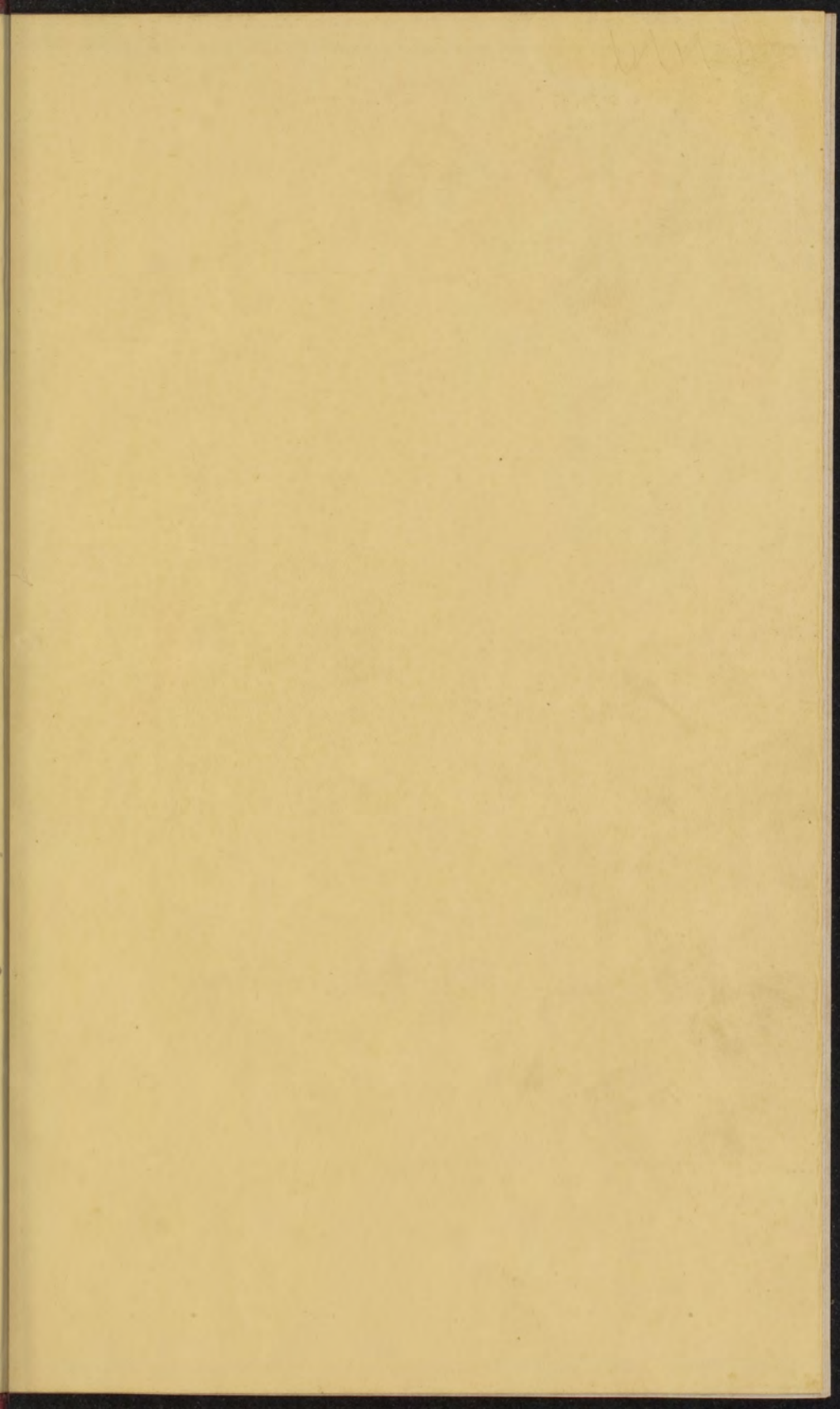
240

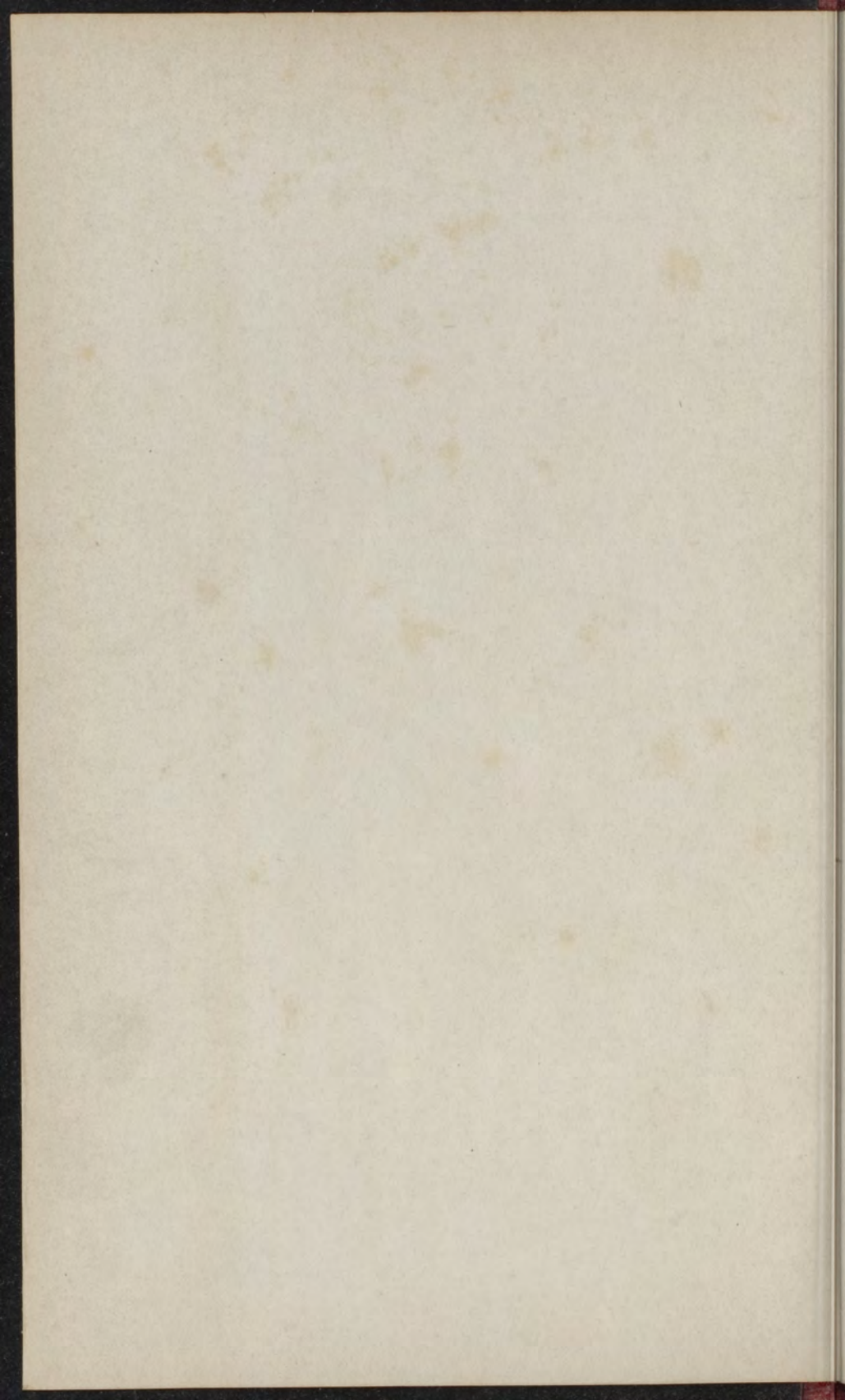


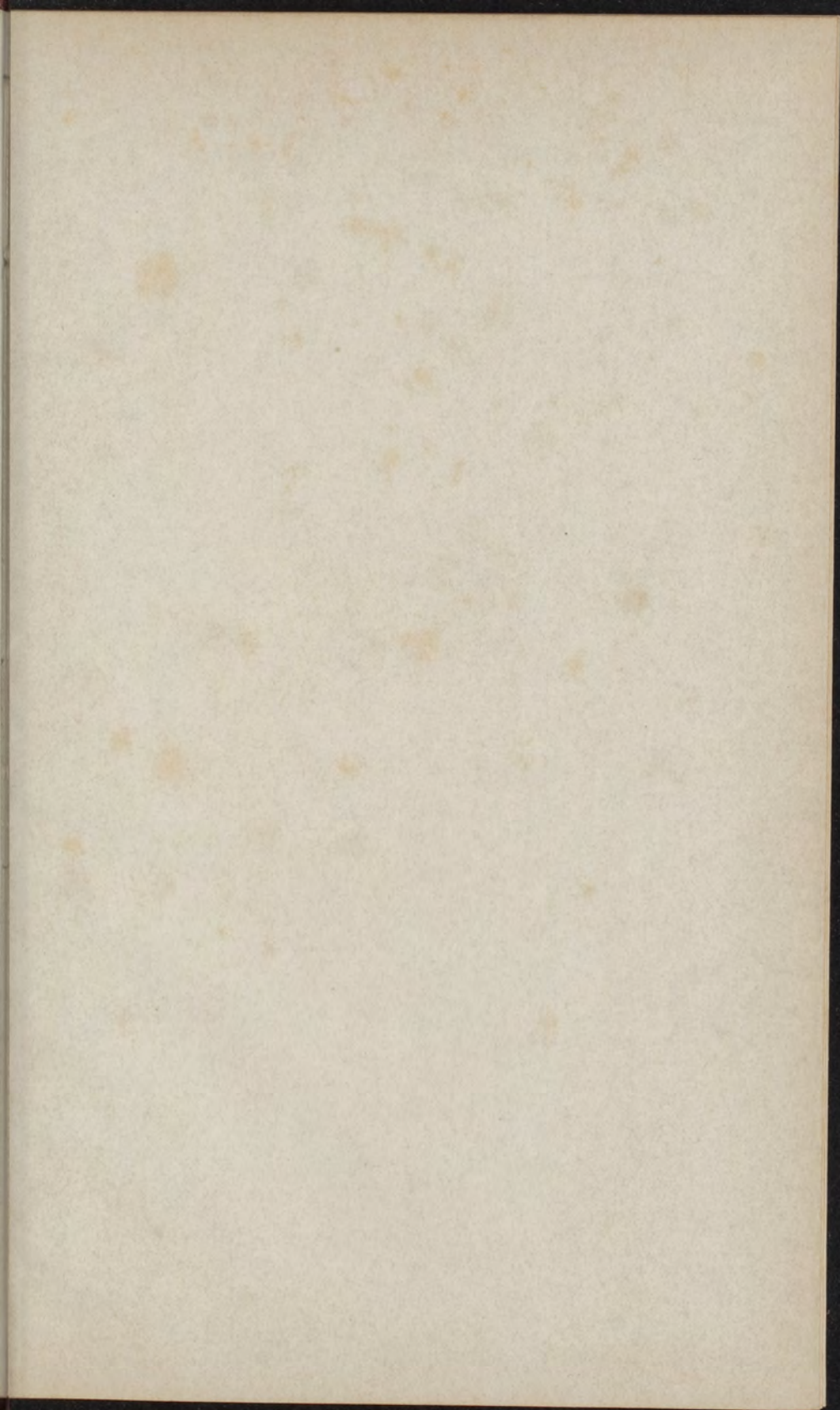
62

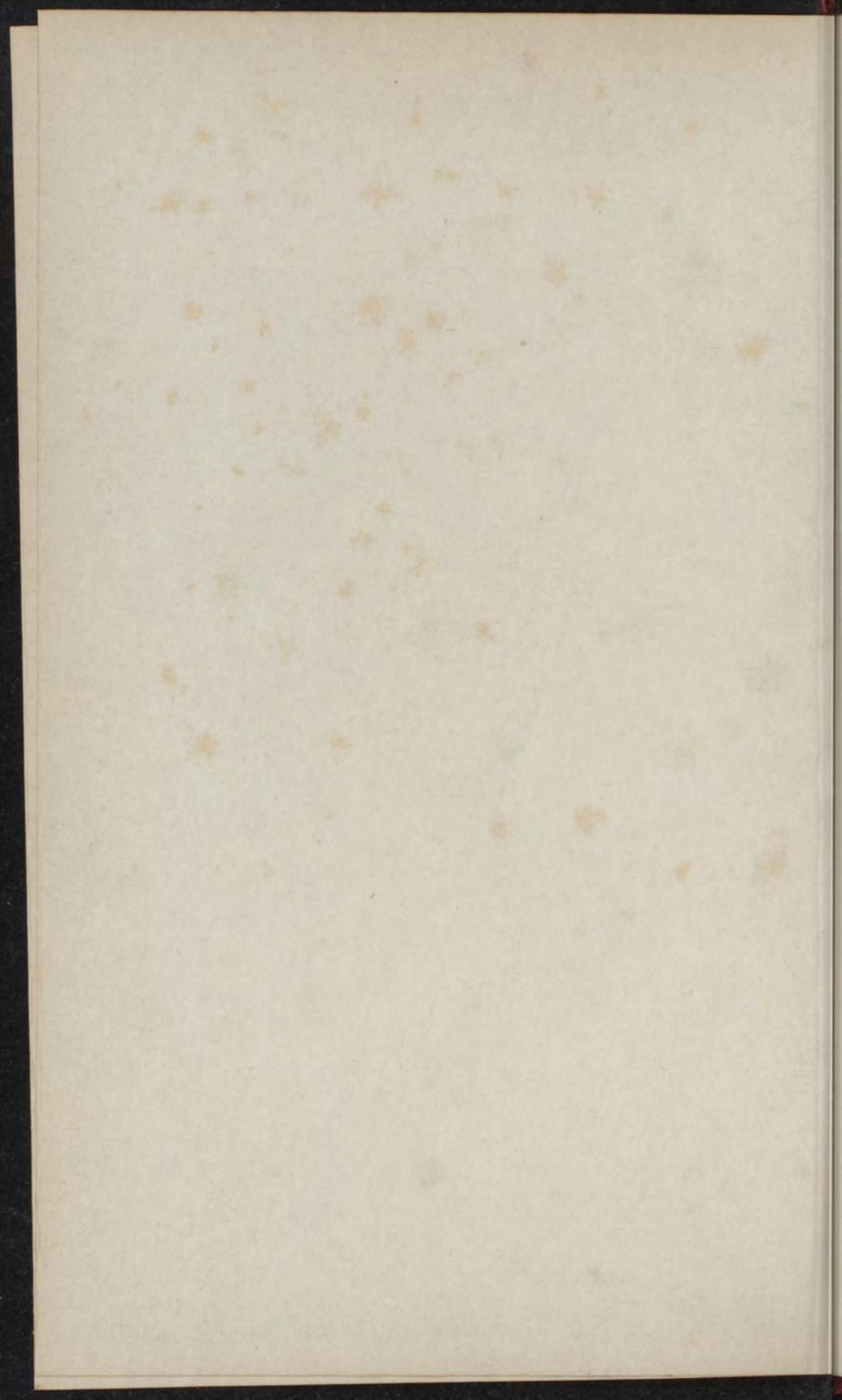
240

Dy 62

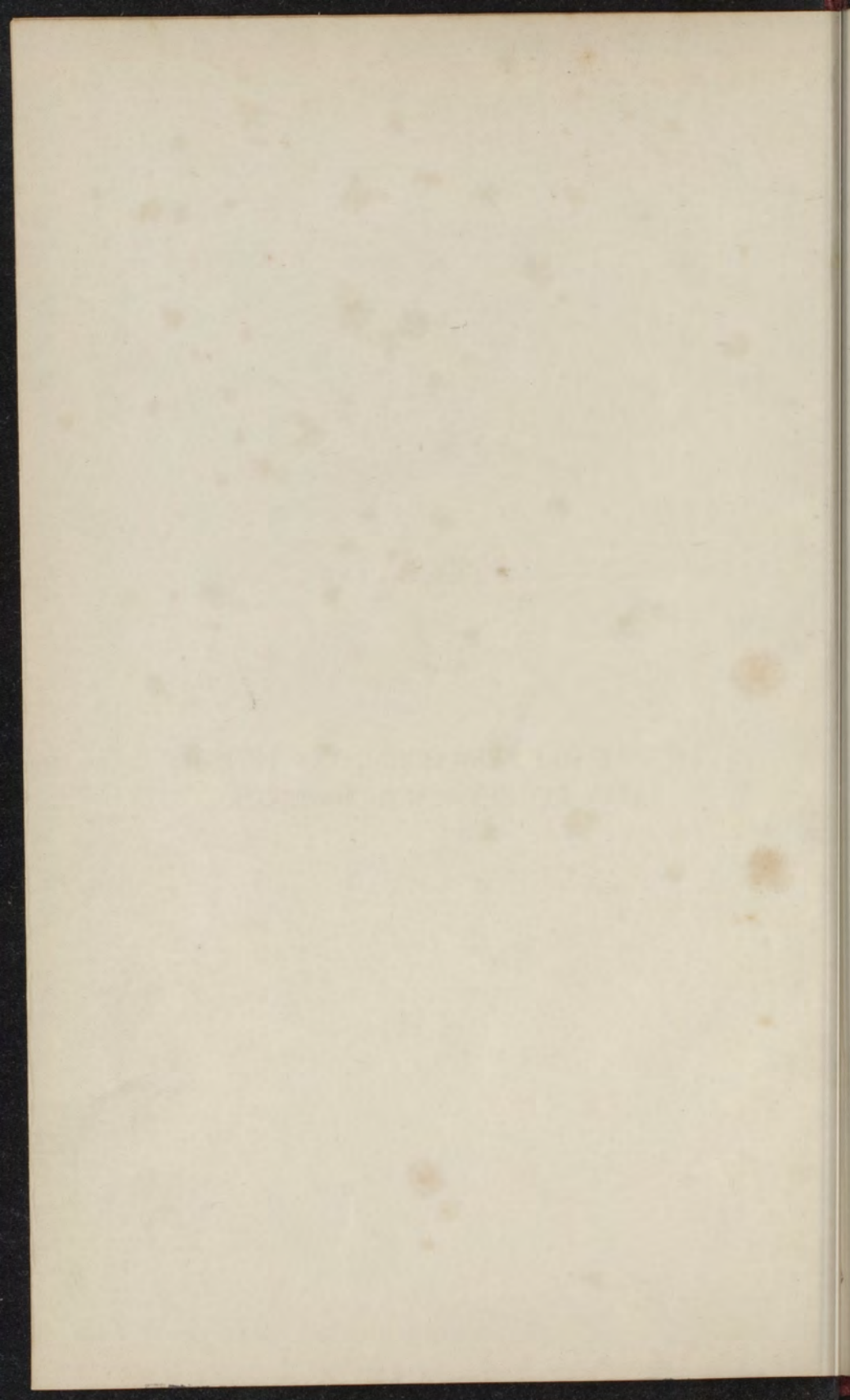








THE UNIVERSITY OF CHICAGO
PRESS



VERHANDELING

OVER

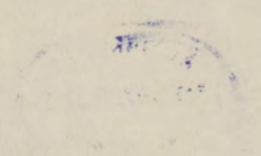
DE ONGELIJKE VERWARMING AAN DE POOL-
PLATEN VAN EEN ONTLEDINGS-TOESTEL.

DE OORZAKEN VAN DE VERBODEN
VAN HET VERBODEN

DE OORZAKEN VAN DE VERBODEN

DE OORZAKEN VAN DE VERBODEN

DE OORZAKEN VAN DE VERBODEN
DE OORZAKEN VAN DE VERBODEN



VERHANDELING
OVER
**DE ONGELIJKE VERWARMING AAN DE POOLPLATEN
VAN EEN ONTLEDINGS-TOESTEL.**

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,
TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
Doctor in de Wis- en Natuur-kundige Wetenschappen
AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS
DR. J. H. STUFFKEN,
Hoogleeraar in de Faculteit van bespiegelende Wijsbegeerte en Letteren,
VOOR DE FACULTEIT VAN WIS- EN NATUUR-KUNDIGE
WETENSCHAPPEN TE VERDEDIGEN,
DOOR
ANTONIE KIST N. C. zn.,
OP ZATURDAG DEN 5^{den} FEBRUARIJ 1859,
DES NAMIDDAGS TE 2 URE.

LEIDEN,
E. J. BRILL.
—
1859.



THE BOARD OF DIRECTORS
OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
HAS THE HONOR TO ANNOUNCE
THAT THE FOLLOWING MEMBERS
OF THE FACULTY OF THE
SCHOOL OF MEDICINE
HAVE BEEN ELECTED TO
SIT ON THE BOARD OF
MEDICAL EXAMINERS
FOR THE YEAR 1911-12
AS FOLLOWS:



AAN MIJNEN VADER

NICOLAAS CHRISTIAAN KIST,

DOCTOR EN HOOGLEERAAR IN DE GODGELEERDE FACULTEIT
AAN DE HOOGESCHOOL TE LEIDEN, RIDDER DER ORDE
VAN DE NEDERLANDSCHE LEEUW, ENZ. ENZ.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

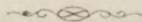
THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

V O O R R E D E.



Bij het eindigen van mijne meer dan zesjarige Akademische loopbaan, is het mij eene aangename taak, openlijk mijnen dank te brengen aan mijne zeergeëerde Hoogleeraren. En wanneer ik zulks in de eerste plaats doe aan U, Hooggeleerde RIJKE! dan zie ik in U niet slechts mijnen hooggeschatten Promotor, die mij, ook bij mijnen arbeid aan dit mijn proefschrift, met uwe

rijke kennis en ondervinding ter zijde stond; maar die bovendien in het vak mijner keuze, de Practische Natuurkunde, gedurende mijne akademische loopbaan, mij tot een zoo getrouw, zoo onschatbaar en onvergetelijk leermeester geweest zijt.

Intusschen heb ik geleerd, onder de zoo uitéénloopende vakken, welker beoefening in de Wis- en Natuurkundige Faculteit wordt vertegenwoordigd, de Wiskunde als het middelpunt aan te merken; en gretig grijp ik daarom deze gelegenheid aan, om inzonderheid ook uwen naam en uwe verdiensten jegens mij te vermelden, Hooggeëerde VERDAM! onder wiens naauwkeurige, zorgvuldige en vaak afzonderlijke leiding het mij vergund was, de eigenlijke grondslagen van mijne studie te leggen, en die door raad en daad voor mij gedaan hebt, wat aan een leerling van zijnen leermeester slechts zelden te beurt valt.

Maar ook aan U vooral Hooggeleerde KAISER! gelijkelijk aan U Hooggel. Heeren J. v. D. HOEVEN, v. D. BOON MESCH en DE VRIESE, zij hartelijke dank gebracht, niet alleen voor het onderwijs, dat ik, in de aan uwe zorg toevertrouwde vakken, van U heb mogen ontvangen; maar niet minder ook voor zoo menigblijk van welwillendheid en hulpvaardigheid van U genoten, of ook voor de toelating tot uwen gemeenzaem omgang, waarin ik mij heb mogen verheugen.

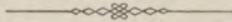
Hoe zou ik U hier vergeten, hooggeachte vriend, Dr. J. BOSSCHA! wiens vriendschappelijke omgang mij, ook voor mijne studien, zoo belangrijk geweest is; die mijne werkzaamheden op het physisch laboratorium, ook ten behoeve van dit mijn proefschrift, hebt helpen besturen; en zoo menigmaal den weg mij deed vinden, dien ik te volgen had, om het mij voorgestelde doel te bereiken.

Ten slotte ook nog een woord aan U, trouwe Aka-

*demie-vrienden! met wie ik zoo menig aangenaam uur
gesleten heb, die ik daarom nimmer vergeten zal,
maar aan wie, 't zij gij u nog in het akademie-leven
verheugt, of reeds uwe maatschappelijke bestemming
zijt ingetreden, ik hier niets anders kan toevoegen, dan
een welmeenend: Valete!*

Deventer, 26 Januarij 1859.

I N L E I D I N G.



Wanneer een galvanische stroom geleid wordt door water, dat door toevoeging van een alcali of zuur beter geleidend is gemaakt, dan merkt men drie hoofdverschijnselen op.

1°. Het water wordt in zijne elementen ontleed en aan de positieve plaat wordt, wanneer zij uit platina bestaat, zuurstof ontwikkeld, aan de negatieve, waterstof.

2°. Door den ontledingstoestel wordt de stroom aanmerkelijk verzwakt.

3°. In de vloeistof heeft eene warmte-ontwikkeling plaats, en deze is meestal aan de positieve poolplaat grooter, dan aan de negatieve.

De galvanische waterontleding is door CARLISLE en NICHOLSON in 1800 ontdekt. De theorie van GROT-

THUSZ heeft ons daarvan het eerst eenige, hoewel dan ook hypothetische, voorstelling gegeven, en de proefnemingen van FARADAY hebben het eerst de wetten leeren kennen, waardoor het verschijnsel quantitatief bepaald wordt.

Volgens GROTHUSZ ¹⁾ wordt, als waterstof en zuurstof zich tot water verbinden, de waterstof positief en de zuurstof negatief electricisch; komt nu water tusschen de polen van eene batterij, dan wordt door de positieve pool de zuurstof aangetrokken en de waterstof afgestooten. Door de negatieve pool wordt de zuurstof daarentegen afgestooten, maar de waterstof aangetrokken. Hierdoor schikken zich alle water-atomen op zoodanige wijze, dat zij hun atoom zuurstof naar de positieve en hun atoom waterstof naar de negatieve pool keeren, en als die aantrekking groot genoeg is, wordt bij de positieve pool de zuurstof aan het water ontrukkt en verbindt zich de waterstof met de zuurstof van een daarop volgend atoom, enz. Tegelijkertijd wordt bij de negatieve pool de waterstof aan het water-atoom ontrukkt, terwijl de zuurstof zich met de waterstof van een daarop volgend atoom verbindt, enz.

Hierdoor verklaarde GROTHUSZ, waarom tusschen de polen geen waterstof of zuurstof vrij wordt, maar alleen aan de poolplaten.

De proefnemingen van FARADAY over de quantitatieve

¹⁾ Annales de Chimie, Tom. LVIII, p. 54.

betrekking tusschen de stroomsterkte en de ontledingen hebben tot de dusgenoemde electrolytische wetten van FARADAY geleid, te weten:

1°. de gewichtshoeveelheden der enkelvoudige stoffen, die door een zelfden stroom, gedurende hetzelfde tijdsverloop, worden ontleed of verbonden, verhouden zich als hunne aequivalent-getallen, en

2°. de gewichtshoeveelheden eener zelfde enkelvoudige stof, die door stroomen van verschillende sterkte, gedurende hetzelfde tijdsverloop, worden afgescheiden, zijn regtstreeks evenredig aan de stroomsterkten.

Wat het tweede verschijnsel aangaat, zoo moesten reeds spoedig de quantitatieve bepalingen van den geleidingsweerstand der vloeistoffen tot de ontdekking leiden, dat de verzwakking van den stroom door een ontledingstoestel grooter is, dan die, welke het gevolg is van den geleidingsweerstand der vloeistof.

Als men bijv. in een galvanischen keten eene zuil geleidende vloeistof plaatst en men den weerstand dier vloeistof w , de electromotrische kracht van de batterij e , en den weerstand buiten die vloeistof r noemt, dan is, volgens de wet van OHM, de stroomsterkte

$$i = \frac{e}{r + w} .$$

Neemt men nu, in plaats van de gebezigde, eene andere gelijke zuil vloeistof, doch waarvan alleen de lengte verschilt, welke bijv. n maal langer is, dan heeft men, weder volgens de wet van OHM, voor de stroomsterkte in dit geval:

$$i_1 = \frac{e}{r + n w} .$$

Zijn nu i , r en w bekend, dan moet men volgens die beide formules hebben

$$i_1 = i \frac{r + w}{r + n w} .$$

Bepaalt men eindelijk nog de stroomsterkte, wanneer geene vloeistofzuil in den keten geplaatst is, d. i.

$$i_2 = \frac{e}{r} ,$$

dan kan men uit de waarde van i en i_2 de betrekking van r en w vinden en deze in de vorige formule substitueren.

Nu vond LENZ ¹⁾ evenwel voor i_1 eene kleinere waarde, dan uit die formule voortvloeit, waaruit blijkt, dat de formules

$$i = \frac{e}{r + w} , i_1 = \frac{e}{r + n w} , i_2 = \frac{e}{r}$$

niet juist zijn.

Om dit verschijnsel in overeenstemming te brengen met de wet van OHM, nam FECHNER ²⁾ een overgangswaarde aan, die den overgang der electriciteit van het metaal in de vloeistof en omgekeerd tegenwerkt. Anderen, zoo als OHM en VORSSELMANN DE HEER, schreven de te groote stroomverzwakking aan eene polarisatie

¹⁾ POGGENDORFF, Annalen der Physik und Chemie Bd. XLIV. p. 352.

²⁾ Bull. scient. Tom. I. p. 169.

der poolplaten toe, welke de electromotorische kracht verminderde.

Volgens FECHNER had dus de formule van OHM, wanneer de stroom eener batterij, waarvan de electromotorische kracht e was, door eene geleiding van den weerstand r en eene vloeistofzuil, van den weerstand w , werd geleid, deze gedaante :

$$i = \frac{e}{r + w + o}$$

waarin o den overgangsweerstand voorstelt.

Volgens OHM en VORSSELMANN DE HEER daarentegen moet de formule aldus geschreven worden :

$$i = \frac{e - p}{r + w}$$

waarin p de electromotorische kracht van den zoogenaamden polarisatie-stroom voorstelt.

DANIELL heeft evenwel bewezen door proeven¹⁾, welke hij gezamentlijk met Prof. WHEATSTONE deed, dat dit verschijnsel niet aan een overgangsweerstand, maar aan een polarisatie-stroom moet toegeschreven worden. Hij bezigde namelijk een galvanischen keten, waarin 5 elementen van DANIELL en een voltameter geplaatst waren. Deze voltameter gaf, in den tijd van 5 minuten, 6 cub. duim knalgas. Daarna verving hij die 5 elementen door 20 anderen, welke hij zoodanig verbond, dat zij 10 elementen van de dubbele oppervlakte vormden

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. LX. p. 389.

en nu kreeg hij in 5 minuten, niet 12, maar 20 cub. duim knalgas. Volgens de berekening van FECHNER, was in dit tweede geval de weerstand dezelfde gebleven, maar de electromotorische kracht verdubbeld. Derhalve moest ook de stroomsterkte en volgens de electrolytische wet van FARADAY, ook het volume van het opgevangen knalgas, in dit tweede geval, tweemaal zoo groot zijn, als in het eerste. Blijkens de proef was zij echter meer dan driemaal zoo groot, zoodat de overgangsweerstand van FECHNER geene voldoende verklaring geeft. Brengt men daarentegen de electromotorische kracht eens polarisatie-strooms in rekening, dan worden de formules voor de stroomsterkte in beide gevallen

$$i = 6 = \frac{5e - p}{5r + w} \quad \text{en} \quad i_1 = 20 = \frac{10e - p}{5r + w} .$$

Hierdoor was te gelijkertijd een middel aan de hand gegeven, om de electromotorische kracht van den polarisatie-stroom p in functie van de electromotorische kracht van een Element van DANIELL te bepalen, want men heeft dan

$$\frac{6}{20} = \frac{5e - p}{10e - p} ,$$

waaruit volgt

$$p = 2.857 . e .$$

SCHÖNBEIN heeft het bestaan van een polarisatie-stroom, in tegengestelde rigting van den hoofdstroom, buiten twijfel gesteld, door aan te toonen, dat, wanneer de poolplaten van een' ontledingstoestel, waardoor een

stroom is geleid, met de uiteinden van een' galvanometerdraad worden verbonden, de galvanometernaald eenen stroom in vermelde rigting aanwijst.

Het derde verschijnsel, de verwarming der vloeistof, die tot geleider dient, is door JOULE ¹⁾ en later door LENZ ²⁾ onderzocht en beide zijn door proefnemingen tot de ontdekking der naar den eersten natuurkundige genoemde wet gekomen, volgens welke de warmte-ontwikkeling in denzelfden tijd evenredig is aan den weerstand des geleiders en aan het vierkant der stroomsterkte. De verwarming w in een geleider, welks weerstand r is, en waardoor een stroom i gedurende den tijd t , geleid wordt, wordt dus door de volgende formule voorgesteld:

$$w = \beta i^2 r t,$$

waarin β de warmte-hoeveelheid voorstelt, die, gedurende de tijdseenheid, door de stroom-eenheid wordt ontwikkeld, in een draad, waarvan de weerstand tot eenheid gekozen is.

Volgens deze wet echter moet de warmte-ontwikkeling op alle punten van een geleider, die overal dezelfde dikte en dezelfde zamenstelling heeft, dezelfde zijn, en het blijkt dus, dat de wet van JOULE geene reenschap kan geven van de ongelijke warmte-ontwikkeling, die aan de twee poolplaten wordt waargenomen, wanneer zij dezelfde oppervlakte hebben en in dezelfde

¹⁾ Phil. Mag. IV. Ser. III. 19.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. LIX en LXI.

vloeistof zijn gedompeld. Zoo is het buiten twijfel, dat, wanneer de stroom door twee platina-poolplaten in een voltameter wordt geleid, de grootste ontwikkeling van warmte aan de positieve poolplaat plaats grijpt. Bijna in alle gevallen, waarbij een stroom door een ontledingstoestel wordt geleid, heeft men aan de positieve poolplaat de grootste warmte-ontwikkeling opgemerkt, en men heeft hierin gemeend een specifiek onderscheid te vinden tusschen de positieve en negatieve electriciteit, waarvan de eerste voornamelijk de warmte-ontwikkeling zoude bewerken.

De toepassing van het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen op den galvanischen stroom, heeft een merkwaardig verband leeren kennen tusschen de opgenoemde verschijnselen, die te voren als even zoovele geïsoleerde feiten ontdekt zijn. Zij heeft tot de erkenning geleid, dat van elk der wetten: het behoud van arbeidsvermogen in den galvanischen stroom, de electrolytische wet van FARADAY, de wet van OHM, en de wet van JOULE, de eene een noodzakelijk gevolg der overige is. Zij heeft de ware beteekenis van den polarisatie-stroom aangewezen en daarin nieuwe bijzonderheden doen opmerken.

De mechanische theorie der electrolyse, gelijk zij door THOMSON is genoemd, heeft eindelijk ook verklaard, hetgeen tot nu toe onverklaard gebleven was, en de oorzaak doen vinden van de ongelijke warmte-ontwikkeling aan de beide poolplaten en de schijnbare uitzondering op de wet van JOULE.

Het is gebleken, dat de meerdere warmte-ontwikkeling aan de positieve poolplaat geenzins als een kenmerkend onderscheid van de positieve electriciteit kan worden aangemerkt, en steunende op de beschouwingen dezer theorie en op bekende waarnemingen omtrent de electromotorische krachten heeft men a priori eenige gevallen aangewezen, waarbij de warmte-ontwikkeling grooter moest zijn aan de negatieve poolplaat ¹⁾.

Ik had mij ten doel gesteld, in mijn akademisch proefschrift deze theoretische stellingen aan een proefondervindelijk onderzoek te onderwerpen, ten einde te beslissen, in hoeverre de ervaring, met betrekking tot dit laatste punt, met de theorie overeenstemt, en, bij afwijking tusschen die beiden, zoo mogelijk de oorzaak daarvan op te sporen.

Mijne onderzoekingen waren echter op verre na nog niet voltooid, toen mijne benoeming tot docent in de Wiskunde aan het Gymnasium te Deventer mij noodzaakte haar af te breken. Aldus moesten vele punten, waaromtrent een nader onderzoek noodzakelijk

¹⁾ BOSSCHA, Ueber die mechan. Theorie der Electrolyse, II^{es} Stück (POGG. Ann. Bd. CIII p. 521). Die Theorie beweist das Irrige der Behauptung einiger Physiker, dass die Wärme-Erregung am positiven Pole grösser sey als am negativen, und sie kann eine Menge von Fällen nachweisen, in denen das Gegentheil stattfindet. Diess geschieht z. B. wenn der gesammte Wasserstoff sich entwickelt, und 1) der Sauerstoff sich mit der Electrode oder dem Elektrolyte verbindet, 2) wenn der Sauerstoff sich an einer Electrode von Kohle entwickelt, 3) wenn die negative Platte aus Kupfer, Zinn, Quecksilber oder Zink besteht.

was, onbeslist blijven. Terwijl ik in eenige gevallen proefondervindelijk de bevestiging vond van hetgeen de theorie leert, moest ik mij bij de overige, waarin de uitkomst afwijkend was, vergenoegen met het opgeven der vermoedelijke oorzaken, welke deze afwijking konden te weeg brengen. Dit proefschrift kan dus geenszins op volledigheid aanspraak maken, en het zal den lezer niet ontgaan, dat het eerste hoofdstuk, waarin ik eene uitéénzetting der theoretische afleiding geef, en het tweede, waarin die voorloopige metingen der polarisatie-stroomen, welke onontbeerlijk schenen, zijn opgenomen, door eene meer uitgebreide en eene meer beslissende behandeling van het eigentlijke onderzoek behoorden gevolgd te worden, dan thans het geval is. Moge de lezer de bijzondere omstandigheden, waaronder dit proefschrift werd vervaardigd, als een grond van verontschuldiging voor zijne onvolledigheid aanmerken, en tevens niet uit het oog verliezen, dat hem slechts het werk van een eerstbeginnende in de zoo moeilijke kunst van waarnemen wordt aangeboden.

EERSTE HOOFDSTUK.

§ 1.

Ontwikkeling van de mechanische theorie der electrolyse.

De mechanische theorie der electrolyse beschouwt de galvanische batterij met hare geleidraden en de toestellen, waarmede zij verbonden is, als een stelsel van lichamen, waarop het beginsel van behoud van arbeidsvermogen toepasselijk is. In den keten en zijne geleiding moet dus evenveel arbeidsvermogen verloren als gewonnen worden. Is de batterij alleenlijk door een geleiddraad gesloten, waarin dus geene electromagnetische, of ontledingstoestellen zijn opgenomen, dan bestaat :

1°. Het verloren arbeidsvermogen in: de scheikundige verbindingen die in den keten geschieden.

2°. Het gewonnen arbeidsvermogen in: de scheikundige ontledingen, die door den stroom in de batterij

volbragt worden en in de verwarming zoo wel van den geleiddraad als van de overige deelen der batterij.

Het blijkt uit de bepaling van het mechanisch aequivalent der warmte, dat eene hoeveelheid warmte, in een ligchaam voorhanden, uitgedrukt in het algemeen door het product pst , als p het gewigt, s de specifieke warmte en t de temperatuur van het ligchaam beteekent, steeds kan beschouwd worden als voor te stellen eene zekere hoeveelheid arbeidsvermogen. Eene warmte-hoeveelheid kan dus als maat van arbeidsvermogen gebezigd worden. Wij zullen hier, gelijk gewoonlijk geschiedt, als warmte-eenheid aannemen de hoeveelheid warmte, die noodig is om één wigtje zuiver water één graad Celsius te verwarmen, en die dus gelijk staat met het arbeidsvermogen van $\frac{1}{423,550,000}$ elpond ¹⁾.

Het scheikundig arbeidsvermogen kan eveneens in warmte-hoeveelheid uitgedrukt worden, daar het arbeidsvermogen door eene scheikundige verbinding verloren gegaan, evenredig is aan de warmte-hoeveelheid daarbij ontwikkeld en het arbeidsvermogen door eene scheikundige ontleding gewonnen, evenredig is aan de warmte, die bij de verbinding der ontledingsproducten vrij wordt.

Zij nu de hoeveelheid warmte, die bij de verbinding van één gram eener zelfstandigheid a met het aequiva-

¹⁾ Dit is de arbeid, dien men verrigt als men één Ned. \mathfrak{C} één Ned. el hoog optilt.

lentgewicht eener andere b vrij wordt, gelijk aan c , zij het electro-chemisch aequivalent van de zelfstandigheid a , in grammen uitgedrukt, gelijk α , dan zal de verbinding van een electro-chemisch aequivalent van a en b eene warmte-hoeveelheid gelijk aan αc opleveren.

Heeft deze verbinding plaats door den galvanischen stroom, dan zal eene hoeveelheid electriciteit, die door den sluitdraad stroomt gelijk één (dat is de stroom-eenheid gedurende de tijdseenheid) daardoor een verlies van arbeidsvermogen te weeg brengen, in warmte-eenheden uitgedrukt gelijk αc . Op dezelfde wijze zal eene scheiding van twee stoffen e en f wier verbinding, per gramme van e , eene warmte-hoeveelheid c' ontwikkelt, eene winst van arbeidsvermogen opleveren gelijk $\varepsilon c'$, als ε het electrochemisch aequivalent der zelfstandigheid e is. Wegens het herhaald gebruik der producten αc , $\varepsilon c'$ enz., heeft de heer BOSSCHA voorgeslagen daaraan den naam van electro-thermisch aequivalent te geven, zoodat het electro-thermisch aequivalent eener verbinding de hoeveelheid warmte voorstelt, die bij de verbinding van één electro-chemisch aequivalent der samenstellende zelfstandigheden vrij wordt.

Wordt nu een stroom i gedurende t secunden door een keten geleid, waarin de bovengemelde lichamen a en b verbonden, e en f door den stroom gescheiden worden, dan zal het verloren arbeidsvermogen worden voorgesteld door

$$\alpha c i t,$$

het gewonnen arbeidsvermogen door

$$\varepsilon c' i t,$$

of Ait en Eit als A en E de electro-thermische aequivalenten beteekenen.

De warmte, in den keten en in de geleiddraden door den stroom gedurende dien tijd ontwikkeld, is volgens de wet van JOULE gelijk aan

$$\beta i^2 r t,$$

wanneer r den weerstand en β de hoeveelheid warmte beteekenen, die door de stroom-eenheid in de weerstandseenheid per secunde wordt ontwikkeld.

Wordt nu in den keten op geene andere dan de boven opgenoemde wijze arbeidsvermogen gewonnen of verloren, dan eischt het beginsel van behoud van arbeidsvermogen dat men hebbe:

$$Ait - Eit - \beta i^2 r t = 0, \quad (1)$$

of
$$A - E - \beta i r = 0.$$

Neemt men als eenheid van weerstand aan, dien van een draad, waarin de stroom-eenheid gedurende ééne secunde eene hoeveelheid warmte gelijk aan de eenheid ontwikkelt, dan heeft men nog:

$$\beta = 1,$$

en de vergelijking wordt dan

$$A - E - i r = 0, \quad (2)$$

of
$$i = \frac{A - E}{r}.$$

De uitdrukking voor de stroomsterkte verkrijgt dan den vorm van de bekende formule van ОНМ, waarin nu tevens de beteekenis van den teller verklaard is, die

niets anders voorstelt dan het electro-thermisch aequivalent van alle in den keten plaats grijpende verbindingen en ontleding te zamen genomen, wanneer men de laatste als negatief ten opzichte der eerste beschouwt.

Wanneer nu in den keten nog een ontledingtoestel wordt geplaatst, bijv. een gewone voltameter, dan zal er in den teller van formule (2) een negatieve term moeten bijgevoegd worden, welks waarde met het electro-thermisch aequivalent der ontleding gelijk staat. De stroomsterkte wordt dan voorgesteld door:

$$i = \frac{A - E - (H. O)}{R}$$

wanneer (*H. O*) het electro-thermisch aequivalent der water-ontleding en *R* den weerstand der geheele geleiding voorstelt. Het blijkt dus dat de ontleding tot eene electromotorische kracht, in rigting tegengesteld aan die van den hoofdstroom (*A — E*), aanleiding geeft. Op deze wijze wordt de beteekenis van den polarisatie-stroom van zelf duidelijk. De polarisatie-stroom door SCHÖNBEIN waargenomen, wanneer men de poolplaten met de uiteinden van een galvanometerdraad verbindt, wordt dan verklaard door de verbinding der gassoorten, die aan de poolplaten zijn afgescheiden. Deze stroom is dus dezelfde als die der gasbatterij, en zijne electromotorische kracht zou, volgens deze beschouwing, evenredig moeten zijn aan het electro-thermisch aequivalent (*H. O*).

§ 2.

Afwijking tusschen waargenomene en berekende electromotorische kracht.

Het blijkt aldus, dat de electromotorische kracht van een keten evenredig moet zijn aan de warmte-ontwikkeling der plaatsgrijpende scheikundige verbindingen, en men heeft langs dezen weg dan een middel gevonden de scheikundige warmte-ontwikkeling met galvanische meetwerktuigen te bepalen. Zijn namelijk de electromotorische krachten van twee ketens e en e_1 en de electro-thermische aequivalenten der daarin plaatsgrijpende scheikundige werkingen c en c_1 , dan heeft men:

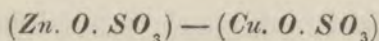
$$e : e_1 = c : c_1.$$

De verhouding $e : e_1$ kan men volgens de bekende methoden van OHM en anderen bepalen en men vindt dus:

$$e_1 = \frac{e_1}{e} c,$$

waaruit het electro-thermisch aequivalent e_1 gevonden wordt, als c bekend is.

De keten, bij wiens electromotorische kracht gewoonlijk die van anderen vergeleken wordt, is die van DANIELL, omdat deze de standvastigste van allen is. Het electro-thermisch aequivalent der daarbij plaatsgrijpende verbindingen, dat volgens de schrijfwijze van THOMSEN aldus kan voorgesteld worden:



kan men aan de bepalingen van FAVRE en SILBERMANN, die de warmte-ontwikkeling gemeten hebben bij de oplossing van één gram zink in sulphas cupricus te weeg gebracht, of ook aan eene meting van den heer BOSSCHA ontleenen, die de electromotorische kracht van een element van DANIELL in absolute maat bepaalde, en met behulp der door THOMSON gevondene stelling, hier uit het electro-thermisch aequivalent berekende ¹⁾. Volgens de eerste bepaling is het electro-thermisch aequivalent (overeenstemmende met 714 calorïen per gram zink) gelijk aan

$$0,02420.$$

Volgens de tweede (728,3 calorïen per gram zink)

$$0,02468.$$

Is dus $q = \frac{e_1}{e}$ het quotient van de electromotorische krachten van eenigen keten en van een element van DANIELL, dan is het electro-thermisch aequivalent van den eerste, volgens deze laatste bepaling, $0,02468. q$.

De heer BOSSCHA heeft naar aanleiding van deze beschouwingen het electro-thermisch aequivalent der waterontleding bepaald. Bepaalt men namelijk de electromotorische kracht eener batterij van n elementen van DANIELL, en daarna die van denzelfden keten, waarin een ontledingstoestel is opgenomen, dan zal in het tweede geval de electromotorische kracht met een bedrag evenre-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CI p. 533.

dig aan het electro-thermisch aequivalent der waterontleding verminderd zijn. De electro-motorische kracht is dus in het eerste geval

$$a = n e$$

in het tweede

$$b = n e - p$$

wanneer p die van den zoogenaamden polarisatie-stroom voorstelt. Uit deze beide vergelijkingen vindt men:

$$\frac{a}{b} = \frac{n}{n - q} \quad \text{of} \quad q = n \frac{a - b}{a} .$$

Uit eigene waarnemingen zoowel als uit die van anderen bleek het, dat het electro-thermisch aequivalent der waterontleding aanmerkelijk hooger was dan uit de verbindingswarmte van waterstof en zuurstof werd berekend. Volgens de aangehaalde proeven was deze waarde gelijk aan

$$0,05726 ,$$

terwijl men uit de proeven van FAVRE en SILBERMANN een veel kleiner getal berekent. Volgens deze natuurkundigen wordt namelijk bij de verbinding van één wigtje waterstof met zuurstof eene hoeveelheid warmte ontwikkeld =

$$34462 \text{ calorien.}$$

Vermenigvuldigt men deze waarde met het electro-chemisch aequivalent van waterstof, dat in wigtjes uitgedrukt = 0,0000010418 is, dan vindt men voor de warmtehoeveelheid, die omgekeerd noodig is om zooveel waterstof uit water af te scheiden, als door de stroom-

éénheid in de secunde geschiedt, dat is het electro-thermisch aequivalent

$$= 0,03590$$

De afwijking tusschen deze beide waarden is veel te groot, dan dat men haar aan eene onnaauwkeurigheid der waarnemingen zou kunnen toeschrijven, terwijl bovendien de waarde 0,05726 weinig afwijkt van die, welke uit de proeven van andere natuurkundigen worden berekend.

Reeds vroeger had THOMSON opgemerkt, dat de electromotorische kracht van een element van SMEE, door JOULE bepaald, evenmin met de berekende waarde overeenstemde, het quotient q was namelijk 0,65 in plaats van 0,80.

Het blijkt aldus, dat de waterontleding in beide gevallen een grooter verlies aan electromotorische kracht te weeg brengt dan met het gewonnen scheikundig arbeidsvermogen overeenstemt. Het beginsel van behoud van arbeidsvermogen eischt, dat dan ook arbeidsvermogen in een anderen vorm gewonnen wordt. Men kan dit op de volgende wijze aantonen. Zij A het electro-thermisch aequivalent van een keten, waarin gasontwikkeling plaats heeft, berekend uit de scheikundige warmte-ontwikkeling. Is nu de electromotorische kracht kleiner dan A en gelijk aan $A - \phi$, dan is

$$i = \frac{A - \phi}{r}$$

of

$$A - \phi - ir = 0.$$

Vermenigvuldigt men deze vergelijking met it dan vindt men :

$$Ait - i^2 rt - \phi it = 0.$$

De eerste term stelt het arbeidsvermogen voor, dat door de scheikundige verbindingen verloren gaat.

De tweede en derde term stellen het arbeidsvermogen voor, dat door den keten wordt voortgebracht, en in den tweeden term erkent men de warmte, die door den weerstand in de geleiddraden, volgens de wet van JOULE, wordt ontwikkeld. De derde term wijst eene productie van arbeidsvermogen aan, die dezelfde wetten als de scheikundige werking volgt. Aldus komt men tot het besluit, dat in elken keten, waarin de electromotorische kracht kleiner is, dan uit de warmte-ontwikkeling der scheikundige werkingen volgt, (zoo er geen arbeidsvermogen onder anderen vorm ontstaat), eene warmte-ontwikkeling moet plaats grijpen, evenredig aan de stroomsterkte en die voor de strooméénheid in de tijdséénheid gelijk is aan het verschil der berekende en waargenomene electro-thermische aequivalenten. Wij zullen thans de proefondervindelijke bewijzen voor deze laatste gevolgtrekking eenigzins nader beschouwen.

§ 3.

Beschouwingen der proefondervindelijke bewijzen voor de afwijking van de wet van JOULE.

De eerste proefondervindelijke bevestiging van de

gevolgtrekking der vorige paragraaf is door JOULE zelve opgemerkt in eene verhandeling voorkomende in: "The Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester," Second series, vol. VII, pag. 95 en volgg. JOULE bepaalde namelijk de waarde van den weerstand zijner ontledingstoestellen, uitgedrukt in dien van een geleider, van welken hem bekend was, hoe-groote warmte-ontwikkeling een stroom van bepaalde sterkte daarin te weeg bragt. Op deze wijze was dus gemakkelijk te vinden, hoeveel warmte in deze ontledings-cellen moest vrij worden, wanneer zij door een stroom van gemetene sterkte eenigen tijd waren doorloopen. Bij de daartoe strekkende berekening werd aangenomen, dat de warmte-ontwikkeling in een bepaalden tijd evenredig was aan den weerstand van den toestel en het vierkant der stroomsterkte. Nu vond JOULE dat de waargenomene warmte steeds aanmerkelijk grooter was dan de berekende. Wij deelen de uitkomsten van JOULE in het volgende tafeltje mede:

Ontledings-toestel.	Berekende warmte-ontwikkeling.	Waargenomene warmte-ontwikkeling.
Platina-zink.	11°,37	6°,426
Platina-platina.	11°,427	7°,271
Geplatineerd zilver.	13°,929	11°,715
» platina.	12°,871	10°,581
» »	12°,628	9°,591
» »	9°,370	7°,590.

Bij al deze proeven, behalve de laatste, bestond de

vloeistof van den ontledingstoestel uit verdund zwavelzuur.

Nu vond JOULE, die tevens de electromotorische krachten der polarisatie-stroomen (door hem resistance to electrolisation genoemd) bepaalde, dat de verschillen tusschen de waargenomene en berekende warmte-ontwikkelingen tot dezelfde stroomsterkte herleid, steeds grooter waren, naarmate ook de polarisatie-stroomen grooter waren. Daar nu de scheikundige werkingen, en dus het gewonnen scheikundig arbeidsvermogen, in al de toestellen dezelfde waren, zoo voeren deze waarnemingen tot het besluit, dat, naarmate het verschil tusschen de waargenomene electromotorische kracht van den polarisatie-stroom, met de waarde welke uit de scheikundige werking volgt, grooter is, ook eene grootere afwijking wordt bespeurd met de uitkomst der onderstelling, dat de warmte-ontwikkefing evenredig is aan den weerstand en het vierkant der stroomsterkte.

Een ander bewijs, waarbij de absolute waarden der waargenomene en berekende electromotorische krachten en der waargenomene warmte-ontwikkeling onderling vergeleken worden, is door den heer BOSSCHA afgeleid uit de beschouwing der calorimetrische proeven van FAVRE ¹⁾. Het komt hierop neder.

¹⁾ Dit onderzoek, voorgedragen in eene der sectie-vergaderingen van het provinciaal Utrechtsch genootschap van kunsten en wetenschappen, is mij, daar het nog niet in druk verschenen is, in afschrift door den heer BOSSCHA ter inzage verschaft.

FAVRE ¹⁾ plaatste een galvanischen toestel van SMEE in zijnen kwikzilver-calorimeter, en bepaalde hoeveel warmte daarin werd opgevangen wanneer een wigkje waterstof was ontwikkeld, onder verschillende omstandigheden:

1°. Wanneer de geheele geleiding zich in den calorimeter bevond.

2°. Wanneer geleiders van verschillenden, doch bekende weerstand daarbuiten werden gelaten.

Hij bevond dat in het eerste geval de opgezamelde warmte-hoeveelheid steeds dezelfde was, doch dat in het tweede minder warmte in den calorimeter werd opgevangen, naarmate de weerstand grooter was. Dit alles is, zooals FAVRE opmerkt, in overeenstemming met hetgeen men uit de bekende wetten der warmte-ontwikkeling zou afleiden. Maar, wanneer men de door FAVRE medegedeelde uitkomsten aan eene berekening onderwerpt, ten einde te onderzoeken of het aantal warmte-eenheden in den calorimeter opgevangen, juist overeenkomt met hetgeen uit de theorie wordt afgeleid, dan vindt men uitkomsten die zoozeer uitéénloopen, dat zij veeleer aan de juistheid der wet moeten doen twijfelen. De warmte-ontwikkeling in den calorimeter moet zich namelijk tot die daarbuiten verhouden, als de weerstand des geleiders in den calorimeter, tot dien des geleiders daarbuiten. De hoeveelheid warmte, die buiten den calorimeter ontwik-

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 3^{ieme} série Tome 40. pag. 263.

keld wordt, kan berekend worden, als men het aantal caloriën, in den calorimeter opgevangen, aftrekt van dat, hetwelk men vindt wanneer de geheele geleiding daarin geplaatst wordt. Aldus vindt men:

Caloriën in den calorimeter opgevangen.	Caloriën daarbuiten ontwikkeld.	Weerstand buiten den calorimeter in m m. platinadraad.
13127	4965	25 m m.
11690	6557	50 m m.
10439	7746	100 m m.
8992	9030	200 m m.

De getallen in de eerste kolom moeten zich tot de daarbij behoorende in de tweede kolom verhouden, als de standvastige weerstand in den calorimeter tot dien, welke in de derde kolom is opgegeven.

Men verkrijgt aldus vier waarden voor den weerstand in den calorimeter waardoor men vindt:

$$\begin{aligned}
 R &= 66,1 \text{ m m.} \\
 &= 89,2 \text{ m m.} \\
 &= 134,7 \text{ m m.} \\
 &= 199,2 \text{ m m.}
 \end{aligned}$$

Deze waarden loopen zoozeer uit één, dat men alle redenen heeft, om aan de juistheid der wet, op welke de berekening berust, te twijfelen.

Inderdaad geschiedt ook de warmte-ontwikkeling volgens eene andere wet. In den gebezigten toestel van SMEE wordt waterstof vrij, en dit, gelijk thans voldoende is aangetoond, geeft aanleiding tot eene warmte-ontwikkeling in den keten onafhankelijk van

den weerstand, en evenredig aan de stroomsterkte, omdat de electromotorische kracht van een element van SMEE niet overeenkomt met het electro-thermisch aequivalent der plaatsgrijpende reactiën. De warmte-ontwikkeling in den calorimeter kan dus in twee deelen gescheiden worden, het eene is evenredig aan den weerstand en het vierkant der stroomsterkte, het tweede is evenredig aan de stroomsterkte en is dus eene standvastige grootheid voor elk wigkje waterstof, dat wordt opgevangen. Trekt men deze laatste hoeveelheid af van de waargenomene warmte-ontwikkeling, dan verkrijgt men eene waarde die evenredig is aan den weerstand. Men moet dus niet, gelijk in de vorige berekening, stellen

$$13127 : 4965 = R : 25,$$

maar

$$13127 - x : 4965 = R : 25,$$

waarin x de onbekende locale warmte-ontwikkeling is. Met behulp van de methode der kleinste kwadraten vindt men uit de vier medegedeelde waarnemingen:

$$x = 7589$$

en

$$R = 32.5$$

en met deze waarden de getallen voor de eerste kolom berekenende, vindt men:

Berekend.	Waargenomen.	Vershil.
13523	13127	+ 396.
11788	11690	+ 98.
10188	10439	— 351.
9048	8992	+ 56.

Deze berekening voldoet dus blijkbaar veel beter aan de waarnemingen.

Met behulp der voor x gevondene waarde, kan men nu de electromotorische kracht van een element van SMEE in absolute maat berekenen. Deze laatste is namelijk gelijk aan het electro-dynamisch aequivalent der scheikundige werking, verminderd met dat der waarde voor x gevonden.

Het electro-thermisch aequivalent der scheikundige werking, is gemakkelijk uit de proeven van FAVRE te vinden, daar deze voor de verplaatsing van elk wigtje waterstof door zink in verdund zwavelzuur, 18123 calorïën in den calorimeter opving. De hoeveelheid warmte, door scheikundige werking ontwikkeld, welke de eenheid des strooms te weeg brengt, of het electro-thermisch aequivalent, is dus 0,01888 en even zoo vindt men voor dat der locale warmte-ontwikkeling 0,00790. Het verschil der electro-thermische aequivalenten 0,01098 vermenigvuldigende met 423,550,000000 \times 9811 om het verschil der electro-dynamische aequivalenten te vinden, komt er 4563.107.

De heer BOSSCHA heeft de juistheid dezer verklaring en berekening getoetst aan de waarnemingen van JOULE (Phil. Mag. 1841, vol. 19 p. 267), waaruit de electro-motorische kracht van een element van SMEE op dezelfde wijze kan berekend worden, als in zijne reeds aangehaalde verhandeling: Ueber die Mechanische Theorie der Electrolyse (POGG. Ann. Bd. CI p. 523), voor een element van DANIELL is geschied. Hij vindt uit

twee verschillende waarnemingen 4758.10^7 en 4582×10^7 of gemiddeld 4670.10^7 , welke waarde met de berekende uit de proeven van FAVRE zoo juist overeenstemt, als men bij dergelijke waarnemingen slechts verwachten kan.

Het verdient nog opmerking, dat, in eene latere onderzoeking, de vermelde afwijkingen, de aandacht van FAVRE zelve hebben getrokken, hoewel zij hem tot eene geheel verkeerde beschouwing leiden. Hij berekent namelijk, uit de betrekking van den weerstand in den calorimeter en dien daarbuiten, en de warmte-ontwikkeling buiten den keten, de warmte, welke in den geheelen keten vrij wordt, en vindt dan eene waarde die kleiner is dan die, welke bij de ontwikkeling van een wigtje waterstof wordt waargenomen. Ook bij de straks vermelde waarnemingen zou men, op die wijze te werk gaande, een kleiner getal vinden. De waarschijnlijkste waarde voor den weerstand in den calorimeter is 32.5. De warmte-ontwikkeling in den geheelen keten, welks weerstand bij de eerste waarneming dus $32.5^{\text{mm}} + 25^{\text{mm}}$ was, W , die in den geleider daarbuiten w noemende, heeft men:

$$W : w = 57.5 : 25$$

of, daar $w = 4965$,

$$W = 11319.$$

dat is 6804 caloriën minder dan voor de scheikundige werking gevonden was. Dit brengt den heer FAVRE tot het besluit: „Toute la chaleur, que développe l'ac-

tion chimique, ne se retrouve pas dans le circuit, dont la longueur est calculée au moyen de la formule bien connue, puisque celui-ci, quelque soit son développement, donne toujours, dans les expériences inscrites dans le tableau, le nombre constant 15000, tandis que l'action chimique produit 18685 unités de chaleur. Une quantité, qui serait, dans les conditions, où je me suis placé, de 3600 calories environ, est employée à vaincre une résistance, sur la nature de la quelle je n'oserais encore émettre aucune hypothèse."

Het blijkt uit de voorgaande verklaring dat het waargenomene verschijnsel geenszins eene nieuwe oorzaak aanwijst, waardoor warmte verloren gaat, maar een gevolg is van het verlies aan electromotorische kracht, door de gasontwikkeling te weeg gebragt.

Uit de laatste onderzoekingen van FAVRE, leidt men voor de locale warmte-ontwikkeling, eene veel geringere waarde af. Het is waarschijnlijk dat dit het gevolg is van de zwakkere stroomsterkten door hem gebezigd en het welbekende feit, dat de electromotorische tegenkracht van water-ontleding, zwakker is bij geringe stroomsterkten. Dienovereenkomstig moet ook de electromotorische kracht van een element van SMEE, grooter zijn voor zwakke stroomen.

§ 4.

Afzonderlijke berekening der warmte-ontwikkeling aan de positieve en negatieve poolplaat.

Wij hebben reeds gezien, dat de warmte-ontwikkeling aan de poolplaten moet toegeschreven worden aan het verschil der electro-thermische aequivalenten, die men uit de bepalingen der electromotorische krachten en de calorimetriscbe proeven ontleent. Het is thans de vraag, hoe groot het verlies aan electromotorische kracht is, hetwelk aan de positieve en aan de negatieve plaat afzonderlijk plaats grijpt. Het is duidelijk dat, naardien de warmte-ontwikkeling evenredig is aan dit verlies, het van de betrekkelijke waarden, die men daarvoor aan beide polen afzonderlijk vindt, zal afhangen, aan welke van beide de grootste warmte-ontwikkeling plaats vindt. Om deze betrekking te vinden, moet men de electromotorische kracht bepalen van een ontledings-toestel, waarin enkel de zuurstof, en van een ander, waarin enkel de waterstof zich ontwikkelt. Als men dan de electro-thermische aequivalenten der scheikundige verbindingen en ontledingen, algebraïsch optelt, de ontledingen negatief ten opzichte der verbindingen nemende, en hiervan het electro-thermisch aequivalent der electromotorische kracht van den toestel aftrekt, dan is het verschil gelijk aan het electro-thermisch aequivalent der waterstof- of zuurstof-ontwikkeling.

De heer BOSSCHA ¹⁾ bepaalde hiertoe de electromotorische kracht van eene Grovesche batterij, waarin het salpeterzuur door verdund zwavelzuur vervangen was. Hier ontwikkelt zich dus de waterstof aan het platina, terwijl zich de zuurstof met het zink tot zinkoxyde verbindende niet vrij wordt. Het electro-thermisch equivalent der electromotorische kracht was in dit geval gelijk aan het electro-thermisch equivalent der bindings-warmte van zink met zuurstof en zwavelzuur, verminderd met dat van de verbinding van waterstof en zuurstof tot water en dat der waterstof-ontwikkeling. Daar nu de oplossings-warmte van zink in zwavelvuur door FAVRE en het electrothermisch equivalent van water door FAVRE en SILBERMANN bepaald is, kan hieruit het electro-thermisch equivalent der waterstof-ontwikkeling gevonden worden. Nu is het electro-thermisch equivalent der electromotorische kracht van den toestel gelijk 0,00780, dat der oplossing van zink in zwavelzuur, uit de proeven van FAVRE 0,05477, en dat der waterontleding 0,03590, derhalve is dat de waterstof-ontwikkeling = 0,01107.

Daarna bepaalde hij de electromotorische kracht van den polarisatie-stroom van een ontledings-toestel, waarin de positieve poolplaat uit platina bestond, dat in zwavelzuur, en de negatieve uit koper, dat in kopervitriool-oplossing gedompeld was. Beide vloeistoffen waren

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII. p. 499.

door een poreusen wand gescheiden. Hier werd dus de zuurstof aan de platina-plaat vrij, terwijl de waterstof het koper in het koperzout verving, dat op de negatieve plaat werd neergeslagen. Het electro-thermisch aequivalent der electromotorische kracht van den polarisatie-stroom, is hier gelijk aan dat der oplossings-warmte van koper in zwavelzuur en dat der ontwikkeling van de zuurstof. Het electro-thermisch aequivalent der oplossings-warmte van koper in zwavelzuur is gelijk aan dat der oplossings-warmte van zink, in zwavelzuur verminderd met dat der electromotorische kracht van een element van DANIELL. Nu is het electro-thermisch aequivalent van de electromotorische kracht van een element van DANIELL gelijk aan 0,02468 (Pogg. Ann. Bd CIII p. 491), dus vindt men voor dat der koper-oplossingswarmte 0,03009, en, daar het electro-thermisch aequivalent van de electromotorische kracht van den polarisatie-stroom 0,04188 was, zoo is dat der zuurstofontwikkeling 0,01179. Hieruit blijkt dus, dat er iets meer warmte moet ontwikkelen aan de positieve poolplaat, hetgeen, zooals wij in het volgende hoofdstuk zullen zien, met de proeven overeenkomt. Om nu deze warmte-ontwikkeling ook voor poolplaten van andere metalen te bepalen, ging de heer BOSSCHA aldus te werk. Hij berekende uit de waarnemingen van LENZ en SAWELJEW ¹⁾ de electromotorische krachten van alle toestellen, waarin wa-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. LXVII. p. 497.

terstof ontwikkeld werd, en vond alzoo, na deze waarden met $\frac{0,02468}{2,41}$ vermenigvuldigd te hebben ¹⁾, de electrothermische aequivalenten der toestellen: zink-ijzer, zink-platina, zink-koper, zink-zink, zink-tin en zink-kwikzilver in verdund zwavelzuur. Daar elk dezer electrothermische aequivalenten gelijk is aan dat der oplossings-warmte van zink in verdund zwavelzuur verminderd met dat der waterstof-ontwikkeling, zoo kan deze laatste gemakkelijk bepaald worden. Hieruit bleek het, dat deze waarden zeer verschillend waren. Of dit verschil bij zuurstof ook bestaat, kan natuurlijk niet gevonden worden, daar zuurstof meest alle metalen aantast.

¹⁾ Daar de electromotorische kracht van een element van DANIELL in Lenz-Saweljewsche eenheden 2.41 bedroeg, moesten deze waarnemingen daardoor gedeeld, en, om tot electrothermische aequivalenten herleid te worden, moest elke eenheid nog met 0,02468, dat van een element van DANIELL, vermenigvuldigd worden.

TWEEDE HOOFDSTUK.

§ 1.

Bepaling der electromotorische tegenkrachten van verschillende ontledings-toestellen.

Het blijkt uit het voorgaande, dat bij de theoretische berekening der warmte-hoeveelheden, die aan de beide polen vrij worden ten gevolge van de vermindering der electromotorische kracht, welke niet door de scheikundige werking wordt verklaard, de volgende grootheden moeten bekend zijn:

1°. De electromotorische krachten, in absolute éénheden, van de toestellen, op welke de berekening wordt toegepast.

2. De electro-thermische aequivalenten der plaatsgrijpende scheikundige werkingen.

Ofschoon uit de lange reeks van waarnemingen omtrent de electromotorische krachten, door LENZ en SAWELJEW in het 67^{ste} deel der Annalen van POGGENDORFF

medegedeeld, de waarden voor de meest gebruikelijke toestellen kunnen berekend worden, zoo scheen het mij toch wenschelijk, voor die toestellen, waarin ik later de warmte-ontwikkeling wenschte te bepalen, de electromotorische krachten afzonderlijk en op nieuw te meten, omdat men, bij de berekening van de waarnemingen van LENZ, dikwijls afwijkingen tusschen de verschillende uitkomsten ontmoet, die van zeer grooten invloed kunnen zijn op de berekening der warmte-ontwikkeling. Als een voorbeeld, hoe noodig eene nieuwe bepaling van sommige electromotorische krachten is, diene het volgende:

Het is voor de theoretische beslissing, of er in kali-oplossing meer warmte aan de negatieve dan wel aan de positieve poolplaat ontwikkeld wordt, wanneer de negatieve poolplaat uit koper of zink bestaat, noodig te weten hoe groot alsdan de electromotorische krachten zijn. Nu vindt men onder de waarnemingen van LENZ, onder anderen de volgende ¹⁾:

$$\text{Volgens 30) } Pt, N_2 O_5 - KO, Zn = - 8.58$$

$$32) Pt, N_2 O_5 - KO, Cu = - 7.83$$

$$\text{dus } (Zn - Cu) W_n = 0,75$$

$$\text{en volgens 53) } Zn, SO_3 + KO, Zn = - 2.72$$

$$49) Zn, SO_3 + KO, Cu = - 1.15$$

$$\text{dus } (Zn - Cu) W_n = 1,57$$

waarin $(Zn - Cu) W_n$ het verschil in warmte betee-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. LXVII. p. 512—516.

kent, als de negatieve poolplaat eerst uit zink en daarna uit koper bestaat ¹⁾).

Men ziet dat de waarden 0,75 en 1,57 zoo aanmerkelijk van elkander afwijken dat deze waarnemingen dus geen genoegzaam vertrouwen verdienen.

Men kan dus die warmte-ontwikkeling niet afzonderlijk voor elke poolplaat berekenen.

Ik bepaalde derhalve afzonderlijk de electromotorische krachten van de navolgende toestellen :

Poolplaten.		Vloeistof.
Pos. platina	Neg. platina.	Verdund zwavelzuur.
"	idem " koper.	"
"	" " geamalgameerd.	"
	zink.	"
"	" " platina.	Kali-oplossing.
"	" " koper.	"
"	" " zink.	"

Door deze toestellen werd een stroom van 6 tot 8 elementen van DANIELL geleid, om zeker te zijn, dat de electromotorische tegenkracht, die, gelijk bekend is, tot op zekere grens met de stroomsterkte toeneemt, hare grootste waarde zou verkregen hebben. In den keten, bevond zich behalve den ontledingstoestel, een commutator, eene tangentenboussole, en een spiraal van geel koper. Deze laatste werd gebezigd om

¹⁾ Zie over deze afwijkingen, Pogg. Ann. Bd. CIII p. 507 1) en 2).

door hare inlassching in den keten den weerstand van den keten telkens met eene standvastige grootheid te vermeerderen. De afwijking der naald werd namelijk eerst bepaald, wanneer in den keten aanwezig was een element van DANIELL, zoodat, als men de electromotorische kracht e , den weerstand binnen en buiten het element r en de afwijking der naald a noemt, men heeft:

$$\text{tang. } a = \frac{e}{r} ; \quad (1)$$

hierna werd in den keten de spiraal geplaatst, welks weerstand wij w zullen noemen, zoodat, de afwijking b noemende,

$$\text{tang. } b = \frac{e}{r + w} \quad (2)$$

is

Daarna bestond de keten uit 6 elementen van DANIELL en den ontledingstoestel. Den weerstand binnen en buiten het element dus R , den polarisatie-stroom p en de afwijking A noemende, is

$$\text{tang. } A = \frac{6e - p}{R} . \quad (3)$$

Plaatst men er nu nog denzelfden weerstand w in, en is de afwijking B , dan heeft men:

$$\text{tang. } B = \frac{6e - p}{R + w} . \quad (4)$$

Elimineert men nu uit de vergelijkingen (1) en (2) r en uit de vergelijkingen (3) en (4) R , dan heeft men:

$$\frac{1}{\text{tang. } b} - \frac{1}{\text{tang. } a} = \frac{w}{e} \text{ en } \frac{1}{\text{tang. } B} - \frac{1}{\text{tang. } A} = \frac{w}{6e - p} \quad (5)$$

welke door elkander gedeeld, geven:

$$\frac{\text{tang. } a - \text{tang. } b}{\text{tang. } A - \text{tang. } B} \cdot \frac{\text{tang. } A \cdot \text{tang. } B}{\text{tang. } a \cdot \text{tang. } b} = 6 - \frac{p}{e} \quad (6)$$

Daar nu de waarde van e in absolute maat bekend is, kan men die van p gemakkelijk vinden.

De tangentenboussole was door den heer RUHMKORFF vervaardigd en voorzien met een cirkel die in halve graden verdeeld was. Daar deze zelfde tangentenboussole door den heer BOSSCHA gebruikt is, heb ik van zijn correctie-tafeltje voor de tangenten gebruik gemaakt ¹⁾.

Daar de ontledingstoestel door het doorgaan van den stroom zeer warm werd, en de weerstand daardoor verminderd werd, heb ik den toestel geplaatst in een bakje met koud water, zoodat, daar de warmte van den toestel zich aan het water mededeelde, de temperatuur slechts weinig veranderde, en die verandering althans wel als evenredig met den tijd kon beschouwd worden. Bij eene middeling der waarnemingen, worden zij dus tot eene zelfde temperatuur herleid, namelijk tot die van de middelste waarneming.

Worden nu de waarnemingen in zoodanige volgorde genomen, dat degene, die de vergelijking (4) levert, valt tusschen twee anderen, die beide de vergelijking (3) leveren, dan zal het gemiddelde der beide laatste waarnemingen ten naasten bij met een weerstand R

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII. p. 528.

overeenkomen, die gelijk is aan die welke voor de eerstgenoemde waarneming geldt.

Voor platina-platina in zwavelzuur heb ik de volgende afwijkingen gekregen:

$b = 11^{\circ} 58',5$	$a = 45^{\circ} 46',5$	$b = 11^{\circ} 57'$
$B = 21^{\circ} 27'$	$A = 32^{\circ} 58',5$	$B = 21^{\circ} 12'$
$b = 11^{\circ} 52',5$	$a = 46^{\circ} 12'$	$b = 11^{\circ} 54',8$
$B = 22^{\circ} 6',8$	$A = 34^{\circ} 49',5$	$B = 21^{\circ} 45'$
$b = 11^{\circ} 49',5$	$a = 46^{\circ} 6'$	$b = 11^{\circ} 55',5.$

Uit de 9 eerste waarnemingen, dat wil zeggen, de drie bovenste reijen, vindt men:

$$p = 2.309. e$$

uit de 9 middelste

$$p = 2,337. e$$

uit de 9 laatste.

$$p = 2,381. e$$

uit de gezamentlijke waarnemingen

$$p = 2,344. e.$$

Deze waarde wijkt weinig af van die, welke door andere onderzoekers is gevonden, namelijk:

2,47. BUFF.

2,28. SVANBERG.

2,33. WHEATSTONE.

2,28. LENZ.

2,32. BOSSCHA.

Voor platina-koper in zwavelzuur, (platina was de positieve en koper de negatieve poolplaat) heeft men:

$b = 9^{\circ} 54', 8$	$a = 29^{\circ}$	$b = 10^{\circ} 37', 5$
$B = 18^{\circ} 52', 5$	$A = 28^{\circ} 18'$	$B = 19^{\circ} 7', 5$
$b = 9^{\circ} 58', 5$	$a = 26^{\circ} 55', 5$	$b = 10^{\circ}$
$B = 19^{\circ} 1', 5$	$A = 27^{\circ} 58', 5$	$B = 19^{\circ} 5', 3$
$b = 10^{\circ} 8', 3$	$a = 27^{\circ} 12'$	$b = 10^{\circ} 15'$

waaruit op dezelfde wijze de vier volgende waarden voor p komen:

2, 450. *e*; 2, 402. *e*; 2, 385. *e* en 2, 416. *e*.

Eene andere bepaling van platina-koper gaf:

$b = 10^{\circ} 7', 5$	$a = 26^{\circ} 5', 5$	$b = 10^{\circ} 5'$
$B = 18^{\circ} 40', 5$	$A = 27^{\circ} 10', 5$	$B = 18^{\circ} 51', 5$
$b = 9^{\circ} 45', 8$	$a = 25^{\circ}$	$b = 9^{\circ} 40', 5$
$B = 18^{\circ} 12'$	$A = 26^{\circ} 19', 5$	$B = 17^{\circ} 59', 5$
$b = 9^{\circ} 51', 5$	$a = 25^{\circ} 25', 5$	$b = 9^{\circ} 20', 5$

Hieruit krijgt men voor p :

2, 452. *e*; 2, 426. *e*; 2, 435. *e*; 2, 443. *e*.

Het gemiddelde der eerste reeks geeft 2, 416. *e*
 en dat der tweede 2, 443. *e*,
 zoodat men gemiddeld verkrijgt:

$$p = 2, 450. e.$$

Voor platina-zink in zwavelzuur krijgt men:

$b = 9^{\circ} 27'$	$a = 24^{\circ} 30'$	$b = 9^{\circ} 24'$
$B = 11^{\circ} 55', 5$	$A = 16^{\circ} 40', 5$	$B = 12^{\circ} 7'$
$b = 9^{\circ} 9'$	$a = 22^{\circ} 48'$	$b = 8^{\circ} 58', 5$
$B = 12^{\circ} 17', 3$	$A = 17^{\circ} 4', 5$	$B = 12^{\circ} 16', 5$
$b = 8^{\circ} 51', 8$	$a = 21^{\circ} 19', 5$	$b = 9^{\circ} 9'$

waaruit voor p :

$$3, 155. e; 3, 127. e; 3, 133. e; 3, 144. e.$$

Eene andere bepaling van hetzelfde, doch waarbij de weerstand eenigzins geringer was gemaakt, door dat de poolplaten dieper ingedompeld en digter bij elkander waren, gaf:

$B = 13^{\circ} 57'$	$A = 20^{\circ} 48'$	$B = 14^{\circ} 2', 3$
$b = 9^{\circ} 30'$	$a = 25^{\circ} 24'$	$b = 9^{\circ} 31', 5$
$B = 14^{\circ} 1', 5$	$A = 20^{\circ} 48'$	$B = 13^{\circ} 49', 5$
$b = 9^{\circ} 15'$	$a = 25^{\circ} 15'$	$b = 9^{\circ} 30'$
$B = 13^{\circ} 54'$	$A = 20^{\circ} 16', 5$	$A = 13^{\circ} 22', 5$

waaruit voor p :

$$3, 226. e; 3, 209. e; 3, 203. e; 3, 212. e.$$

Het gemiddelde der eerste reeks geeft 3, 144. e.
 en dat der tweede 3, 212. e.
 waaruit men dus gemiddeld verkrijgt:

$$p = 5, 178. e.$$

Voor platina-platina in Kali vond ik:

$b = 11^{\circ} 49', 5$	$a = 44^{\circ} 21'$	$b = 11^{\circ} 48', 8$
$B = 14^{\circ} 37', 5$	$A = 21^{\circ} 18'$	$B = 14^{\circ} 55', 5$
$b = 12^{\circ}$	$a = 45^{\circ} 4', 5$	$b = 11^{\circ} 57'$
$B = 15^{\circ} 20', 3$	$A = 22^{\circ} 16', 5$	$B = 15^{\circ} 28', 5$
$b = 12^{\circ}$	$a = 45^{\circ} 15'$	$b = 11^{\circ} 57'$

hieruit voor p :

$$2, 960. e; 2, 814. e; 2, 947. e; 2, 908. e.$$

Voor eene dergelijke bepaling van platina-platina in Kali, waarbij ik, in plaats van 6, 8 elementen van DANIELL gebruikte, omdat het zuur in die elementen zwakker, dus de weerstand grooter en de stroom kleiner was en ik om een maximum van polarisatie te krijgen de stroom wat grooter moest maken (zie bladz. 35), kreeg ik:

$b = 9^{\circ} 13'$	$a = 22^{\circ} 10', 5$	$b = 9^{\circ} 18'$
$B = 15^{\circ} 4', 5$	$A = 17^{\circ} 35', 3$	$B = 15^{\circ} 6', 8$
$b = 9^{\circ} 13', 5$	$a = 22^{\circ} 25', 8$	$b = 9^{\circ} 12'$
$B = 16^{\circ}$	$A = 20^{\circ} 51', 5$	$B = 16^{\circ} 50'$
$b = 9^{\circ} 10', 5$	$a = 22^{\circ} 55', 5$	$b = 9^{\circ} 15'$

hieruit voor p :

$$5, 026. e; 5, 009. e; 5, 124. e; 5, 202. e.$$

Het gemiddelde der eerste reeks geeft 2, 907. e
 dat der tweede 3, 090. e
 zoodat men gemiddeld heeft:

$$p = 2, 999. e.$$

Bij deze proef werd, hoewel de oplossing helder bleef, de negatieve poolplaat geel gekleurd, denkelijk werd het platina door de Kali aangetast ¹⁾, en dit is waarschijnlijk ook de reden, dat de waarden van p minder goed met elkander overeenkomen.

Voor platina-koper in Kali kwam er:

¹⁾ Dr. C. REM. FRESENIUS anleitung zur quantitatieven chemischen analyse, 1853. p. 119.

$a = 41^{\circ} 51', 5$	$b = 11^{\circ} 58', 5$	$a = 42^{\circ} 51', 5$
$A = 15^{\circ} 22', 5$	$B = 10^{\circ} 25', 5$	$A = 14^{\circ} 4', 5$
$a = 45^{\circ} 15'$	$b = 12^{\circ}$	$a = 45^{\circ} 50'$
$A = 14^{\circ} 55', 5$	$B = 11^{\circ} 21', 8$	$A = 15^{\circ} 20', 5$
$a = 45^{\circ} 56'$	$b = 11^{\circ} 45'$	$a = 45^{\circ} 22', 5$
$A = 15^{\circ} 57', 5$	$B = 11^{\circ} 41', 5$	$A = 15^{\circ} 54'$
$a = 45^{\circ} 36'$	$b = 11^{\circ} 57', 8$	$a = 45^{\circ} 48'$

Hieruit krijgt men 6 waarden van p namelijk:

uit de 9 eerste	3, 276. <i>e</i>
uit de 9 middelste	5, 098. <i>e</i>
uit de 9 laatste	3, 119. <i>e</i>
van de 4 ^{de} tot de 15 ^{de}	3, 226. <i>e</i>
van de 10 ^{de} tot de 19 ^{de}	3, 075. <i>e</i>
uit alle gezamenlijk	3, 202. <i>e</i> .

Later kreeg ik voor eene dergelijke bepaling:

$a = 43^{\circ} 6'$	$b = 11^{\circ} 37', 5$	$a = 45^{\circ} 50'$
$A = 15^{\circ} 22', 5$	$B = 10^{\circ} 57', 5$	$A = 14^{\circ} 45', 8$
$a = 44^{\circ} 22', 5$	$b = 11^{\circ} 45', 8$	$a = 44^{\circ} 55', 5$
$A = 15^{\circ} 30'$	$B = 11^{\circ} 42'$	$A = 16^{\circ} 7', 5$
$a = 45^{\circ} 22', 5$	$b = 11^{\circ} 42', 5$	$a = 45^{\circ} 21'$
$A = 15^{\circ} 11'$	$B = 10^{\circ} 20', 5$	$A = 15^{\circ} 41'$
$a = 45^{\circ} 48'$	$b = 11^{\circ} 59', 5$	$a = 45^{\circ} 49', 5$.

Van deze reeks waren de laatste A , B , A met ijs omgeven, zoodat zij niet alle onderling konden vergeleken worden, en er slechts 3 waarden voor p uit te berekenen waren, namelijk:

uit de 9 eerste	3, 761. <i>e</i>
-----------------	------------------

uit de 9 middelste 3,260. *e*

uit de 9 laatste 3,025. *e*.

Het gemiddelde der eerste reeks geeft 3,166. *e*
 en dat der laatste 3,083. *e*
 zoodat men voor de platina-koper in Kali verkrijgt:

$$p = 3,125. e.$$

Voor platina-zink in Kali eindelijk kreeg ik de volgende reeks met 8 elementen van DANIELL, waarin de zink-cylinders in slapper zuur waren geplaatst.

$A = 25^{\circ} 15', 5$	$B = 17^{\circ} 51', 5$	$A = 25^{\circ} 38', 3$
$a = 24^{\circ} 34', 5$	$b = 9^{\circ} 42'$	$a = 24^{\circ} 53'$
$A = 25^{\circ} 28', 5$	$B = 17^{\circ} 40', 5$	$A = 25^{\circ} 59'$
$a = 24^{\circ} 21'$	$b = 9^{\circ} 41', 5$	$a = 24^{\circ} 18'$
$A = 24^{\circ} 12'$	$B = 17^{\circ} 54'$	$A = 24^{\circ} 6'$

hieruit voor *p*:

$$3,699. e; 3,743. e; 3,744. e; 3,796. e$$

dus gemiddeld:

$$p = 3,746. e.$$

Noemt men die polarisatie-stroomen van platina-platina, platina-koper en platina-zink achtereenvolgens *Pp*, *Pc*, *Pz*, dan heeft men:

	In zwavelzuur.	In Kali.	Vershil.
<i>Pp</i>	2,344	2,999	0,655
<i>Pc</i>	2,450	3,125	0,695
<i>Pz</i>	3,178	3,745	0,567.

Laat men in dezelfde vloeistof de positieve poolplaat steeds uit hetzelfde metaal, bijv. platina, bestaan, dan is de verandering der electromotorische tegenkracht, bij verandering van negatieve poolplaat, alleenlijk toe te schrijven aan de waterstof-ontwikkeling, die aan de oppervlakte van verschillende metalen geschiedt. Daar in alle gevallen de scheikundige werkingen dezelfde zijn, zoo moet derhalve, blijkens de bovenstaande getallen, de verwarming aan de negatieve poolplaat grooter zijn bij koper dan bij platina, en grooter bij zink dan bij koper.

§ 2.

Berekening der electro-thermische aequivalenten der locale warmte-ontwikkeling.

Drukt men de grootheden in de vorige paragraaph verkregen in electro-thermische aequivalenten uit, door ze met 0,02468 te vermenigvuldigen, want dit is ¹⁾ het electro-thermisch aequivalent van een element van DANIELL, dan krijgt men in zwavelzuur :

$$P p = 0,05885.$$

$$P c = 0,05997.$$

$$P z = 0,07843.$$

Volgens het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen zijn deze getallen elk gelijk aan het electro-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII. p. 489.

thermisch aequivalent van de verbinding van waterstof en zuurstof vermeerderd met de electro-thermische aequivalenten van de locale verwarming aan de poolplaten. Men heeft dus het electro-thermisch aequivalent der verwarming van de positieve poolplaat W_p en dat der negatieve W_n noemende:

$$P - (H. O) = W_p + W_n$$

Voor platina heeft men dus:

$$\begin{aligned} W_p + W_n &= 0,02195, \\ \text{voor koper} &= 0,02407, \\ \text{voor zink} &= 0,04255. \end{aligned}$$

Vroeger (blad. 30 en 31) hebben wij gezien dat bij platina de waarschijnlijkste waarde voor $W_p = 0,01179$ en voor $W_n = 0,01107$ was, dus zou men voor W_p 0,01131 en voor W_n 0,01064 vinden. Het verschil $W_p - W_n$ dus positief nemende, krijgt men:

	W_p	W_n	<i>Vershil.</i>
Voor platina	0,01131	0,01064	+ 0,00067
» koper	0,01131	0,01276	- 0,00145
» zink	0,01131	0,05122	- 0,01991.

Hieruit blijkt dat bij platina-platen de verwarming aan de positieve pool groter moet zijn, terwijl die bij koper en zink aan de negatieve groter is dan aan de positieve, en dit verschil bij zink dat bij koper overtreft.

Voor de ontledings-toestellen waarin de vloeistof uit

Kali-oplossing bestaat, zijn de waarden voor het verlies aan electromotorische kracht aan de beide poolplaten niet onmiddellijk af te zonderen. Wij vinden voor de som der warmte-ontwikkeling aan beide poolplaten,

voor platina. $W_p + W_n = 0,05812.$

» koper. $= 0,04122.$

» zink. $= 0,05653.$

Het blijkt dus uit de bepalingen der electromotorische krachten van de polarisatie-stroomen, die men waarneemt, wanneer een stroom door een ontledings-toestel wordt geleid, die met Kali-oplossing gevuld is, dat deze alle grooter zijn, dan wanneer dezelfde poolplaten in verdund zwavelzuur zijn gedompeld. Het is voor ons onderzoek van veel gewigt te bepalen, of deze vermeerdering der electromotorische tegenkracht plaats grijpt:

1°. aan de positieve poolplaat.

2°. aan de negatieve poolplaat.

3°. aan beide te gelijk.

Ongelukkig is dit proefondervindelijk niet juist uit te maken, omdat wanneer men bij eene proefneming die vermeerdering aan de eene poolplaat wil afzonderen van die aan de andere, en dus slechts een van beide platen met eene alcali-oplossing in aanraking brengt, terwijl de andere in eene andere vloeistof gedompeld wordt, tusschen deze beide laatste vloeistoffen eene scheikundige werking plaats grijpt, die de electromo-

torische kracht verandert. Er wordt dus bij de proef steeds eene nieuwe onbekende ingevoerd, namelijk het electro-thermisch aequivalent der scheikundige werking van de beide vloeistoffen.

Dit is bijv. het geval bij een Becquerelschen Kaliketen. Het zal ons bij de volgende proeven blijken, dat sommige verschijnsels niet anders zijn te verklaren dan door aan te nemen, dat de vermeerdering der electromotorische tegenkracht hoofdzakelijk en bijna geheel aan de positieve poolplaat plaats heeft, en deze onderstelling wordt nog meer waarschijnlijk gemaakt, door de nagenoeg gelijke verschillen, die wij hebben gevonden, tusschen de electromotorische krachten in verdund zwavelzuur en die in Kali-oplossing; welke ook de aard der negatieve platen zij.

Zoo vinden wij voor de combinatie platina-platina 0,65, platina-koper 0,69, platina-zink 0,57 en wanneer men in aanmerking neemt, dat deze getallen de verschillen voorstellen van andere die uit waarnemingen zijn afgeleid, welke somtijds 0,1 eenheden onderling afwijken, dan kan men deze waarden als nagenoeg gelijk beschouwen. Deze gelijkheid der vermeerdering stemt zeer goed overeen met de onderstelling, die de vermeerdering toeschrijft aan datgene, wat aan alle combinatiën gemeenschappelijk is, namelijk de positieve platina-plaat, die eerst in zwavelzuur en daarna in Kali-oplossing was geplaatst. De heer BOSSCHA deelt mij mede, dat hij in zijn volgende en laatste stuk over de mechanische theorie der electrolyse, tot nu toe

nog niet verschenen, aantoonde hoe ook de waarnemingen van LENZ en SAWELJEW (POGG. Ann. LXVII p. 512) schijnen aan te duiden, dat de vermeerderde electromotorische kracht van den polarisatie-stroom in Kali-oplossing hoofdzakelijk aan de positieve poolplaat moet gezocht worden. De electromotorische kracht van een Becquerelsche Kali-keten blijkt namelijk, in al de gevallen, waarin de stroom door den keten geleid wordt in de rigting van den stroom des ketens zelve (wanneer er dus zuurstof vrij wordt aan de positieve plaat die in Kali ingedompeld is) te gering te zijn in vergelijking van de waarde, die men, uit het electro-thermisch equivalent van de verbinding van Kali en Salpeterzuur, uit de proeven van FAVRE en SILBERMANN, afleidt. Hier is de electromotorische tegenkracht door de ontledingen te weeg gebracht, te groot. Wordt daarentegen de stroom in omgekeerde rigting door den toestel geleid, dan is de verzwakking die de electromotorische kracht daardoor ondergaat, op zeer weinig na gelijk met die, welke uit het electro-thermisch equivalent der plaatsgrijpende ontledingen wordt berekend. Er schijnt dus in Kali-oplossing, wanneer zich daarin waterstof ontwikkelt, geene grootere electromotorische tegenkracht te ontstaan dan in zwavelzuur. Wij komen later (Hoofdstuk III) op dit punt terug.

DERDE HOOFDSTUK.

BEPALING DER ONGELIJKE WARMTE-ONTWIKKELING AAN DE POOLPLATEN.

§ 1.

Inrigting der eerste proefnemingen.

Reeds in het begin dezer eeuw is door sommige natuurkundigen opgemerkt, dat de verwarming aan de beide poolplaten niet gelijk was. Zoo vond BUNTZEN ¹⁾, die gouden, zilveren, koperen, tinnen, zinken en looden draden voor electroden gebruikte, in het begin meer warmte aan de positieve pool. Naderhand werd de temperatuur aan beide polen gelijk. Zijne draden waren gedompeld in eene sal-ammoniac-oplossing. De batterij bestond uit 1500 koper-zink

¹⁾ GILB. Ann. XXV. p. 149.

elementen, die mede in eene oplossing van sal-ammoniac waren geplaatst. De aanvankelijke temperatuur der poolplaten geeft hij niet op.

MACKRELL ¹⁾ vond meer warmte aan de negatieve plaat.

Daarentegen vonden OERSTEDT, DE LA RIVE en WALKER ²⁾ meer warmte aan de positieve poolplaat. Laatstgenoemde gebruikte eene batterij uit 160 elementen van DANIELL bestaande; hij geeft evenwel niet op, welke poolplaten hij gebruikte.

Later heeft Dr. TIP, in zijn academisch proefschrift over de electriche warmte en lichtverschijnselen, die verwarming bij platina poolplaten onderzocht en steeds meer warmte aan de positieve poolplaat gevonden. De oorzaak hiervan ligt, zooals wij gezien hebben, niet in eene bijzondere eigenschap der positieve electriciteit. Het zal ons blijken, dat er ook gevallen zijn, waarin meer warmte aan de negatieve poolplaat ontwikkeld wordt.

Aanvankelijk heb ik geene reden gezien, om af te wijken van de inrigting door den heer TIP gebezigd.

Bij de volgende proeven bediende ik mij dus eveneens van eene U-vormige glazen buis, bevestigd in een houten blokje (zie het reeds vroeger aangehaalde proefschrift van Dr. TIP de plaat tegenover p. 18).

¹⁾ Arch. de l'Elect. I p. 577.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. XV. p. 269.

In deze buis waren thermometers geplaatst, waarvan de schalen in halve graden van CELSIUS verdeeld waren. Deze verdeelingen waren zoo groot, dat men des noods twintigsten van graden kon aflezen.

De poolplaten bestonden uit vierkante stukken platina van gelijken vorm en grootte, welke in de buis werden omgebogen en door hunne veerkracht, zoo hoog als vereischt werd, bleven hangen. Deze poolplaten, waaraan reepen van platina waren verbonden, werden door middel van kwikbakjes in verbinding gebragt met de polen der batterij.

Deze bestond in de meeste gevallen uit 10 en, naarmate de geleiding beter of slechter was, uit minder of meer elementen van DANIELL. Verder was in den keten eene tangenten-boussole en commutator geplaatst.

Bij de proefnemingen werden beide poolplaten even ver ondergedompeld, zoo ook de thermometers, welke te voren onderling vergeleken waren.

Nadat men de thermometers afgelezen had, werd de keten gesloten en de tijd opgeteekend, na verloop van elke minuut werden de thermometers weder afgelezen. Bij het gebruik van platina-poolplaten werd de stroom na verloop van eenige minuten omgekeerd, om te zien of alles aan beide poolplaten wel hetzelfde was. Bestond de negatieve plaat uit koper, zink enz., dan kon dit niet geschieden, zonder te gelijkertijd de werking in den ontledings-toestel te veranderen; hieraan werd dan verholpen door te gelijk met het omkeeren van den stroom, ook de poolplaten te verwisselen.

Eindelijk moet ik nog vermelden, dat het water geleidend gemaakt was door zuren of kali en niet door zout-oplossingen.

Bij zuiver water heb ik geene verwarming aan de poolplaten gevonden, de stroom was daartoe blijkbaar te zwak.

In de kolom, waarin het verschil in temperatuurs-verhooging der positieve en negatieve poolplaat wordt vermeld, is dit verschil positief genomen, als de temperatuurs-verhooging bij de positieve plaat het grootste is geweest

Mijne eerste proefnemingen geven mij de uitkomsten in de volgende tabellen medegedeeld:

I.

De vloeistof bestond uit één deel (volume) Engelsch zwavelzuur en 20 deelen water.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Verschil.	Duur der proef.
1.	Plat.	5°,4	8°,8	Plat.	5°,4	7°,85	5°,4	2°,45	+ 0°,95	10'
2.	»	7°,8	11°,9	»	8°,55	9°,5	4°,1	0°,95	+ 5°,15	»
3.	»	5°,5	10°,0	»	5°,6	8°,05	6°,7	4°,45	+ 2°,25	20'
4.	»	2°,95	6°,9	»	5°,15	5°,7	5°,95	2°,55	+ 1°,40	10'
5.	»	5°,8	10°,5	»	7°,0	8°,8	4°,5	1°,8	+ 2°,7	»

II.

Een deel zwavelzuur en vijf deelen water.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Verschil.	Duur der proef.
1.	Plat.	10°,6	20°,9	Plat.	10°,45	16°,6	10°,5	6°,15	+ 4°,45	20'
2.	»	16°,8	25°,5	»	20°,6	25°,4	8°,5	2°,80	+ 5°,7	15'
3.	»	1°,6	9°,0	»	4°,75	5°,45	8°,4	5°,70	+ 4°,7	»
4.	»	4°,9	15°,1	»	6°,9	9°,5	8°,2	2°,6	+ 5°,6	»

Bij dit zuur was de ozonreuk zeer sterk, hetgeen met de proeven van den heer A. HOUZEAU ¹⁾ overeenkomt, volgens welke bij zwavelzuur van dezen graad van concentratie het ozongehalte van het ontwikkeld gas het hoogst is.

III.

Een deel zwavelzuur en 10 deelen water.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Vershil.	Duur der proef.
1.	Plat.	2°,25	7°,1	Plat.	2°,1	6°,0	4°,85	5°,9	0°,95	40'
2.	"	5°,0	10°,25	"	6°,9	9°,5	5°,25	2°,6	2°,65	"

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. XCIX p. 169).

IV.

Zuiver zwavelzuur.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Verschil.	Duur der proef.
1.	Plat.	9°,45	11°,1	Plat.	10°,55	10°,75	1°,65	0°,40	1°,25	10'

55 Bij dit zuur was de stroom zeer klein, en de gas-ontwikkeling zeer gering, terwijl bij de verbinding van één deel zwavelzuur en 5 water, de stroom zeer sterk en de gas-ontwikkeling zeer hevig was.

V.

Zuringzuur.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Verschil.	Duur der proef.
1.	Plat.	15°,05	14°,1	Plat.	15°,25	15°,7	1°,05	0°,45	0°,6	10'

Daar aan de positieve poolplaat in de laatste reeks zeer weinig gas ontwikkelde, heb ik de verhouding van de zuurstof en waterstof bepaald, door beide gassoorten in glazen buisjes op te vangen, en na verloop van eenige minuten aan te teekenen tot hoever deze gevuld waren. Vervolgens heb ik den inhoud daarvan bepaald, door het kwikzilver, dat deze ruimte vulde, te wegen. Aldus vond ik dat deze ruimten tot elkander stonden als 47,8723 tot 110,0680 en dus niet als 1 tot 2; maar als 1 tot 2,3. Men zou dit verschijnsel kunnen verklaren door aan te nemen, dat een gedeelte zuurstof zich met het acidum oxalicum tot koolzuur verbonden had ($C_2 O_3 + O = 2 C O_2$) en daarin opgelost was. Om te onderzoeken of er werkelijk koolzuur in de vloeistof was opgelost, deed ik er kalkwater bij, waardoor een wit neerslag ontstond, dat met zoutzuur overgoten, eene geringe gas-ontwikkeling te weeg bragt.

Bij mijne verdere proeven was de negatieve poolplaat, als zij uit koper, zink, ijzer, enz. bestond, zoo dun mogelijk gemaakt en rond gebogen, zoo dat zij juist in de buis paste. De oppervlakte werd, voor het begin van elke proef, goed schoon gemaakt.

Bij de volgende tabellen, is in de kolom, waarin de stof waaruit de poolplaten bestaat vermeld wordt, de volgende verkorting ingevoerd: *Pt.* beteekend platina, *Zn.* zink, *Cu.* koper, *Fe.* ijzer, *Hg.Zn.* geamalgameerd zink en *St.* tin.

VI.

Een deel Zwavelzuur en 10 water.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Neg. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Vershil.	Duur der proef.
1.	Pt.	40°,00	21°,45	Hg. Zn.	10°,25	21°,40	11°,45	11°,15	+ 0°,50	20'
2.	»	48°,15	50°,05	Cu.	48°,05	26°,50	41°,90	8°,25	+ 5°,65	»
5.	»	24°,55	55°,60	Fe.	25°,55	50°,50	41°,05	6°,75	+ 4°,50	»
4.	»	29°,55	57°,85	Hg. Zn.	29°,55	55°,95	8°,50	4°,60	+ 5°,70	»
5.	»	17°,50	50°,40	»	16°,85	29°,85	12°,90	45°,00	— 0°,40	»
6.	»	24°,90	54°,80	»	24°,90	55°,25	9°,90	8°,55	+ 1°,55	»
7.	»	28°,00	56°,15	Pt.	28°,20	52°,55	8°,15	4°,55	+ 5°,80	15'
8.	»	55°,65	55°,50	»	56°,45	40°,18	9°,85	5°,75	+ 6°,12	17'

Bij de proefnemingen met kali werden er meer elementen in den keten geplaatst, omdat de weerstand eener kali-oplossing veel grooter is dan die van water dat met zwavelzuur aangelengd is. Verder moest de kali zoo zuiver mogelijk zijn, en geen koolzuur bevatten, daar de tegenwoordigheid hiervan, zooals ik ook ondervonden heb, geheel andere uitkomsten doet verkrijgen. De vloeistof werd dan ook meermalen ververscht om te verhoeden dat het koolzuurgehalte te groot werd.

De poolplaten werden er niet door aangetast, alleen die van platina, waaraan zich de zuurstof ontwikkelde, een weinig, en eindelijk mogten hier zoowel zinken als geamalgameerd-zinken poolplaten gebruikt worden.

VII.
Kali-oplossing.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Neg. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Vershil.	Duur der proef.
1.	Pt.	8°,05	9°,45	Pt.	8°,00	8°,65	1°,10	0°,65	+ 0°,45	5'
2.	»	9°,20	10°,45	»	9°,40	10°,00	0°,95	0°,60	+ 0°,55	»
3.	»	10°,05	11°,90	Cu.	10°,05	11°,20	1°,85	1°,45	+ 0°,70	10'
4.	»	12°,10	15°,40	Zn.	12°,00	12°,70	1°,50	0°,70	+ 0°,60	»
5.	»	11°,50	12°,95	Fe.	11°,20	12°,00	1°,65	0°,80	+ 0°,85	»
6.	»	12°,55	15°,80	Hg. Zn.	12°,45	15°,05	1°,25	0°,90	+ 0°,55	»
7.	»	8°,75	15°,60	Pt.	8°,65	15°,48	6°,85	4°,85	+ 2°,02	20'
8.	»	15°,48	19°,00	»	15°,60	17°,50	5°,52	1°,70	+ 5°,82	»
9.	»	14°,90	19°,45	Zn.	15°,85	18°,05	4°,25	2°,20	+ 2°,05	»
10.	»	10°,40	16°,85	Cu.	10°,75	15°,55	6°,45	4°,60	+ 1°,85	»
11.	»	14°,90	19°,78	Fe.	14°,90	17°,75	4°,88	2°,85	+ 2°,05	»
12.	»	16°,95	20°,45	Hg. Zn.	17°,00	19°,45	5°,50	2°,45	+ 1°,05	»
13.	»	9°,60	15°,85	Zn.	10°,00	14°,45	6°,25	4°,45	+ 1°,78	»
14.	»	15°,40	18°,40	Hg. Zn.	15°,55	17°,25	5°,00	5°,90	+ 1°,10	»
15.	»	16°,45	20°,40	Zn.	16°,25	19°,10	5°,95	2°,85	+ 1°,10	»
16.	»	16°,90	21°,45	Cu.	17°,00	19°,80	4°,55	2°,80	+ 1°,75	»
17.	»	17°,90	22°,20	Fe.	17°,80	20°,45	4°,50	2°,65	+ 1°,65	»
18.	»	12°,00	17°,80	Zn.	12°,50	16°,50	5°,80	4°,50	+ 1°,50	»
19.	»	16°,00	21°,00	Pt.	16°,00	19°,55	5°,00	5°,55	+ 1°,45	»
20.	»	19°,25	22°,45	Zn.	19°,20	21°,50	5°,20	2°,10	+ 1°,10	»

§ 2.

Vergelijking met de theoretische uitkomst.

Uit de voorgaande proefnemingen blijkt, dat, als beide poolplaten uit platina bestaan, er meer warmte aan de positieve poolplaat ontwikkeld wordt, onverschillig of het water door een zuur of door kali geleidend gemaakt is, hetgeen met de waarnemingen van den heer TRIP overeenstemt. Maar tevens blijkt daaruit dat dat verschil zeer groot is; zoo is dit bijv. in Tabel I, als wij N°. 2 en N°. 5 niet mede rekenen, omdat de aanvankelijke temperaturen der beide poolplaten bij deze proefnemingen te veel verschillen, gemiddeld 1° per 10 minuten. In Tabel II is dit, N°. 2 en N°. 4 niet mede rekenende, ruim 2° per 10 minuten, in Tabel III, N°. 2 niet medegerekend, 1° per 10 minuten, in Tabel IV eveneens 2° per 10 minuten. Bij de proefnemingen met ac. oxalicum, opgenomen in Tab. V, is dit verschil slechts de helft.

Volgens de theoretische uitkomsten, vroeger op bladz. 45 verkregen, moest het verschil bij platina-poolplaten in verdund zwavelzuur zeer klein zijn. Bij ac. oxalicum moest men daarentegen eene grootere warmteontwikkeling aan de negatieve poolplaat verwachten.

Een gedeelte der zuurstof verbindt zich namelijk, gelijk ook uit mijne proefnemingen blijkt, met de vloeistof tot koolzuur. De scheikundige verbinding, die hier

geschiedt, kan niet regtstreeks van invloed zijn op de locale warmte ontwikkeling, omdat zij, even als alle scheikundige werking aan de oppervlakte der poolplaten, het electromotorisch vermogen verandert. De warmte, hierdoor vrijgemaakt, verspreidt zich dus over den geheelen keten. De locale warmte-ontwikkeling, die het gevolg is van het vrij worden der zuurstof moet in tegendeel afnemen, omdat een gedeelte daarvan door de vloeistof wordt opgenomen. Iets dergelijks neemt men waar bij andere vloeistoffen die de zuurstof opnemen; zoo vond de heer TIR het verschil in warmte-ontwikkeling twijfelachtig bij oplossing van lood- en zilverzouten, waarbij de zuurstof, zooals bekend is, met de metalen superoxyden vormt ¹⁾.

Ook bij oxalzuur was dus een veel geringer verschil in temperatuursverhooging te verwachten, en zelfs eene meerdere ontwikkeling van warmte aan de negatieve poolplaat zeer waarschijnlijk.

Het was ook om dit theoretisch vermoeden proefondervindelijk te staven, dat ik deze vloeistof bezigde, doch de uitkomst is blijkbaar daarmede in strijd. Ook de waarnemingen in Tab. VI opgenomen geven geheel andere uitkomsten dan die, welke de theoretische berekening aanwijst.

In Tabel VI immers zijn alle verschillen positief ²⁾, terwijl de 6 eerste volgens de theorie negatief moes-

¹⁾ Zie de opmerking in Pogg. Ann. Bd. CIII p. 517.

²⁾ N^o. 5 maakt hierop eene uitzondering; maar men moet in aanmerking nemen dat de aanvankelijke temperatuur der positieve

ten zijn. Wel blijkt uit Tab. VI dat het verschil bij zink kleiner is dan bij koper, dit weder kleiner dan bij ijzer en dit eindelijk kleiner dan bij platina, hetgeen met de theoretische uitkomsten van den heer BOSSCHA ¹⁾ overeenstemt.

Bij kali-oplossing komen de proefnemingen wat de volgorde aangaat in zooverre goed met de theorie overeen, dat bij zink het positieve verschil kleiner is dan bij koper, bij koper weder kleiner dan bij ijzer en dit weder kleiner dan bij platina. Wat het absolute verschil aangaat, krijgt men overal bij kali-oplossing een positief verschil. Dit moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan de omstandigheid, dat de polarisatiestroom van platina in zuurstof in eene kali-oplossing sterker is dan in verdund zwavelzuur.

Het electro-thermisch aequivalent van het gemiddelde verschil van den polarisatiestroom in kali en in zwavelzuur bedraagt 0,01496. Volgens deze onderstelling (reeds op bladz. 47 vermeld) moet dus dit bedrag opgeteld worden bij de berekende warmte-ontwikkeling voor de positieve pool. Aldus vindt men:

	W_p	W_n	<i>Vershil.</i>
Voor platina	0,02627	0,01064	+ 0,01563
» koper	0,02627	0,01276	+ 0,01351
» zink	0,02627	0,03122	— 0,00495.

poolplaat hier ook grooter was en dus ook de afkoeling, en dat dit verschil in temperatuursverhoging veel geringer is dan het verschil der aanvankelijke temperaturen.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII. p. 521.

Hieruit blijkt dus dat er dan toch nog meer warmte aan de negatieve poolplaat bij zink moet ontwikkelen, hetgeen met mijne proefnemingen niet in overeenstemming is.

Bij al deze proeven echter merkte ik op, dat de vloeistof bij de gas-ontwikkeling er sterk uitspatte, en den thermometer en de overige deelen van den toestel aanhoudend bevochtigde. Vooral was dit het geval bij de negatieve poolplaat, omdat hier de gas-ontwikkeling veel heviger was. Hierdoor moest dus een warmteverlies veroorzaakt worden en wel een grooter aan de negatieve poolplaat. Om die reden werden de proeven nog eens, op eene andere manier, in de volgende paragraaph vermeld, herhaald.

§ 3.

Inrigting en beschrijving der verbeterde proefnemingen.

Ten einde nu dit ongelijke warmteverlies aan de poolplaten weg te nemen, werd de vloeistof aan beide poolplaten met eene gelijke dunne laag olijf-olie bedekt. Ik onderzocht te voren of deze olijf-olie ook door het zwavelzuur werd aangetast.

Hiervoor goot ik in een glazen buisje één deel zwavelzuur en vijf deelen water, hierop olijf-olie en liet dit 24 uur staan. Het bleek dat de olijf-olie niet merkbaar was aangetast. Daar het sterkste zuur, dat gebruikt werd, uit een deel zwavelzuur en vijf deelen water bestond en de proef hoogstens 1 à 2 uur duurde

kon deze olijf-olie dus ook niet gedurende de proef door het zwavelzuur aangetast worden en daar verder deze laag olie aan beide poolplaten even hoog was gemaakt, door er, door middel van eene pipet, aan beide poolplaten een gelijk aantal druppels op te druppelen, kon deze olie geen storenden invloed op het waar te nemen verschijnsel uitoefenen. Bij het vervangen der negatieve poolplaat door eene andere, als ook bij het verwisselen met de positieve, werd de olie ververscht en werden de gasbelletjes, die er zich aan mogten bevinden, door middel van een glazen staafje verwijderd. Dit laagje olie had ook tevens het nut van het warmteverlies in het algemeen, en dus ook het verschil tusschen de warmte-hoeveelheden, die door de beide ongelijk verwarmde electroden verloren werden, te verminderen. Bij kali-oplossing kon van deze olie geen gebruik gemaakt worden, daar olie door kali wordt aangetast. Verder werden de poolplaten weder even ver in de vloeistof gedompeld en wel zoo ver dat hare bovenste oppervlakten de olie niet aanraakten.

In de volgende tabellen zijn de uitkomsten der proeven vermeld. Daar bij sommige proefnemingen de stroom gedurende 30 minuten door den ontledingstoestel ging en de vloeistof dus zoo warm werd, dat het warmteverlies van de meest verwarmde poolplaat blijkbaar dat der andere overtrof, zoo dat zelfs gedurende de laatste tien minuten de temperatuur-verhooging bij de poolplaten werd omgekeerd, heb ik deze in drieën geplitst; maar door de daarvoor geplaatste nummers is het toch zichtbaar welke tot dezelfde proef behooren.

VIII. Een deel zwavelzuur en vijf deelen water.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Neg. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging		Verschil.	Duur der proef.
							Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.		
1.	Pt.	48°,58	49°,78	Hg. Zn.	48°,68	20°,52	4°,20	4°,64	— 0°,44	10'
»	»	49°,78	20°,59	»	20°,52	21°,40	0°,81	4°,08	— 0°,27	»
»	»	20°,59	21°,55	»	21°,40	22°,48	0°,74	0°,78	— 0°,04	»
2.	»	16°,28	21°,30	»	16°,62	22°,45	5°,22	5°,85	— 0°,61	»
»	»	21°,50	25°,96	»	22°,45	26°,95	4°,46	4°,50	— 0°,04	»
»	»	25°,96	50°,80	»	26°,95	51°,58	4°,84	4°,65	+ 0°,21	»
3.	»	27°,70	51°,69	»	27°,60	51°,85	5°,99	4°,25	— 0°,26	»
»	»	51°,69	54°,81	»	51°,85	54°,97	5°,12	5°,12	0°,00	»
»	»	54°,81	57°,12	»	54°,97	57°,55	2°,51	2°,58	— 0°,07	»
4.	»	28°,51	52°,94	»	26°,62	52°,12	4°,65	5°,50	— 0°,87	»
»	»	52°,94	56°,25	»	52°,12	55°,71	5°,29	5°,59	— 0°,50	»
»	»	56°,25	58°,70	»	55°,71	58°,19	2°,47	2°,48	— 0°,01	»
5.	»	55°,55	58°,85	Pt.	51°,50	55°,70	5°,50	2°,40	+ 5°,10	»
6.	»	16°,62	26°,50	»	16°,72	21°,94	9°,88	5°,22	+ 4°,66	15'
7.	»	24°,25	55°,57	Cu.	24°,78	29°,25	9°,52	4°,45	+ 4°,87	»
8.	»	28°,52	55°,26	Hg. Zn.	25°,20	55°,88	6°,94	8°,68	— 1°,74	20'
9.	»	20°,92	50°,95	Pt.	21°,55	26°,00	10°,05	4°,45	+ 5°,58	15'
10.	»	29°,40	56°,59	Cu.	26°,10	29°,82	7°,29	5°,72	+ 5°,57	»
11.	»	50°,72	57°,17	Hg. Zn.	29°,54	57°,51	6°,45	7°,97	— 1°,52	20'
12.	»	44°,60	48°,15	Cu.	44°,75	47°,08	5°,55	2°,55	+ 1°,20	10'
13.	»	26°,62	52°,08	»	26°,86	50°,20	5°,46	5°,54	+ 2°,12	»
14.	»	29°,00	55°,64	»	27°,80	51°,55	4°,64	5°,55	+ 1°,09	»

Bij deze drie laatste waarnemingen bestond de negatieve poolplaat uit zeer dun koper langs galvanischen weg, door koper op platina te laten neerslaan, verkregen; de ruwe zijde was door middel van een bruineerstaal gepolijst.

IX.

Een zwavelzuur en tien deelen water.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Neg. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Vershil.	Duur der proe .
1.	Pt.	16°,12	26°,05	Hg. Zn.	16°,22	27°,50	9°,95	11°,28	— 1°,55	50'
2.	»	17°,51	27°,16	Pt.	16°,75	22°,37	9°,85	5°,84	+ 4°,01	15'
3.	»	21°,08	30°,50	»	25°,20	27°,70	9°,22	4°,50	+ 4°,72	»
4.	»	25°,58	30°,20	Cu.	25°,58	27°,52	4°,82	1°,94	+ 2°,88	»
5.	»	29°,92	35°,15	»	26°,90	28°,69	5°,27	1°,79	+ 1°,42	»
6.	»	16°,58	22°,88	»	16°,58	20°,94	6°,50	4°,56	+ 1°,94	5'
7.	»	17°,55	25°,67	»	17°,45	21°,70	6°,14	4°,27	+ 1°,87	10'
8.	»	22°,98	28°,50	»	21°,69	25°,07	5°,52	5°,58	+ 1°,94	»
9.	»	17°,88	25°,70	Fe.	17°,80	22°,42	5°,82	4°.62	+ 1°,20	5'

In deze reeks bestonden de negatieve poolplaten van N^o. 6, 7 en 8 uit plaatjes van galvanoplastisch neergeslagen koper, en in de volgende serie bestonden N^o. 7 en 8 uit platina, dat door middel van galvanoplastie verkoperd was.

X. Een deel Zwavelzuur en twintig deelen water.

N ^o .	Pos. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Neg. Pool.	Aanv. Temp.	Eind Temp.	Verhooging Pos. Poolpl.	Idem. Neg. Poolpl.	Vershil.	Duur der proef.
1.	Pt.	15° 49	20° 95	Hg. Zn.	15° 58	21° 58	5°, 44	6°, 00	— 0°, 56	20'
2.	»	19° 10	25° 41	»	19° 52	25° 68	4°, 01	4°, 56	— 0°, 55	»
3.	»	21° 00	25° 50	Cu.	20° 80	25° 15	4°, 30	2°, 55	+ 1°, 95	16'
4.	»	21° 05	24° 88	»	20° 20	22° 98	5°, 85	2°, 78	+ 1°, 05	15'
5.	»	14° 00	17° 45	St.	15° 10	19° 50	5°, 45	4°, 40	— 0°, 95	10'
6.	»	17° 80	18° 99	»	21° 50	25° 95	1°, 19	2°, 45	— 1°, 26	»
7.	»	15° 45	17° 48	Cu.	15° 45	16° 55	2°, 05	1°, 10	+ 0°, 95	»
8.	»	16° 58	19° 62	»	15° 87	17° 60	5°, 04	1°, 75	+ 1°, 51	»
9.	Zn.	15° 45	18° 52	Pt.	15° 50	19° 97	5°, 07	4°, 67	— 1°, 60	»
10.	»	19° 94	21° 54	»	19° 46	21° 18	1°, 40	1°, 72	— 0°, 52	5'
11.	»	14° 35	20° 85	»	14° 29	21° 69	6°, 52	7°, 40	— 1°, 08	10'
12.	Cu.	14° 50	17° 56	»	14° 21	19° 01	5°, 26	4°, 80	— 1°, 54	»
13.	»	14° 50	16° 51	»	14° 42	16° 80	2°, 01	2°, 58	— 0°, 57	4'

Bij N^o. 9, 10, 11, 12 en 13 werd de positieve poolplaat geoxydeerd en opgelost, zoodat de weerstand aan beide poolplaten niet dezelfde bleef, daarom heb ik de stroom er slechts kort door laten gaan.

NB. De schalen der thermometers, bij deze drie laatste serien gebruikt, waren in tiende deelen van graden van CELSIUS verdeeld.

§ 4.

Vergelijking met de theoretische uitkomst en beschouwingen over de doelmatigheid der gevolgde methode.

De uitkomsten der proefnemingen in de vorige paragraaf met die van § 1 vergelijkende, ziet men reeds terstond, dat de verschillen in warmte-ontwikkeling aan de beide polen geringer zijn, dan bij de eerste proefnemingen; vooral is dit merkbaar bij platina poolplaten.

De proefnemingen, waarbij de negatieve poolplaat uit koper bestaat, geven nog steeds, in strijd met de, uit de polarisatiestroomen berekende, electro-thermische aequivalenten der verwarming, een positief verschil; maar bij die, waar de negatieve poolplaat uit zink bestaat, is dit verschil geheel omgekeerd, waaruit dus blijkt, dat de bekoeling der vochtig geworden thermometers, bij de waarnemingen in de tweede paragraaf vermeld, invloed genoeg uitoefende om de uitkomst geheel om te keeren.

Verder werd nog een negatief verschil verkregen, wanneer men voor de negatieve poolplaat tin gebezigd had; zoo ook wanneer de positieve poolplaat uit koper of zink bestond, hetgeen met de theorie overeenstemt, want in dit laatste geval ontstaat er door de gas-ontwikkeling alleen warmte aan de negatieve poolplaat, omdat er aan de positieve geen gas ontwikkelt.

De oorzaken, dat de proefnemingen, waarbij de negatieve plaat uit koper bestaat, niet overeenkomen met de uitkomsten op (bladz. 45) vermeld, zijn vermoedelijk de volgende.

1°. Waren de zinken en koperen poolplaten uit haren aard dikker, waardoor dus meer warmte van de vloeistof werd afgenomen aan de negatieve dan aan de positieve poolplaat. Om deze reden heb ik dan ook bij de laatste proeven een koperen plaat gebruikt, die galvanoplastisch was neergeslagen.

2°. Was de specifieke warmte van de verschillende poolplaten niet gelijk, want volgens de onderzoekingen van REGNAULT ¹⁾ is de specifieke warmte voor platina in platen 0,03242; voor koper 0,09515; voor zink 0,09555; voor ijzer 0,11379. De vloeistof moet dus door een koperen of zinken poolplaat meer afgekoeld worden, dan door eene van platina.

Eindelijk zou men nog kunnen vragen of de door DANIELL ontdekte overvoering van zuren en bases van de eene pool naar de andere niet een merkbaaren invloed kan uitoefenen op de warmte-ontwikkeling in verschillende deelen der vloeistof.

Wordt bijv. het zwavelzuur van de negatieve naar de positieve pool overgevoerd, dan verandert het geleidend vermogen der vloeistof aan de beide polen. Het is niet mogelijk uit de weinige waarnemingen, die men omtrent het geleidend vermogen van zwavelzuur

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 2^{ième} série Tome LXXIII.

in verschillende graden van verdunning, bezit, een besluit af te leiden ten aanzien van de waarde der weerstands-verandering, die de vloeistof ondergaat, maar zooveel is toch zeker, dat, wanneer in de onmiddelijke omgeving van de positieve poolplaat het zuur zeer geconcentreerd en dus slecht geleidend wordt, de warmte-ontwikkeling aldaar moet toenemen.

Behalve de onzekerheid, die al deze omstandigheden in de uitkomst der proefneming overlaten, bestaat er nog eene andere reden, die de afwijking tusschen theoretische berekening en waarneming voldoende kan verklaren: zij ligt in de onzekerheid van de gegevens bij de berekening gebruikt. De heer BOSSCHA heeft reeds opgemerkt ¹⁾, dat eene fout in de aangenomene waarde voor de electro-thermische aequivalenten (*Zn. O. SO₃*) en (*Cu. O. SO₃*) de berekende warmte-ontwikkeling aan de beide polen in tegengestelden zin doet veranderen. Nu is juist de waarde gevonden voor de verbindings-warmte (*Cu. O*) zeer verschillend door verschillende onderzoekers opgegeven. Men vindt daarvoor:

683,9	volgens	FAVRE en SILBERMANN.
640,0	»	DULONG.
610,2	»	WOODS.
603,3	»	ANDREWS.

Neemt men nu deze laatste waarde aan, dan ver-

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII, p. 515.

krijgt men niet alleen voor den toestel platina-koper in verdund zwavelzuur eene grootere warmte-ontwikkeling aan de positieve pool, maar vindt men dit zelfde ook voor platina-platina, platina-koper in Kali, wanneer men de vroeger vermelde onderstelling aanneemt, dat het verschil der polarisatie-stroomen in Kali en zwavelzuur alleen aan de vermeerderde polarisatie van de positieve pool in Kali moet toegeschreven worden.

De waarde 603,3 namelijk met het electro-chemisch aequivalent van koper ¹⁾ 0,000033054 vermenigvuldigende, vindt men voor het electro-thermisch aequivalent ($Cu. O$) 0,01994. Hierbij het electro-thermisch aequivalent ($Cu. O. SO_3$) = 0,00885, berekend uit de oplossings-warmte van koperoxyde in zwavelzuur, (volgens FAVRE en SILBERMANN = 206,6²⁾), optellende, krijgt men voor het electro-thermisch aequivalent ($Cu. O. SO_3$) 0,02849. Deze waarde van $W_p + (Cu. O. SO_3)$ ³⁾ = 0,04188 aftrekkende, krijgt men voor W_p de waarde 0,01339 en dit met de electro-thermische aequivalenten, vroeger op bladz. 45 verkregen, verbindende vindt men in zwavelzuur:

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. CI p. 544.

²⁾ Annales de Chimie et Phys., Ser. III. T. XXXVII, p. 462.

³⁾ Pogg. Ann. Bd. CIII p. 500.

	W_p	W_n	<i>Vershil.</i>
Voor platina	0,01339	0,00856	+ 0,00483
» koper	0,01339	0,01068	+ 0,00271
» zink	0,01339	0,02914	— 0,01575.

en in de onderstelling dat de grootere polarisatie-stroom in Kali boven dien in zwavelzuur, welks verschil gemiddeld $0,606 \text{ DANIELL} = 0,01496$ electro-thermische aequivalenten is, aan de zuurstof-ontwikkeling moet toegeschreven worden, heeft men:

	W_p	W_n	<i>Vershil.</i>
Voor platina	0,02835	0,00977	+ 0,01858
» koper	0,02835	0,01287	+ 0,01547
» zink	0,02835	0,02818	+ 0,00017.

Men ziet dus, dat de waarde van FAVRE en SILBERMANN en die van ANDREWS verschillende uitkomsten leveren.

Men behoort echter in het oog te houden, dat de waarde van 603,3 caloriën voor de verbindings-warmte van 1 gr. koper met zuurstof en het daaruit afgeleid electro-thermisch aequivalent (Cu. O. SO_3) verbonden met het electro-thermisch aequivalent van den keten van DANIELL tot eene zeer onwaarschijnlijke waarde voor eene andere warmte-ontwikkeling voert. Stelt men namelijk:

$$(\text{Cu. O. SO}_3) = 0,02849$$

$$(\text{Zn. O. SO}_3) - (\text{Cu. O. SO}_3) = 0,02468$$

dan is

$$(Zn. O. SO_3) = 0,05317$$

en hiervan aftrekkende

$$(H. O) = 0,03590$$

welke een der best bepaalde electro-thermische aequivalenten is, dan vindt men:

$$(Zn. O. SO_3) - (H. O) = 0,01727,$$

terwijl de laagste waarde door FAVRE voor deze verbindings-warmte uit weinig van elkander afwijkende proeven gevonden, aanmerkelijk meer, namelijk 0,01888 bedraagt.

Intusschen is reeds eene veel kleinere fout, die geenzins onwaarschijnlijk is, voldoende om in den toestel platina-koper in verdund zwavelzuur eene grootere warmte-ontwikkeling aan de positieve poolplaat te doen vinden.

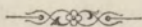
Vatten wij de verkregene uitkomsten te zamen, zoo komen wij tot het besluit, dat in de navolgende toestellen:

Pos. poolplaat.	Neg. poolplaat.
Platina.	Platina.
"	Tin.
"	Zink.
Zink.	Platina.
Koper.	"

de waargenomene warmte-ontwikkeling in overeenstemming is met de theoretische berekening en dat in de 4 laatste toestellen de warmte-ontwikkeling aan de negatieve pool die aan de positieve pool overtreft, ten bewijze alzoo, dat de ongelijke warmte-ontwikkeling aan de beide polen geenszins als een gevolg kan beschouwd worden van een onderscheid in het verwarmend vermogen van de positieve en negatieve electriciteit.

In de toestellen platina-koper in zwavelzuur, platina-koper in Kali, platina-zink in Kali, is de uitkomst zoowel der proefneming als der theoretische berekening als onzeker te beschouwen. De wankelende uitkomsten der eerste, de vele omstandigheden, die een zeer merkbaaren storenden invloed daarop kunnen uitoefenen, moeten tot het besluit leiden, dat de gevolgde methode, ook met de voorzorgen aangewend, die de ondervinding mij als onontbeerlijk leerde kennen, geene voldoende zekerheid oplevert, om in twijfelachtige gevallen tot eene afdoende beslissing te leiden. Tot mijn leedwezen moest ik dit onderzoek afbreken, eer ik den tijd gevonden had, de overgeblevene vraagpunten volgens andere methoden en met andere hulpmiddelen, op te lossen.

STELLINGEN.



I.

De meerdere warmte-ontwikkeling aan de positieve poolplaat in een ontledingstoestel, wanneer zij beide uit platina bestaan, is geene specifieke eigenschap der positieve electriciteit.

II.

De centrale deelen der aarde hebben eene veel hogere temperatuur dan hare korst.

III.

Melk is een volkomen voedsel.

IV.

In het algemeen kan geen arbeidsvermogen verloren gaan of gewonnen worden; maar wel met betrekking tot onze planeet.

V.

Kracht zonder stof kan niet bestaan.

VI.

Het gegons der klokken moet aan de dikte toegeschreven worden.

VII.

Bij onderzeesche telegraaf-draden ontstaat laterale inductie.

VIII.

Even als men twee soorten van zuurstof onder-

scheidt, kan men ook twee soorten van waterstof aannemen.

IX.

Ten onregte wordt tegenwoordig door sommigen beweerd, dat de Mathesis bij het middelbaar onderwijs kan gemist worden.

X.

Het grooter worden der Astronomische instrumenten gaat niet altijd gepaard met grootere naauwkeurigheid.

XI.

De oorzaak dat de koekoek hare eigene eijeren niet uitbreit, moet in het voedsel gezocht worden.

XII.

De Scheikunde is eene noodzakelijke bondgenoot der Natuurkunde.

XIII.

Een volkomen vacuum kan niet verwezenlijkt worden.

XIV.

Voor Astronomen is het gehoor een onmisbaar zintuig.

